

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica

Poliana Santos Souza

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE NO
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS (ALCRN E TIALN)
EM DESLIZAMENTO CONTRA AÇO AISI 4340**

Belo Horizonte
2020

Poliana Santos Souza

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE NO
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS (ALCRN E TIALN)
EM DESLIZAMENTO CONTRA AÇO AISI 4340.**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Orientador: Marcelo Araújo Câmara

Belo Horizonte
2020

S729a	<p>Souza, Poliana Santos. Análise da influência da energia de superfície no comportamento tribológico de revestimentos (AlCrN e TiAlN) em deslizamento contra aço AISI 4340 [recurso eletrônico] / Poliana Santos Souza. - 2020. 1 recurso online (117 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Marcelo Araújo Câmara.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 112-116.</p> <p>Bibliografia: f. 106-111. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Desgaste mecânico - Teses. 3. Energia de superfície - Teses. I. Câmara, Marcelo Araújo. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p>
	CDU: 621(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: ppgmecc@dem.ec.ufmg.br

**"ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE NO
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS (ALCRN
E TIALN) EM DESLIZAMENTO CONTRA AÇO AISI 4340"**

POLLANA SANTOS SOUZA

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutora em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tese aprovada no dia 17 de abril de 2020.

Por:




Prof. Marcelo Araújo Câmara

Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Geraldo Lúcio de Faria

Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP




Prof. Pedro Paiva Brito

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais/PUC-MINAS



Prof. Witor Wolf

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG



Prof. Frederico de Castro Magalhães

Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Dedico este trabalho as mulheres negras periféricas que não possuem oportunidades igualitárias para completar seus estudos. A educação é o único caminho que possibilita escolhas para um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e coragem que vem me abençoando a cada dia. Obrigada pelos dias bons, pelas pessoas que cercam minha caminhada e também pelos dias difíceis.

Agradeço à minha família pelo cuidado, respeito e amor que sempre demonstram a mim. Agradeço ao meu esposo Adriano por ter me incentivar e dividir comigo as alegrias e angústias ao longo deste trabalho.

Agradeço ao professor Marcelo Araújo Câmara pela acolhida como meu orientador, pelo incentivo no desenvolvimento do trabalho, pelas conversas amigáveis e por demonstrar uma confiança que superavam as minhas próprias expectativas.

Agradeço ao professor Alexandre Mendes Abrão por ter me possibilitado a oportunidade de participar do programa Bragecrim com intercâmbio em Hannover na Alemanha. As experiências acadêmicas, culturais e principalmente pessoais foram transformadoras na minha vida. Obrigada por compartilhar seu conhecimento.

Agradeço ao professor Paulo Sérgio Martins pelo incentivo ao longo do trabalho, pelos aconselhamentos e toda ajuda com os fornecedores de materiais.

Agradeço ao professor Rodrigo Lambert Oréfice e principalmente a Monique Cotrim do laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósito da UFMG por terem contribuído decisivamente com os ensaios de ângulo de contato.

Agradeço aos meus colegas Anderson, Augusto, Natália, Vinícius, Bruna, Sinval, Walter, Diogo, Bárbara, Michele, Bruno e Carlos do laboratório de Usinagem da UFMG por compartilhar trabalhos, dúvidas, viagens, conversas, almoços, casamentos, aniversários, congressos, insatisfações e alegrias.

Agradeço a Marina por sempre estar disponível para ajudar, por ser tão gentil e ter alegrado minha vida em diversos momentos.

O meu desenvolvimento acadêmico, que também se mescla com o pessoal, está diretamente relacionado a existência de instituições de fomento e incentivo a pesquisa. Por isso eu agradeço ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – código de financiamento 001.

Obrigada a todos que direta ou indiretamente contribuíram na minha caminhada.

Meus sinceros agradecimentos.

“Senhor, eu não sou digno de que entreis em minha morada, mas dissei uma só palavra e serei salvo.”

(Adaptado de Mateus 8:8 in Bíblia Sagrada)

Resumo

O desempenho das ferramentas de corte tradicionais é afetado drasticamente pela presença de revestimentos duros, que promovem uma vida mais longa da ferramenta, maior produtividade e qualidade superior aos componentes usinados. No entanto, as propriedades convencionais (como dureza, resistência à fratura, módulo de elasticidade, etc.) usadas para selecionar o material mais apropriado à ferramenta em sua aplicação, não são capazes de prever completamente seu comportamento em operação. A energia de superfície (γ) dos sólidos é uma propriedade de superfície do material que pode afetar as interações de contato no atrito, como adsorção, molhabilidade e adesão. No entanto, uma das razões para a γ ser frequentemente negligenciada em estudos tribológicos e modelos de projeto de engenharia é a falta de entendimento sobre sua correlação com as outras propriedades, principalmente em sistemas sem lubrificante. Portanto, este trabalho investigou a aplicabilidade da energia de superfície como uma propriedade que pode ser associada ao desempenho tribológico de materiais revestidos com AlCrN e TiAlN. Os revestimentos de AlCrN e TiAlN foram depositados no aço AISI M2, por deposição física a vapor (PVD), pelo processo magnetron sputtering. Os revestimentos foram caracterizados, em detalhes, por espessura e topografia (MEV); composição elementar (EDS); estrutura (DRX); dureza, módulo de elasticidade e rugosidade (AFM); molhabilidade e energia de superfície (goniômetro) e adesão ao substrato (*Scratch test* e Indentador *Rockwell*). Para a avaliação tribológica foram realizados ensaios de deslizamento do tipo Pino-sobre-disco (tribômetro) contra o aço AISI 4340. O revestimento AlCrN apresentou menor coeficiente de atrito que o revestimento TiAlN sob condições de deslizamento distintas (leves e severas) e seu contato em deslizamento com o aço AISI 4340 provocou uma menor taxa de desgaste. A análise visual do desgaste no par TiAlN vs. AISI 4340 indicou maior influência da adesão no contato (material transferido). As propriedades e características avaliadas dos revestimentos não demonstraram diferenças significativas, que justificassem o comportamento tribológico. No entanto, a comparação entre a interação das componentes polar e dispersiva da energia de superfície (Polar-Polar; Dispersiva-Dispersiva e Dispersiva-Polar) e o comportamento do desgaste indicou que a maior proporção de interação do tipo Dispersiva-Dispersiva, entre os pares de materiais, pode ter favorecido a ocorrência do desgaste adesivo. Sendo, portanto, a energia de superfície uma propriedade com potencial para contribuir na avaliação e seleção de materiais em aplicações tribológicas.

Palavras-chave: AlCrN, TiAlN, Energia de superfície, Desgaste.

Abstract

The performance of metal cutting tools is drastically affected by the presence of hard coatings, which promote longer tool lives, higher productivity and superior quality to the machined components. Nevertheless, the conventional properties (such as hardness, fracture toughness, modulus of elasticity, etc.) used to select the most appropriate tool material for a given operation are not capable to fully predict the behavior of the tool during the operation, therefore, this work investigates the applicability of the surface energy as a property which can be associated with the performance of AlCrN and TiAlN coated materials. Surface energy (γ) of solids is a characteristic factor which affects the contact interactions in sliding, i.e. adsorption, wetting and adhesion. However, one of the reasons for γ to be often neglected in tribological studies and engineering design models is the lack of understanding about the correlation between them, mainly for typical engineering materials in friction without lubricant. In this study, AlCrN and TiAlN coatings were deposited on AISI M2 by physical vapor deposition (PVD) by magnetron sputtering process. Coatings were characterized in detail by thickness and topography (SEM); elemental composition (EDS); structure (XDR); hardness, modulus of elasticity and roughness (AFM); wettability and surface energy (goniometer); and adhesion to the substrate (*Scratch test* and *Rockwell test*). For the tribological evaluation were performed sliding tests of the type Pin-on-disk (tribometer) against AISI 4340 steel. The AlCrN coating showed a lower friction coefficient than the TiAlN coating under different sliding conditions (light and severe) and its sliding contact with AISI 4340 steel caused a lower wear rate. The wear analysis in the TiAlN vs. AISI 4340 pair showed a marked influence of adhesion in contact (transferred material). The evaluated properties and characteristics of the coatings did not show significant differences that would justify the tribological behavior. However, the comparison between surface energy interaction (Polar-Polar; Dispersive-Dispersive and Dispersive-Polar) and wear indicated that the larger proportion of Dispersive-Dispersive interaction may have favored adhesive wear. The surface energy can contribute to evaluating and selecting materials for tribological applications.

Keywords: AlCrN, TiAlN, Surface energy, wear.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1- Uma gota de água sob a ação da gravidade presa a um fio devido à tensão superficial.	22
Figura 2.2 - Forças de coesão no interior e superfície de um líquido.....	23
Figura 2.3 - Dispositivo montado com arame coberto com uma película líquida de sabão, que após ação de uma força F sobre o fio aumenta a área da película.	23
Figura 2.4 – (a) Clivagem (repartição) de um cristal. (b) Método de aplicação de força para medida de energia de superfície. Máquina de teste de tração Instron.	24
Figura 2.5 - Ângulo de contato em equilíbrio pelas energias de superfície em uma gota líquida em uma superfície sólida.	26
Figura 2.6 - Modelo de interação baseado nas forças de superfície polar e dispersiva.....	28
Figura 2.7 - Aplicação do método de OWENS-WENDT para determinação das componentes da energia de superfície.	29
Figura 2.8 - Formação de camada oxidada e camada adsorvida na superfície de um metal. ...	30
Figura 2.9 - Ângulos de contato em superfícies sólidas. (a) Modelo de Young; (b) Modelo de Cassie-Baxter (heterogêneo) e (c) Modelo de Wenzel (homogêneo). θ =ângulo de contato; θ_{CB} *= ângulo de contato pelo modelo de Wenzel; θ_{W} *= ângulo de contato pelo modelo de Cassie-Baxter.....	31
Figura 2.10 - Gotas de diiodometano e glicerina sobre a superfície de alumínio com diferentes tratamentos, sendo: (a) e (e) LSP (laser shock processing); (b) e (f) ataque químico com 0,6 M de HCl; (c) e (g) abrasão com área (#1000); (d) e (h) ataque químico com 0,5 M de HCl.....	31
Figura 2.11 - Ângulo de contato medido com gotas de água sobre superfícies revestidas.	35
Figura 2.12 - Mudança morfológica do filme de TiN revestido sobre silício com diferentes espessuras: 0,47; 0,87; 1,30 e 1,72 μm , respectivamente.	35
Figura 2.13 - Resultado dos ensaios de ângulo de contato, energia de superfície e tensão residual (mudança de comportamento brusca com a mudança para a espessura para 1,72 μm).	36
Figura 2.14- Componentes da energia de superfície em função quantidade de nitrogênio no filme de ta-C:N.	37
Figura 2.15 - Esquema representando a adesão entre asperezas e posterior perda de material.	43
Figura 2.16 - Tensões locais ocasionando deslocamento do filme.....	45
Figura 2.17 - Ilustração do comportamento de uma partícula de desgaste sobre contato (a) e após o contato (b).	46
Figura 2.18 - Relação entre energia de adesão e energia de superfície.	48
Figura 2.19 – Resultados das medidas de energia de superfície.	50
Figura 2.20 - (B1) UHMWPE e (B2) PFPE revestido em Si_3N_4 depois do deslizamento; (C1) UHMWPE e (C2) Si_3N_4 não revestido depois do deslizamento apresentando marcas de adesão em sua superfície.	51
Figura 2.21 - Distinção das regiões e propriedades em uma superfície revestida.....	53
Figura 2.22 – Representação esquemática da deposição do tipo (a) PVD e (b) CVD.	54

Figura 2.23 - Variação da microdureza dos filmes de $(Ti_{1-x}Al_x)N$ em função da fração molar de Al.	56
Figura 2.24 - Medidas de nanodureza (H) vs. Profundidade de indentação (hc) do revestimento de HA depositado por Rf magnetron sputtering em diferentes substratos: a)VT1-0 titânio; b) AZ 31 liga de magnésio e c) aço austenítico (12Kh18N10T).	58
Figura 2.25 - Dependência da temperatura na condutividade térmica de revestimentos ternários nitretados.	59
Figura 3.1 - Fluxograma do plano de trabalho.	61
Figura 3.2 - Corpos de prova para ensaios de caracterização dos revestimentos.	62
Figura 3.3 – (a) Equipamento de riscamento, (b) Estrutura do equipamento e (c) Detalhe da indentação.	65
Figura 3.4 – Representação esquemática da indentação rockwell.	66
Figura 3.5 - Padrões de avaliação do ensaio de indentação de acordo com a norma VDI 3198.	66
Figura 3.6 - Imagem das gotas de água e glicerol para as medidas do ângulo de contato sobre a superfície do revestimentos de AlCrN.	68
Figura 3.7 - Montagem do ensaio de Pino-Sobre-Disco e detalhamento dos materiais e condições de ensaio.	69
Figura 4.1 - Imagem de MEV do plano de vista da superfície dos revestimentos (a) AlCrN e (b) TiAlN.	73
Figura 4.2 - Imagem de perfilometria 3D e topografia por AFM da superfície dos revestimentos.	73
Figura 4.3 - Imagem de MEV da seção transversal e composição elementar por EDS dos revestimentos de (a) AlCrN e (b) TiAlN.	75
Figura 4.4 - (a) Comparação entre os difratogramas de raio-x do substrato em aço AISI M2 e dos revestimentos AlCrN e TiAlN. (b) Identificação dos picos cristalinos referentes aos revestimentos.	77
Figura 4.5 - Ensaio de risco para superfície revestida com a)AlCrN e b)TiAlN. Carga progressiva variando de 0-50 N em um comprimento de 4,0 mm.	78
Figura 4.6 - Riscos sobre a superfície do revestimento de AlCrN. a) Início e b) Final do carregamento.	79
Figura 4.7 - Ampliação da região final ao risco e perfilometria da região. a) AlCrN e b) TiAlN.	80
Figura 4.8 - Imagens da indentação e mapeamento da composição química dos elementos ferro, cromo e alumínio, referente a indentação de 60 Kgf sobre os revestimentos de a) AlCrN e b) TiAlN.	81
Figura 4.9 - Imagens da indentação e mapeamento da composição química dos elementos ferro, cromo e alumínio, referente a indentação de 100 Kgf sobre os revestimentos de a) AlCrN e b) TiAlN.	82
Figura 4.10 – Tratamento das imagens realizado no software Imagetool® para identificação percentual das áreas deslocadas após ensaio de indentação (áreas escuras = substrato e áreas claras = revestimento).	83

Figura 4.11 - Perfilometrias tridimensionais das indentações de 100 Kgf sobre os revestimentos de a)AlCrN e b)TiAlN. Medida de profundidade máxima da indentação de 83,5 µm e 63,1 µm, respectivamente.	84
Figura 4.12 - Curvas de indentação dos revestimentos de (a) AlCrN e (b) TiAlN, medidas de dureza.....	85
Figura 4.13 - Medidas de ângulo de contato utilizando água e glicerol como líquidos de referência.	87
Figura 4.14 - Correlação linear pelo método de OWRK para estimativa das componentes da energia de superfície dos materiais. Valores médios dos ângulos de contatos foram utilizados.	89
Figura 4.15 - Componentes da energia de superfície dos materiais.	89
Figura 4.16 - Comportamento do atrito dos pares tribológicos nas condições (a) 1(5 N; 1,0 m/s) e (b) 2 (20 N; 0,12 m/s).	92
Figura 4.17 - Comportamento do atrito dos pares tribológicos no período <i>running-in</i> nas condições (a) 1(5 N; 1,0 m/s) e (b) 2 (20 N; 0,12 m/s).	93
Figura 4.18 - Perfil da trilha de desgaste sobre o aço AISI 4340 depois do contato com os pinos revestidos com AlCrN e TiAlN nas condições (a) 1 (5 N; 1.0 m/s; 3600 m) e (b) 2 (20 N; 0.12 m/s; 188 m).....	96
Figura 4.19 - Imagens de MEV da superfície interna da trilha desgastada do aço AISI 4340 após ensaio de deslizamento contra (a) AlCrN e (b) TiAlN na condição 1.	97
Figura 4.20 - Imagens de MEV da superfície interna da trilha desgastada do aço AISI 4340 após ensaio de deslizamento contra (a) AlCrN e (b) TiAlN na condição 2.	97
Figura 4.21 - Gráficos de espectros de EDS sobre a superfície do aço AISI 4340 (deslizamento contra AlCrN, condição 1). Comparação entre as regiões de coloração escuras e claras internas na superfície da Figura 4.20 (a).	98
Figura 4.22 - Imagens de MEV e perfilometria 3D da superfície do pino revestido com (a) AlCrN e (b) TiAlN após ensaio de deslizamento na condição 1.....	99
Figura 4.23 - Imagens de MEV e perfilometria 3D da superfície do pino revestido com (a) AlCrN e (b) TiAlN após ensaio de deslizamento na condição 2.....	100
Figura 4.24 – Radar de comparação entre as porcentagens de interação entre as componentes polares e dispersivas da energia de superfície.	102
Figura 4.25 – Comparação entre os sistemas tribológicos AlCrN vs AISI 4340 e TiAlN vs AISI 4340: (a) Condição 1 e (b) Condição 2.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Energia de superfície de líquidos de referência.	28
Tabela 2.2 - Métodos para estimar energia de superfície por ângulo de contato.	32
Tabela 3.1 – Composição química do aço AISI 4340.	63
Tabela 3.2 – Parâmetros dos ensaios de pino-sobre-disco em diversos revestimentos.	70
Tabela 4.1 - Valores de rugosidade e espessura dos revestimentos.	74
Tabela 4.2 - Propriedades dos revestimentos.	85
Tabela 4.3 – Valores de dureza e módulo de elasticidade de revestimentos investigados em diferentes estudos.	86
Tabela 4.4 - Valores do ângulo de contato e das componentes da energia de superfície.	90
Tabela 4.5 - Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos pares tribológicos.	94
Tabela 4.6 – Proporção entre as componentes polar (γ_{sp}) e dispersiva (γ_{sd}) da energia de superfície.	101
Tabela 0.1 - Valores dos ângulos de contatos medidos com água (θ_w) e glicerol (θ_G). Avaliação dos valores pelo critério estatístico de Chauvenet. Indicação em vermelho é referente aos valores excluídos da média.	112
Tabela 0.2 - Aplicação do método OWRK para determinação das coordenadas x e y, referentes a curva para obtenção das componentes dispersiva (γ_{Sd}) e polar (γ_{Sp}) da energia de superfície.	114

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
aC:H	Filme de carbono amorfo hidrogenado
AFM	Microscópio de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AlCrN	Alcrona
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ccc	Cúbico de corpo centrado
CNx	Filme de nitreto de carbono
CrN	Nitreto de cromo
CVD	Deposição química de vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DIN	Instituto Alemão para Normatização
DLC	Filme de carbono (<i>Diamond-like Carbon</i>)
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EOS	Equação do estado de tensão interfacial
ES	Equação de Estado
F-DLC	<i>Diamond like-carbon</i> dopado com fluor
HF	Padrão de falha na adesividade
HM	Método da média harmônica
HSS	Aço Rápido (<i>High Speed Steel</i>)
HV	Dureza Vickers
JKR	Johnson-Kendall-Roberts
L	Líquido
LSP	<i>Laser Shock Processing</i>
LW / AB	Método Lifshitz-van der Waals / ácido-base
M2	Classe de aço rápido
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Borracha de Nitrilo Butadieno
N-DLC	<i>Diamond like-carbon</i> dopado com nitrogênio
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

P doped DLC	<i>Diamond like-carbon</i> dopado com fósforo
PFPE	<i>Perfluoropolyether</i>
PSD	Pino-Sobre-Disco
PTFE	Politetrafluoretileno
PVD	Deposição Física de Vapor (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
RMS	<i>Root Mean Square</i>
S	Sólido
Ta-C	Filme de carbono tetragonal amorfo
Ta-C:N	Filme de carbono tetragonal dopado com nitrogênio
TiAlN	Tinal
TiC	Carboneto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
V	Vapor
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WC/Co	Metal duro - Carbetto de tungstênio-cobalto
WC-6Co	Metal duro- Carbetto de tungstênio-cobalto
W-DLC	<i>Diamond like-carbon</i> dopado com tungstênio
ZI	Método de Zisman
α -Fe	Ferrita

LISTA DE COMPOSTOS QUÍMICOS

O	Oxigênio
N	Nitrogênio
Ag	Prata
Pt	Platina
Cu	Cobre
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
LiF	Fluoreto de lítio
MgO	Óxido de Magnésio
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
BaF ₂	Fluoreto de bário
CaCO ₃	Carboneto de cálcio
Zn	Zinco
Si	Silício
Cr	Cromo
Cr ₂ N	Nitreto dicrômico
Ni	Nitrogênio
N	Nitrogênio
P	Fósforo
Ti ₂ O	Dióxido de titânio
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiC	Carboneto de silício
Ti	Titânio
Ti6Al4V	Liga de titânio vanádio
TiCN	Carbonitreto de titânio
ZrC	Carbeto de Zircônio
W	Tungstênio
WO ₃	Trióxido de wolframio

NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS

$F_{abrasão}$	Força de deformação	N
$F_{adesão}$	Força de adesão	N
σ_{max}	Pressão de contato de Hertzian	GPa
F_{atrito}	Força de atrito ou tangencial	N
e_a	Energia adesiva	J
e_e	Energia elástica de deformação	J
γ_1	Energia de superfície do material 1	mJ/ m ²
γ_{12}	Energia de superfície da interface entre 1 e 2	mJ/ m ²
γ_2	Energia de superfície do material 2	mJ/ m ²
γ_L	Energia de superfície do líquido	mJ/ m ²
γ_L^d	Componente dispersiva da energia de superfície do líquido	mJ/ m ²
γ_L^p	Componente polar da energia de superfície do líquido	mJ/ m ²
γ_S	Energia de superfície do sólido	mJ/ m ²
γ_{SL}	Energia de superfície da interface sólido-líquido	mJ/ m ²
γ^d	Componente dispersiva da energia de superfície	mJ/ m ²
γ^p	Componente polar da energia de superfície	mJ/ m ²
γ_s^d	Componente dispersiva da energia de superfície do sólido	mJ/ m ²
γ_s^p	Componente polar da energia de superfície do sólido	mJ/ m ²
γ^{total}	Energia de superfície total	mJ/ m ²
θ_{CB}^*	Ângulo de contato pelo modelo de Wenzel	°
θ_W^*	Ângulo de contato pelo modelo de Cassie-Baxter.	°
a	Raio do círculo de contato	m
A_f	Área final	m ²
A_i	Área inicial	m ²
dx	Variação de comprimento	m
E	Módulo de elasticidade	GPa
E^*	Módulo de elasticidade reduzido	GPa
F	Força tangencial	N

H	Dureza	GPa
h_c	Profundidade de indentação	nm
k	Coefficiente de desgaste específico	mm ³ /Nm
L	Largura	m
P	Força normal	N
r	Raio da esfera	mm
R_a	Desvio aritmético médio	μm
V	Velocidade de deslizamento	m/s
w	Profundidade	m
W_a	Trabalho ou energia de adesão	J
δ	Varição	m
θ	Ângulo de contato	°
μ	Coefficiente de atrito	-
ϕ	Parâmetro de interação Good-Girafalco	-
γ	Energia de superfície	mJ/ m ²

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo	20
1.2 Objetivos específicos	20
1.3 Justificativa	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Energia de superfície	22
2.1.1 Aplicações da energia de superfície	34
2.3 Tribologia.....	41
2.3.1 Mecanismos de desgaste no contato entre superfícies	41
2.3.2 Energia de superfície e comportamento tribológico.....	46
2.4 Revestimentos tribológicos.....	51
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	61
3.1 Aquisição e preparação do material.....	61
3.2 Caracterização dos revestimentos	63
3.2.1 Análises visuais por MEV e composição química por EDS	63
3.2.2 Topografia e rugosidade.....	63
3.2.3 Fases cristalinas por DRX	64
3.2.4 Adesão ao substrato por ensaio de riscamento	64
3.2.5 Adesão por ensaio de indentação	65
3.2.6 Dureza e módulo de elasticidade.....	67
3.2.7 Ângulo de Contato (molhabilidade).....	67
3.2.8 Energia de superfície.....	68
3.3 Desgaste por atrito	69
3.3.1 Caracterização do desgaste.....	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 Caracterização dos revestimentos	72
4.1.1 Análises visuais de topografia, espessura e composição química	72
4.1.2 Identificação estrutural dos revestimentos por DRX.....	76
4.1.3 Avaliação adesiva – Ensaio de Riscamento	78
4.1.4 Avaliação adesiva - indentação rockwell	81
4.1.5 Dureza e módulo de elasticidade.....	84

4.1.6	Ângulo de contato (molhabilidade).....	86
4.1.7	Energia de superfície.....	88
4.2	Análise do comportamento tribológico dos pares em deslizamento.....	92
4.2.1	Análise do coeficiente de atrito dos pares tribológicos.....	92
4.2.2	Análise das pistas de desgaste.....	95
4.2.3	Análise dos pinos.....	98
4.3	Energia de superfície e comportamento tribológico.....	100
5.	CONCLUSÕES.....	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
	ANEXO 1 - Ângulo de contato	112
	ANEXO 2 - Energia de superfície	114
	TRABALHOS PUBLICADOS.....	117

1. INTRODUÇÃO

Para melhorar o desempenho e a resistência ao desgaste em materiais metálicos, são aplicados revestimentos que aumentam a vida do componente, principalmente para uso como ferramentas de corte e dispositivos de máquinas. Muitas propriedades e características (como dureza, tenacidade, composição, rugosidade, adesão etc.) são amplamente investigadas para a seleção de revestimentos mais eficientes. No entanto, devido à natureza complexa das condições de trabalho (gradiente de alta temperatura, tensões de compressão e cisalhamento e taxa de deformação), as propriedades e características não são integralmente capazes de prever o comportamento dos materiais em operação.

Segundo a definição de E. Rabinowicz, o desgaste pode ser determinado como a remoção de material de uma superfície sólida como o resultado de uma ação mecânica, sendo este conceito totalmente aceito pela comunidade acadêmica. Entretanto, as interações da superfície, no estado de desgaste moderado, são decisivas para o desempenho dos mecanismos de desgaste. Elas podem levar, principalmente, à deformação (abrasão) e/ou transferência de material (adesão). E, por isso, o uso de lubrificantes, a deposição de filmes tribológicos e os tratamentos superficiais têm sido empregados para minimizar a interação no contato por atrito.

A superfície é a região de primeiro contato e reação com o mundo externo de um material. As tentativas de correlacionar a propriedade de energia de superfície com modificações de parâmetros do processo de deposição de revestimentos (rugosidade, espessura, composição química etc.) não afetam isoladamente a energia de superfície. As alterações provocam um efeito em cadeia que camufla ou interfere na real influência desta propriedade. Além disso, a impossibilidade, até o momento, de se obter medidas diretas das componentes da energia de superfície de materiais sólidos desvia o protagonismo e aumenta as incertezas dos resultados.

A energia de superfície pode ser definida como o trabalho necessário para romper as ligações interatômicas e criar uma área unitária da superfície mais recentemente formada. Está diretamente relacionada ao estado de equilíbrio das ligações mantidas entre os átomos na superfície. As propriedades de um material (dureza, resistência mecânica, condutividade, molhabilidade, energia superficial, etc.) estão interconectadas devido ao rearranjo e à interação dos átomos da sua constituição. Se um material é formado por fortes ligações atômicas, suas propriedades estarão associadas a essa característica. Este fato também impõe

restrições que tornam impossível, por exemplo, encontrar um metal macio com alto ponto de fusão e, da mesma maneira, um metal duro com baixa energia de superfície.

As características da superfície, como seu estado energético, também podem influenciar seu comportamento ao desgaste. Estudos envolvendo a propriedade de energia de superfície em revestimentos tribológicos concentram-se principalmente na interação sólido-líquido (lubrificante), na correlação com parâmetros de deposição, em tratamentos de superfície, na adesão entre revestimento e substrato, dentre outros. No entanto, quando se trata de relacionar propriedades fundamentais e interações de desgaste com a superfície, há muitas negligências e suposições, principalmente em condições sem lubrificação, pois o conhecimento e a interligação entre as propriedades de superfície são pouco explorados.

A energia de superfície, particularmente na condição lubrificada, correlaciona-se bem com o contato por atrito. No entanto, sua influência, especificamente na condição não lubrificada, ainda não foi amplamente investigada. Por isso, este trabalho compara o comportamento tribológico dos dois revestimentos comerciais (TiAlN e AlCrN), depositados no substrato de aço AISI M2, ao deslizar contra o aço AISI 4340, e avalia a influência das componentes da energia de superfície dos pares de materiais na resistência ao desgaste.

1.1 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar se a propriedade de energia de superfície dos revestimentos de AlCrN e TiAlN (depositados por PVD sobre substrato em aço HSS AISI M2) demonstravam correlação com o comportamento tribológico dos revestimentos em deslizamento contra aço AISI 4340 e, assim, avaliar a influência da energia de superfície nos mecanismos de desgaste.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os revestimentos quanto à composição elementar, morfologia, espessura, rugosidade, dureza, módulo de elasticidade, molhabilidade e energia de superfície;
- Determinar as taxas de desgaste e coeficiente de atrito em ensaios em pino-sobre-disco dos revestimentos contra disco de aço AISI 4340;
- Avaliar os mecanismos de desgaste por meio de análises das superfícies após ensaios;

- Correlacionar a propriedade de energia de superfície com os resultados do comportamento tribológico;
- Avaliar a relevância da propriedade de energia de superfície nas análises tribológicas.

1.3 Justificativa

No caso particular de operações de corte de metal, o uso de ferramentas revestidas aumentou, nas últimas décadas, para abranger uma ampla gama de materiais de trabalho (ligas ferrosas, não ferrosas e resistentes ao calor, bem como compósitos poliméricos e de matriz metálica), operações de usinagem (corte contínuo / intermitente e desbaste / acabamento) e materiais de ferramentas (especialmente aço de alta velocidade e carboneto de tungstênio). O escopo mais amplo de aplicação de ferramentas revestidas deve-se ao crescente número de técnicas disponíveis para deposição, embora as deposições química e física de vapor sejam, sem dúvida, as mais relevantes. Muitas propriedades e características foram amplamente investigadas para a seleção de revestimentos mais resistentes ao desgaste. Estudos envolvendo as propriedades da superfície, como energia superficial (γ) e molhabilidade, têm potencial para contribuir no desenvolvimento de revestimentos mais resistentes ao desgaste. No entanto, o entendimento da relação entre estes ainda não é bem entendida, sendo esta a principal justificativa para a realização deste trabalho, de modo que a pesquisa bibliográfica e a análise dos testes práticos possam contribuir com o tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia de superfície

A energia de superfície (γ) pode ser definida como o trabalho necessário para romper as ligações interatômicas e criar uma nova área unitária de superfície no material (JOHNSON *et al.*, 1971). Está diretamente relacionada ao estado de equilíbrio das ligações mantidas entre os átomos na superfície (SCHUSTER *et al.*, 2015), podendo ser também definida termodinamicamente pelo estado de equilíbrio dos átomos na camada superficial dos materiais, sendo a variação termodinâmica característica para cada substância. Assim, ela reflete o estado específico de desequilíbrio nas interações intermoleculares presentes na interface entre dois meios (RUDAWSKA & JACNIACKA, 2009).

A definição de energia de superfície tem seu conceito melhor entendido para materiais no estado líquido, sendo conhecida como tensão superficial. Quando um líquido é colocado em contato com uma superfície sólida, a superfície do líquido comporta-se como uma membrana elástica. Se uma molécula do líquido tenta se desprender, as ligações com as moléculas vizinhas são alongadas, surgindo uma força restauradora que tenta colocar a molécula na sua posição de origem. Um exemplo ilustrativo do fenômeno ocorre quando a ação da tensão superficial preserva uma gota de água “pendurada” sob um fio, impedindo-a de cair pela ação da gravidade, Figura 2.1.

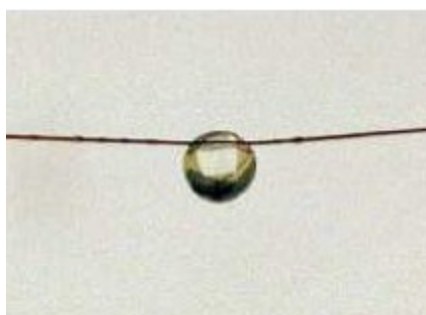


Figura 2.1- Uma gota de água sob a ação da gravidade presa a um fio devido à tensão superficial.

Fonte: Adamian & Almendra (2002).

As moléculas que compõem uma substância no estado líquido possuem diferentes estados energéticos, dependendo da posição em que elas estão. As moléculas do interior são mais estáveis, pelo fato de estarem completamente circundadas por moléculas vizinhas e

fazerem ligações com estas. No caso das moléculas da superfície, existe uma limitação física de ligações que podem ser realizadas, fato que desfavorece o equilíbrio energético, Figura 2.2. Para se deslocar uma molécula do interior para a superfície do líquido, devido às diferenças energéticas, é exigido um determinado trabalho ou energia, denominado tensão superficial, ou energia de superfície (ADAMSON, 1997). Assim, para líquidos, o dimensionamento da energia de superfície pode ser considerado como sua tensão superficial ou a força que atua contrariamente ao aumento de sua área (CASTELLAN, 1976).

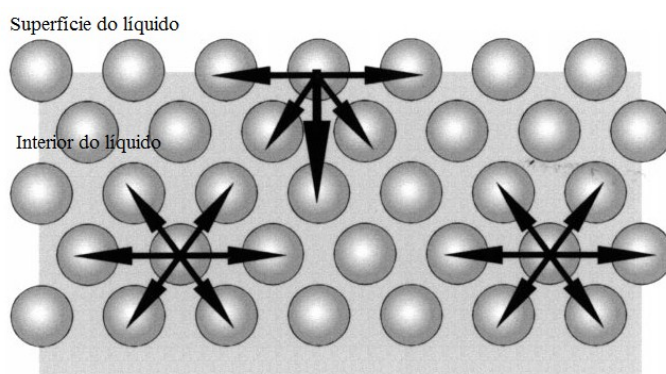


Figura 2.2 - Forças de coesão no interior e superfície de um líquido.

Fonte – Adaptada de Lugscheider et al. (1999).

Uma tentativa de representar a ação física da energia de superfície no sistema foi proposta com o uso de um dispositivo representado na Figura 2.3. Foi construído um cercado de arame, com uma de suas arestas móvel, sendo a área inicial (A_i) coberta por uma película de sabão. Ao se exercer uma força (F) sobre o arame para a direita, uma distância (dx) é deslocada e acompanhada por um aumento de área da película de sabão (A_f). A energia gasta para a criação da nova superfície é equivalente ao trabalho de deslocamento do arame. Assim, a energia de superfície (γ) é definida como o aumento da energia livre no sistema por unidade de área.

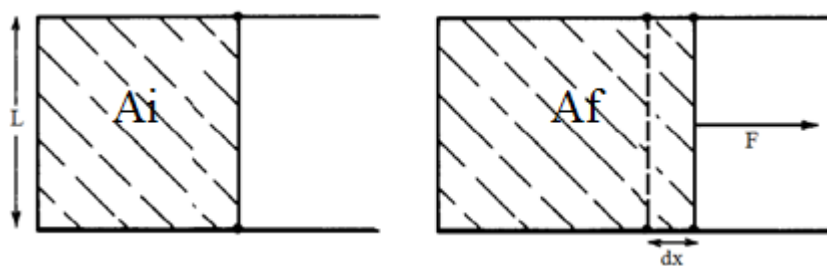


Figura 2.3 - Dispositivo montado com arame coberto com uma película líquida de sabão, que após ação de uma força F sobre o fio aumenta a área da película.

Fonte – Adaptada de Ragone (1995).

Quando materiais sólidos são envolvidos, a energia de superfície não é simples de ser definida ou exemplificada, uma vez que a mobilidade da superfície sólida é limitada, sendo dependente dos planos cristalográficos e acompanhada de deformações na estrutura, com conseqüentes mudanças de características do material (RAGONE, 1995). Gilman (1960) propôs um dispositivo para medir a energia de superfície em cristais pelo método de clivagem, sendo utilizados, em seus experimentos, os cristais de LiF, MgO, CaF₂, BaF₂, CaCO₃, Zn e Si. Uma vista esquemática do arranjo experimental é mostrada na Figura 2.4 (a). Os espécimes tinham a forma de blocos retangulares que foram parcialmente bisetados por rachaduras e anexados a um pequeno garfo, onde as forças F foram aplicadas separando lentamente as fendas, Figura 2.4 (b). O comprimento L de cada braço da alavanca torna-se a distância entre a ponta da trinca e o ponto de articulação, auxiliando na demarcação da nova área formada após teste.

Uma máquina de tração (marca Instron) foi utilizada para registrar as forças aplicadas às amostras a uma taxa de cerca de 8 g/s, Figura 2.4 (b). Quando as trincas começavam a aumentar em comprimento, as forças aplicadas diminuía rapidamente devido ao aumento das deflexões das extremidades dos cristais. As dimensões dos cristais, após fratura, eram medidas por meio de um micrômetro padrão, e os comprimentos das fissuras eram medidos em microscópio imediatamente antes e depois de cada teste. A ação de interromper e, na seqüência, iniciar a abertura de uma fissura era identificada na superfície dos materiais por pequenos degraus, que sofriam uma mudança descontínua de direção. Essas marcações microscópicas indicavam a movimentação das trincas ao longo do teste; no entanto, a precisão do método de clivagem se mostrou relativamente baixa devido à dispersão experimental.

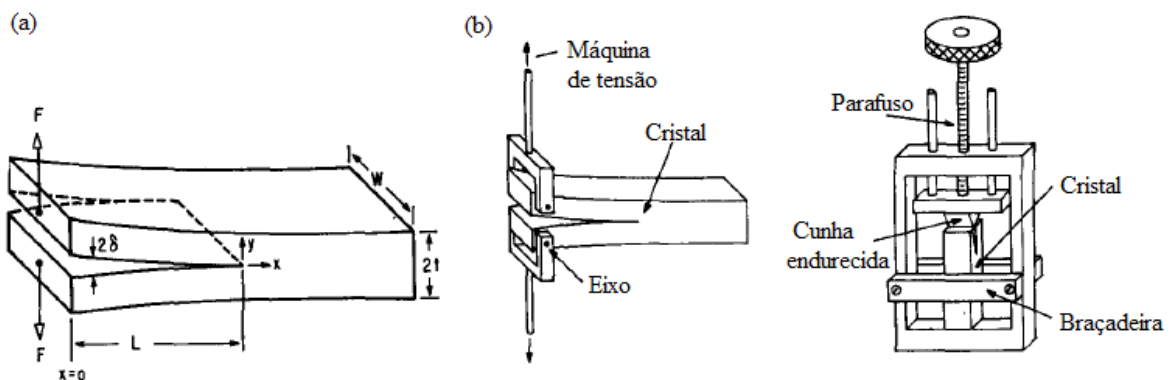


Figura 2.4 – (a) Clivagem (repartição) de um cristal. (b) Método de aplicação de força para medida de energia de superfície. Máquina de teste de tração Instron.

Fonte: Adaptada de Gilman (1960).

A energia de superfície, ou tensão de superfície, de variados elementos metálicos tem sido medida experimentalmente (AQRA & AYYAD, 2011); porém, ainda existem incertezas em suas magnitudes. Grande parte dos dados disponíveis sobre energia de superfície foi obtida a partir de simulações computacionais (GARRUCHET *et al.*, 2005). Entre vários métodos teóricos, os semiempíricos são rotineiramente usados, sendo rápidos e computacionalmente econômicos (LEE *et al.*, 2018). Os métodos semiempíricos (VITOS *et al.*, 1998) são usados para a medição, em fase líquida, de elementos metálicos puros (WOJCIECHOWSKI, 1999) ou ligas binárias (MOSCA & BOZZOLO, 2007), dos quais se mede a tensão superficial das substâncias em estado líquido (temperatura em ponto de fusão), e, com o auxílio de equações teóricas, são realizadas extrapolações dos valores da energia de superfície para a temperatura ambiente, no estado sólido do material.

A natureza sempre busca o menor nível energético, e as manifestações da energia de superfície não fogem desta regra. Os materiais vão buscar, naturalmente, um formato que contenha sempre a menor área superficial, como o esférico (gotas), para reduzir seu nível energético. Em sólidos, o processo de sinterização é um exemplo de redução de energia de superfície, pois o processo utiliza a alta compactação de partículas metálicas para a diminuição da sua energia na superfície (RAGONE, 1995). A superfície líquida, geralmente, possui uma configuração equilibrada com mínima energia, devido à alta mobilidade de suas moléculas (AQRA & AYYAD, 2011). Assim, de modo a buscar simplificar a análise da energia de superfície para sólidos, a interface entre sólido e líquido passa a ser considerada. As tentativas para determinação da energia de superfície em sólidos iniciaram com a equação de Young (Young, 1805), onde é descrito o balanço de energia de uma gota d'água sobre uma superfície sólida, sendo expressa pela equação (1).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad 1$$

Onde θ é o ângulo de contato, γ_L , γ_S e γ_{SL} são as energias de superfície do líquido, do sólido e a energia de interface entre o líquido e o sólido, respectivamente (RAHMAN *et al.*, 2011). A estimativa da energia de superfície do sólido por meio da medição do ângulo de contato (θ) é um método baseado no equilíbrio de forças entre as três fases no contato da gota líquida (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999), Figura 2.5. Quando uma gota líquida é depositada sobre um substrato sólido, três fases são apresentadas: sólida, líquida e vapor. Portanto, existem três tensões de superfície que necessitam ser consideradas.

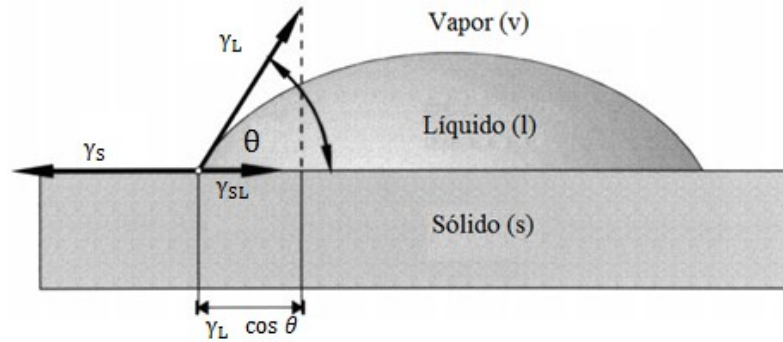


Figura 2.5 - Ângulo de contato em equilíbrio pelas energias de superfície em uma gota líquida em uma superfície sólida.

Fonte: Adaptada de Lugscheider & Bobzin (2003).

A molhabilidade depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema. Em termos práticos, o ângulo de contato θ representa a molhabilidade do líquido no sólido. Por definição, $\theta > 90^\circ$ retrata o não espalhamento do líquido (materiais hidrofóbicos); para $\theta < 90^\circ$, o líquido se espalha espontaneamente (materiais hidrofílicos), e, em $\theta \sim 0^\circ$, ocorre molhamento total (materiais super-hidrofílicos) (LUZ *et al.*, 2008). A distinção entre comportamento hidrofílico e hidrofóbico é muito importante para a compreensão do comportamento da superfície (GOOD, 1992). As propriedades de superfície, como a energia de superfície e molhabilidade, estão diretamente relacionadas ao estado de equilíbrio energético na superfície dos materiais. A observação do comportamento de elementos da natureza tem sido uma origem de inspiração para o controle de mudanças nas características e propriedades superficiais dos materiais. A análise de elementos naturais, como a flor de lótus (LATTHE *et al.*, 2012) ou a pena de um pombo (BORMASHENKO *et al.*, 2007), que manifestam um comportamento de repelência à água (super-hidrofóbico), auxiliou na reprodução das características superficiais em produtos comerciais como vidros autolimpantes e tecidos impermeáveis. Outro exemplo de aplicação prática da molhabilidade de materiais foi à análise das características hidrofóbica e hidrofílica de superfícies com MEMS (micro-electromechanical systems) para viabilizar a lubrificação do material com solução de glicerol (CHOO *et al.*, 2007).

As primeiras teorias que se dedicavam à determinação da energia de superfície do sólido (γ_S) apenas pela equação de Young não conseguiam aplicar seus resultados na prática, tendo em vista que a energia de superfície do líquido (γ_L) e o ângulo de contato eram os únicos fatores conhecidos, sendo necessária a determinação da energia de superfície da

interface (γ_{SL}). Assim, ao longo dos anos, algumas relações foram propostas por pesquisadores, tendo destaque a equação de Good and Girifalco (2) (PACKMAN, 2003).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad 2$$

Onde ϕ é o parâmetro de interação Good-Girafalco. Assim, substituindo-se a equação 2 em 1, temos a eliminação da componente γ_{SL} e formação da equação (3).

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad 3$$

No entanto, outra barreira foi estabelecida com o parâmetro ϕ , que, geralmente, não é conhecido. Um grande esforço intelectual continuou sendo empregado ao longo das últimas décadas para se estabelecer outras relações para determinação da energia de superfície em sólidos. Mais detalhes desse desenvolvimento teórico podem ser encontrados no trabalho de Zenkiewicz (2007). Entre as principais relações estabelecidas, destacam-se as do trabalho proposto por Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), com a equação (4).

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p\gamma_L^p} \quad 4$$

Onde γ_S^d e γ_S^p são as componentes dispersiva e polar do material sólido em avaliação, e γ_L^d e γ_L^p são as componentes dispersiva e polar do líquido usado para avaliar o material (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999). A equação (4) OWRK tem sido bem aplicada, principalmente em superfícies rígidas, como cerâmicas e óxidos metálicos (LUGSCHEIDER *et al.*, 2000). Sua relação estabelece que a energia de superfície pode ser dividida entre as componentes dispersiva (γ_S^d) e polar (γ_S^p), associadas aos diferentes tipos de ligações da interface (KWOK *et al.*, 2005). Assim, a equação (5) representa a energia de superfície do sólido e a equação (6) referente ao líquido.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad 5$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad 6$$

A diferença entre a interação polar e dispersiva pode ser explicada em termos de sua duração e resistência, sendo a força de ligação polar cerca de 10 vezes superior à dispersiva no contato líquido-sólido (KALIN & POLAJNAR, 2013). A interação polar forma um dipolo elétrico permanente nas moléculas, enquanto as interações dispersivas precisam alinhar as moléculas para induzir polaridade e formar atração temporária entre elas, Figura 2.6.

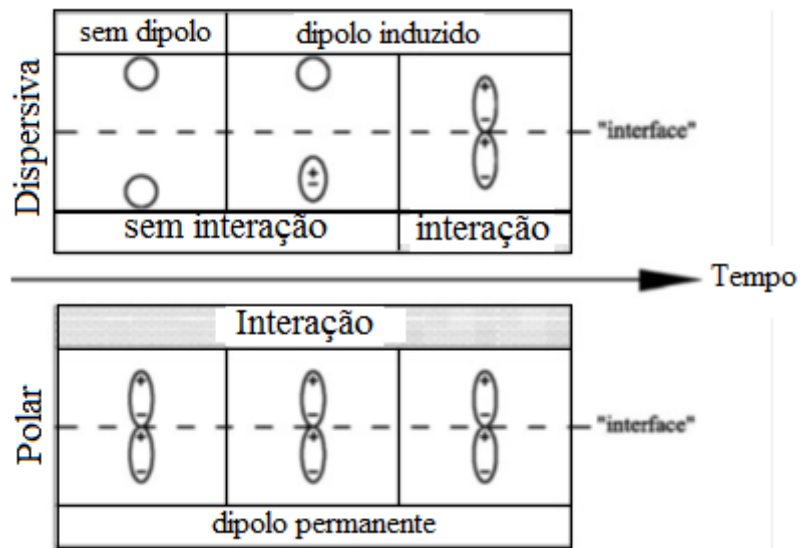


Figura 2.6 - Modelo de interação baseado nas forças de superfície polar e dispersiva.

Fonte: Adaptada de Kalin & Polajnar (2013).

As interações polares representam interações entre dipolos permanentes e / ou entre dipolos permanentes e induzidos, devido às flutuações no tempo da distribuição de carga nas moléculas (VLADUTA *et al.*, 2008). Para determinar a energia de superfície do sólido é realizada uma série de medidas de ângulo de contato, com diferentes líquidos de referência para teste, na superfície do sólido em análise. Os valores desses líquidos são de conhecimento na literatura e podem ser visualizados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Energia de superfície de líquidos de referência.

Líquidos	Energia de Superfície (mJ/m ²)			Referências
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p	
Água deionizada	72,8	21,8	51,0	Wei <i>et al.</i> (2012)
Glicerol	64,0	34,0	30,0	Pang <i>et al.</i> (2015)
Glicerina	63,4	37,0	26,4	Wei <i>et al.</i> (2012)
PTFE	23,53	23,53	0,0	Kalin & Polajnar (2014)
Formaldeído	58,0	39,0	19,0	Kalin & Polajnar (2014)
Diodometano	50,8	50,8	0,0	Kwok <i>et al.</i> (2005)
Etileno glicol	48,0	29,0	19,0	Lugscheider & Bobzin (2003)

Fonte: Elaborada pela autora.

A equação (4) pode ser reajustada em uma equação linear (7), sendo:

$$y = mx + b \tag{7}$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} ; m = \sqrt{\gamma_S^p}$$

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} ; \quad b = \sqrt{\gamma_S^d}$$

Se os valores γ_L , γ_L^d , γ_L^p são conhecidos para determinados líquidos, e o ângulo de contato (θ) tem sido medido, estes dados são utilizados para plotar o gráfico e determinar a equação de regressão da reta e, assim, determinar as componentes γ_S^p e γ_S^d por meio das incógnitas m e b . Um exemplo desta reta é exposto na Figura 2.7.

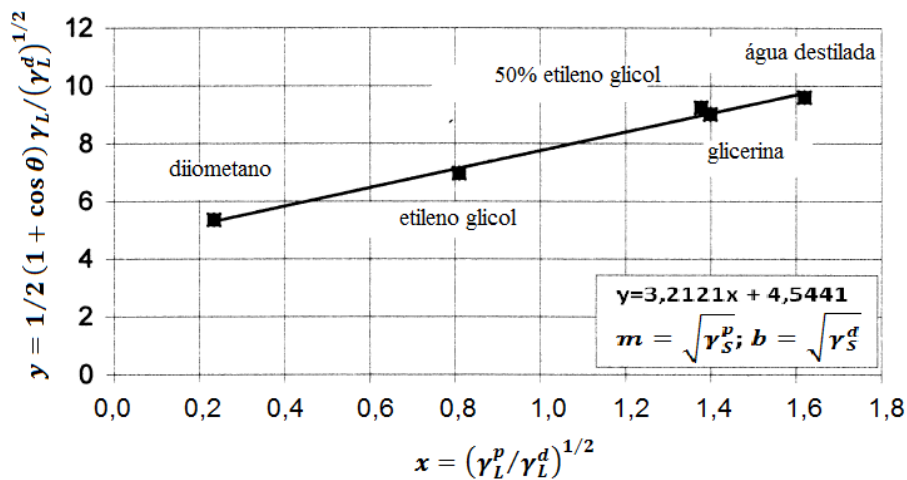


Figura 2.7 - Aplicação do método de OWENS-WENDT para determinação das componentes da energia de superfície.

Fonte: Adaptada de Lugscherter *et al.* (1999).

A energia de superfície dos sólidos deve ser calculada usando-se modelos teóricos. A medição do ângulo de contato em uma superfície é considerada a maneira mais prática de se obter a energia de superfície. Entretanto, o ângulo de contato é muito sensível à presença de impurezas ou óxidos na superfície dos revestimentos. O oxigênio atmosférico, em contato com superfícies, principalmente metálicas, pode reagir formando um filme óxido de aproximadamente 5 nm de espessura. A presença de elementos contaminantes ou camadas adsorvidas pode diminuir a interação entre superfícies e afetar diretamente a ação do mecanismo adesivo (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999). As possíveis interferências na superfície são ilustradas na Figura 2.8. Podgornik *et al.* (2007) indicaram que uma das possíveis razões para o revestimento de DLC não modificado ter apresentado melhor desempenho tribológico, apesar deste ter tido baixa molhabilidade com o lubrificante investigado, pode estar vinculada à preparação da superfície e à limpeza anterior às medições de ângulo de contato.

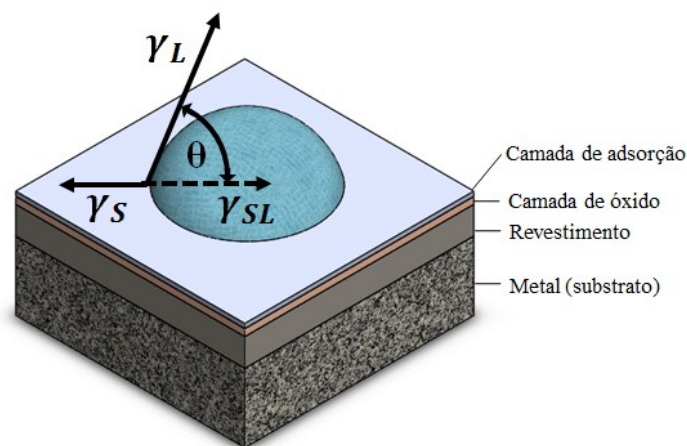


Figura 2.8 - Formação de camada oxidada e camada adsorvida na superfície de um metal.

Fonte: Souza *et al.* (2020).

Rudawska & Jacniacka (2009) indicam outros fatores que são influentes na medição do θ : o tamanho da gota, o qual deve ser considerado pela média aritmética de pelo menos nove medidas diferentes, com o tempo entre a colocação da gota e a leitura do ângulo de contato o mais curto possível e igual para todas as gotas da mesma série; temperatura, com valor <80 °C; módulo de elasticidade, sendo que as superfícies de medida devem ser adequadamente rígidas, com módulo superior a 10 kPa; rugosidade, com $Ra < 0,5$ μm , de forma que o impacto da rugosidade seja insignificante nas medidas do ângulo de contato; homogeneidade física e química da superfície e umidade do ar. Luz *et al.* (2008) incluem a reação entre o líquido e o substrato como outro possível fator que interfere no comportamento da molhabilidade. Recomendações para as diferentes etapas do teste de molhabilidade por gota séssil, em temperaturas elevadas, foram apresentadas por Sobczak *et al.* (2005).

No comportamento da molhabilidade do líquido na superfície, relata-se que há influência de fenômenos relacionados à capilaridade e à rugosidade, sendo estes representados pela combinação de dois modelos: Cassie – Baxter e Wenzel. O modelo de Cassie-Baxter sugere que a gota do líquido depositado sobre a superfície não penetra sob os vales da topografia, que são preenchidos por moléculas de gás (ar atmosférico), Figura 2.9 (b). Já o modelo de Wenzel propõe que a rugosidade da superfície estende a área de interface entre sólido-líquido, ampliando, portanto, a molhabilidade, Figura 2.9 (c) (GAO & YAN, 2009). Deste modo, os modelos sugerem que variações da rugosidade nas amostras podem afetar a medição do ângulo de contato, e, para a neutralização excluir essas possíveis influências, recomenda-se que a rugosidade entre as amostras testadas deve ser semelhante (KUBIAK *et al.*, 2011).

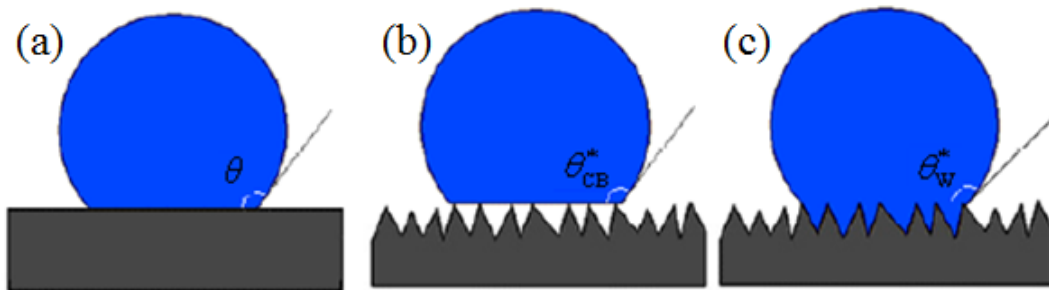
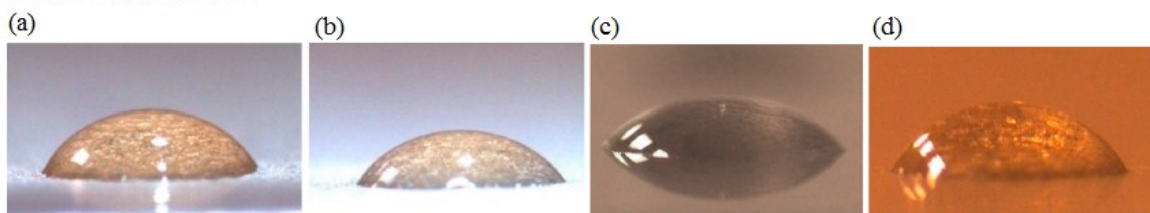


Figura 2.9 - Ângulos de contato em superfícies sólidas. (a) Modelo de Young; (b) Modelo de Cassie-Baxter (heterogêneo) e (c) Modelo de Wenzel (homogêneo). θ =ângulo de contato; θ_{CB}^* = ângulo de contato pelo modelo de Cassie-Baxter; θ_w^* = ângulo de contato pelo modelo de Wenzel.

Fonte: Gao & Yan (2009).

Narbon *et al.* (2019) produziram diferentes tipos de ataques superficiais (químico, mecânico, com laser etc.) em substratos de alumínio, com o objetivo de analisar a variação da rugosidade e da energia de superfície, sendo esta última avaliada com os líquidos diiodometano e glicerina. As formas das gotas depositadas em superfícies com diferentes tratamentos podem ser visualizadas na Figura 2.10. Os efeitos produzidos no ângulo de contato revelaram que não houve correspondência direta entre os valores da rugosidade e da energia de superfície, ou seja, a rugosidade, por si só, não define a energia de superfície. Destaca-se que o método de ataque tem mais influência na energia de superfície que na rugosidade obtida.

Gotas de diiodometano



Gotas de glicerina

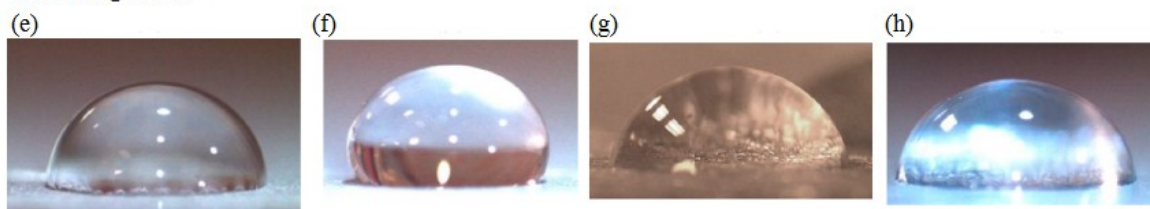


Figura 2.10 - Gotas de diiodometano e glicerina sobre a superfície de alumínio com diferentes tratamentos, sendo: (a) e (e) LSP (laser shock processing); (b) e (f) ataque químico com 0,6 M de HCl; (c) e (g) abrasão com área (#1000); (d) e (h) ataque químico com 0,5 M de HCl.

Fonte: Adaptada de Narbon *et al.* (2019).

O trabalho de Schuster *et al.* (2015) descreve e compara quatro métodos que podem ser empregados nas medidas de energia de superfície, sendo: o método de Zisman (ZI), a média harmônica (HM), o Lifshitz-van der Waals / ácido-base (LW / AB) e a equação de estado (ES). A Tabela 2.2 lista os métodos empregados em trabalhos envolvendo revestimentos tribológicos.

Tabela 2.2 - Métodos para estimar energia de superfície por ângulo de contato.

Revestimento	Método	Referência
TiN	Owens-Wendt and Kaelble	Pang <i>et al.</i> (2015)
DLC	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Liu <i>et al.</i> (2018)
ta-C:N	Fowkes, Owens and Wendt	Rahman <i>et al.</i> (2011)
CNx	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Wei <i>et al.</i> (2012)
TiHfN; ZrC; CrAlN	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Lugscheider <i>et al.</i> (1999)
DLC	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Kalin & Polajnar (2014)
P-doped DLC	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Kwok <i>et al.</i> (2005)
DLC; W-DLC	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Podgornik <i>et al.</i> (2007)
Biomateriais	Acid-base method	Harnett <i>et al.</i> (2007)
Revestimento Epoxy-A.	“Eq.estado de tensão interfacial” (EOS)	Aspenes <i>et al.</i> (2009)
Revestimento orgânico	Owens and Wendt equation	Lim <i>et al.</i> (2008)
a C:H; N-DLC; F-DLC	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Kalin & Polajnar (2013)
UHMWPE filme	Ácido-base método	Minn & Sinha (2010)
TiO ₂ ; WO ₃	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	Vladuta <i>et al.</i> (2008)

Fonte: Elaborada pela autora.

As propriedades de um material (dureza, resistência, condutividade, molhabilidade, energia superficial etc.) são interconectadas devido ao rearranjo e à interação dos átomos constituintes. Se um material é constituído por fortes ligações atômicas, suas propriedades serão associadas a essa característica. A energia de superfície (γ) em sólidos é um fator característico que afeta as propriedades de adsorção, molhabilidade e adesão, presentes na superfície e na interface (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999). A princípio, essas características da superfície são ativadas por uma combinação das forças intermoleculares resultantes internas ao material, mas também podem ser afetadas pela interferência mecânica na superfície, que altera o balanço energético e a interação química com o meio ambiente (RABINOWICZ, 1995).

Quando ocorre atrito entre superfícies, a força tangencial deve ser suficiente para romper a adesão formada nos pontos de contato e, assim, permitir a manutenção do

movimento relativo entre os corpos. As propriedades e características dos materiais interferem na resposta ao atrito, sendo a conexão entre elas presente em um nível interno, como já mencionado, mas relacionando-se, também, externamente. Por exemplo, para materiais mais dúcteis, a deformação nos pontos de contato tende a ser plástica, aumentando a área de contato e produzindo mais asperezas na superfície (HUTCHING & SHIPWAY, 2017). Esse aumento dos pontos de contato pode favorecer a ocorrência do desgaste adesivo, o que depende também da afinidade entre os materiais. Assim, a ductilidade de um material pode influenciar sua resposta à adesão no contato tribológico.

A correlação entre módulo de elasticidade e energia de superfície de metais, em temperatura ambiente, demonstrou uma relação diretamente proporcional (RABINOWICZ, 1995). Por outro lado, Miyoshi (1990) relatou que a adesão e o atrito têm uma dependência mais forte da ductilidade do metal que a energia de superfície, sendo proposto que o aumento do módulo de elasticidade (material mais resistente) deveria reduzir a área de contato, sendo este fato considerado mais influente que o aumento na energia de ligação (adesão) causado pela energia de superfície, inferindo, portanto, que o desgaste deveria ser reduzido em decorrência da diminuição da área.

Sabe-se que lubrificantes (KALIN & POLAJNAR, 2014), deposição de filmes tribológicos (LIU *et al.*, 2016; AIHUA *et al.*, 2012) e tratamentos superficiais (ZHANG *et al.*, 2018; NARBON *et al.*, 2019) têm sido empregados para minimizar desgaste e danos na interação entre superfícies. No contato entre superfícies (das quais pelo menos uma é revestida), a dureza e os detritos formados, bem como a rugosidade e a espessura do revestimento, têm sido amplamente estudados para melhor entender o comportamento tribológico das superfícies em atrito (HOLMBERG *et al.*, 1998). A energia de superfície, particularmente na condição lubrificada, correlaciona-se bem com o contato por atrito (KALIN & POLAJNAR, 2013). No entanto, a influência da energia de superfície (γ) de um sólido, no comportamento tribológico, especificamente na condição não lubrificada, ainda não foi amplamente investigada.

Pesquisas para uma melhor compreensão da propriedade de energia de superfície são necessárias e de interesse para diversas tecnologias, como em películas adesivas, pinturas, materiais autolimpantes e repelentes (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999). Entretanto, diferenças metodológicas e inconsistências na caracterização da molhabilidade entre diferentes laboratórios e grupos de pesquisa são uma importante fonte de discrepância nas medições das propriedades superficiais. Por isso, os trabalhos científicos precisam de maior uniformidade e

consistência na condução dos testes e maior transparência no relato das condições e resultados, a fim de minimizar as discrepâncias das medições (SOBCZAK *et al.*, 2005).

2.1.1 Aplicações da energia de superfície

A determinação da energia de superfície não é simples, adicionando-se as inúmeras dificuldades na medição do ângulo de contato, sendo que a necessidade de suposições e as simplificações teóricas complementam as análises dos trabalhos nesta área. No entanto, apesar dos desafios, a investigação de propriedades de superfície em revestimentos tem demonstrado resultados úteis para o desenvolvimento da engenharia de superfície. Fatores como variação estrutural, presença de filmes superficiais formados pela reação com o ambiente, tratamentos superficiais, dentre outros, são associados à modificação dos valores de energia de superfície. Alguns exemplos são mencionados na sequência.

Lugscheider & Bobzin (2001) demonstraram que diferentes preparações mecânicas da superfície de metal duro (WC-6Co) revestido com TiHfN influenciam na propriedade energia de superfície. O efeito da deformação mecânica sofrida pela superfície no polimento, ou seja, a redução da rugosidade superficial tornou as amostras mais hidrofílicas, sendo este comportamento relacionado ao aumento da energia de superfície. Como consequência, houve aumento na carga crítica de falha por coesão em testes de riscamento sobre o revestimento, isto é, o revestimento mostrou maior adesão com o substrato e, ao ser usado em aplicações tribológicas, também apresentou melhora na resistência à adesão do filme, reduzindo o desgaste. É inferido, no trabalho, com base nos princípios fundamentais, que revestimentos finos depositados por PVD, com baixa energia de superfície e, principalmente, baixa componente polar da energia de superfície, geram melhor resistência à adesão.

Lugscheider & Bobzin (2001) também realizaram uma análise comparativa do comportamento da energia de superfície entre os revestimentos (TiN, TiAlN, TiHfN e CrN) e peças não revestidas. Os resultados indicaram que peças revestidas, em comparação com peças sem revestimentos, tinham menores valores de energia de superfície, reforçando a maior resistência à adesão dos revestimentos no contato tribológico. A molhabilidade para lubrificantes em substrato com revestimentos indicou menores ângulos de contato, indicando melhor espalhamento e, portanto, uma ação mais eficiente do líquido em condições de deslizamento. A Figura 2.11 ilustra o comportamento do lubrificante em diferentes superfícies revestidas, sendo notáveis os menores ângulos de contato formados sobre os revestimentos de

TiN e CrN, em comparação com o PTFE. O PTFE (Politetrafluoretileno) foi usado nos testes como referência de material antiadesivo, por possuir baixa energia de superfície e molhabilidade.

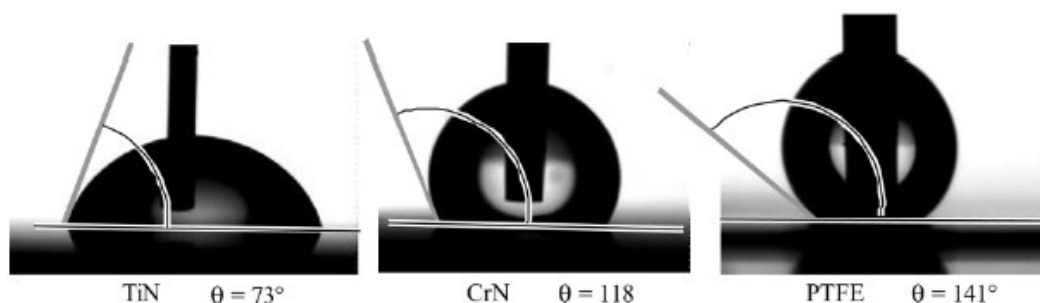


Figura 2.11 - Ângulo de contato medido com gotas de água sobre superfícies revestidas.

Fonte – Lugscheider & Bobzin (2001).

O trabalho de Pang *et al.* (2015) mostrou a influência do acabamento superficial do revestimento de TiN sobre a energia de superfície e a tensão residual. Diferentes espessuras de revestimentos ocasionaram mudanças no acabamento superficial do revestimento após processo de deposição, tendo, por consequência, alteração na porosidade e na rugosidade, qualitativamente percebida na sequência apresentada na Figura 2.12.

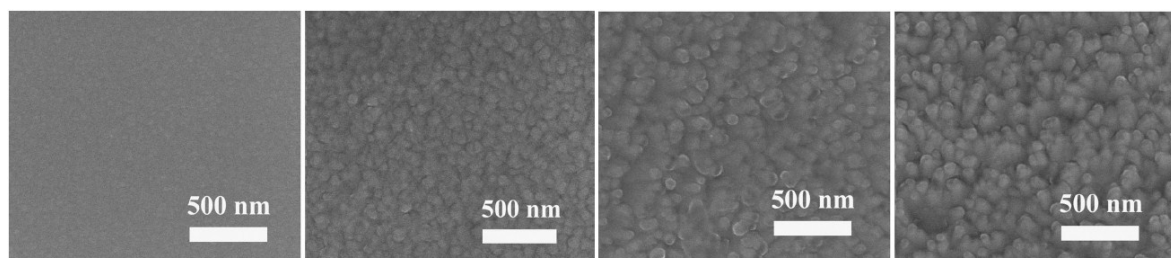


Figura 2.12 - Mudança morfológica do filme de TiN revestido sobre silício com diferentes espessuras: 0,47; 0,87; 1,30 e 1,72 μm , respectivamente.

Fonte: Adaptado de Pang *et al.* (2015).

As medidas do ângulo de contato indicam baixa molhabilidade ($\theta > 100^\circ$) dos filmes de TiN, como pode ser visualizado na Figura 2.13. No entanto, a mudança de espessura de 1,3 para 1,72 μm do filme apresenta uma alteração brusca de comportamento, que elevou o ângulo de 100° para 118° . Os valores de tensão residual e de energia de superfície também exibiram mudança similar de comportamento. A tensão residual passou do estado de compressão (- 0,264 GPa) para o de tração (0,33 GPa), sendo este indesejável na manutenção da adesão do filme ao substrato. Os revestimentos com maiores espessuras tendem a

concentrar mais tensões internas (HOLMBERG *et al.*, 2006). A energia de superfície também mostrou uma significativa mudança, passando de 38,8 para 24,2 mJ/m², o que corresponde a um comportamento muito hidrofóbico, reduzindo sua resistência à adesão na interface, sendo este comportamento, portanto, reforçado pela mudança de tensão. Desse modo, os resultados apresentados indicam que a propriedade de energia de superfície correlaciona-se com outras características dos revestimentos (PANG *et al.*, 2015).

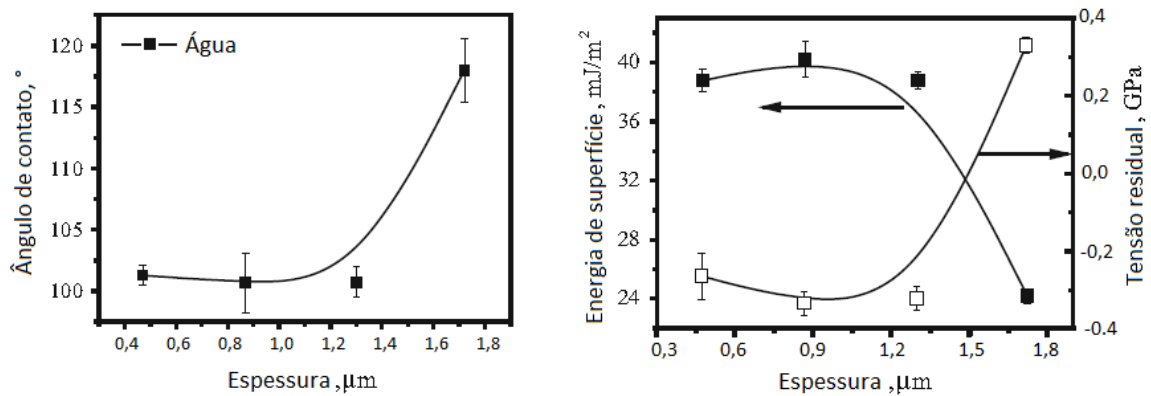


Figura 2.13 - Resultado dos ensaios de ângulo de contato, energia de superfície e tensão residual (mudança de comportamento brusca com a mudança para a espessura para 1,72 μm).

Fonte: Adaptado de Pang *et al.* (2015).

Liu *et al.* (2018) observaram que o aumento gradual da pressão (0,2; 0,6; 1,0; 1,4 e 1,8 Pa) no processo de deposição do diamond-like carbon (DLC) sobre borracha (NBR) era acompanhado pelo aumento dos grãos na formação do filme (rugosidade) e da energia de superfície. A correlação do aumento da energia de superfície com a rugosidade dos filmes foi relacionada à alta energia disponibilizada pelo processo de deposição, devido ao aumento da pressão, permitindo maior aglomeração de átomos na formação do filme.

De modo similar, suaves variações, de 0,14 nm a 0,21 nm, na rugosidade RMS de filmes de diamond-like carbon tetragonal nitretados (ta-C: N), modificados pelo aumento percentual de nitrogênio na composição, também apresentaram alterações na energia de superfície, segundo Rahman *et al.* (2011). A presença do nitrogênio elevou a quantidade de ligações C-N nos filmes, e, sendo estas ligações de natureza inerentemente polar, o aumento na sua porcentagem elevou diretamente a componente polar da energia de superfície (Polar = γ_S^p), tendo como consequência um leve aumento da componente total (Total = γ_S), Figura 2.14. Assim, a modificação estrutural dos filmes de ta-C, via incorporação controlada de nitrogênio, mostrou fornecer uma rota de adaptação à energia de superfície do filme.

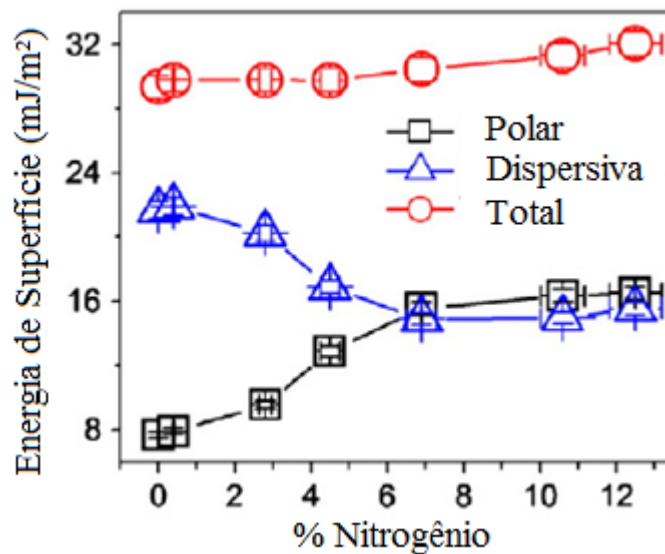


Figura 2.14- Componentes da energia de superfície em função quantidade de nitrogênio no filme de ta-C:N.

Fonte: Adaptado de Rahman *et al.* (2011).

Wei *et al.* [19] investigaram os efeitos da variação da energia de bombardeio no processo de deposição de filmes de nitreto de carbono (CN_x) e identificaram que a rugosidade aumentou de 0,2 para 0,8 nm com a energia de bombardeio, enquanto a energia de superfície dos filmes mostrou uma suave variação com o aumento da componente polar (γ_s^p) e diminuição da componente dispersiva (γ_s^d). Além disso, os resultados do teor de nitrogênio e da relação sp^3/sp^2 , no filme CN_x, diminuiram com o aumento da energia de bombardeio. A relação entre o teor de nitrogênio e a componente polar da energia de superfície (γ_s^p) demonstra um comportamento contrário ao apresentado por Rahman *et al.* (2011), pois γ_s^p aumentou com a redução do teor de nitrogênio. A explicação para esse comportamento está relacionada à difusão de oxigênio na superfície do filme, que forma ligações mais fortes com o hidrogênio (O-H), em comparação com o nitrogênio (N-H). Portanto, a redução de nitrogênio torna-se favorável à presença de ligações (O-H), que aumentam o componente polar da energia de superfície, e, além disso, o aumento da energia de bombardeio no processo de deposição de filmes CN_x eleva a temperatura de deposição na superfície, que aumenta a rugosidade do filme e também favorece a difusão de oxigênio (WEI *et al.*, 2012).

Lugscheider *et al.* (1999) estudaram efeitos da composição química e da macro e microestrutura na energia de superfície dos revestimentos de TiHfN, ZrC e CrAlN depositados em insertos de WC-6Co por processo PVD. Os resultados indicaram que a

energia de superfície e, acima de tudo, suas componentes polar e dispersiva podem ser alteradas por meio de modificação mecânica do substrato. As maiores cargas críticas em teste de riscamento do revestimento TiHfN também demonstravam valores elevados da componente de energia de superfície polar, sendo que nenhuma outra correlação com a energia de superfície foi comprovada entre as características analisadas. A análise da composição de carbono, no filme de ZrC, que influencia diretamente as propriedades de dureza e módulo de elasticidade, demonstrou aleatoriedade na comparação com a energia de superfície. Por fim, no teste em que o revestimento de CrAlN ficava exposto a ambientes de armazenamento, estes levaram à formação de camada de oxidação e adsorção, que reduziu sua energia de superfície. Vladuta *et al.* (2008) identificaram que as diferentes morfologias de filmes finos de TiO₂ e WO₃ influenciavam o ângulo de contato de variados líquidos de teste, uma vez que o ângulo de contato dependia da natureza e da polaridade da superfície.

A busca por condições superficiais mais adequadas é decisiva para uma boa adesão entre filme e substrato. Por esse motivo, as pesquisas geralmente trabalham para modificar a rugosidade da superfície ou melhorar suas características termodinâmicas. Modificações na superfície de WC/Co, por tratamento a laser de textura multiescala, demonstraram um coerente aumento tanto da molhabilidade quanto da adesão do revestimento de TiAlN (ZHANG *et al.*, 2018). Superfícies com alta molhabilidade estão mais susceptíveis a interações, apresentando, portanto, maior energia de superfície e aumento da força de adesão na interface revestimento-substrato.

A alteração da molhabilidade da superfície de tubulações (utilizadas no transporte de petróleo) revestidas com epoxy-A, aplicado em diferentes substratos (alumínio, latão e aço), foi investigada (ASPENES *et al.*, 2009). O éter de petróleo utilizado para as medidas de ângulo de contato continha uma concentração variada entre 0 e 5000 ppm de ácido naftênico comercial. Os valores da energia de superfície encontrados foram na faixa de 33 a 65 mJ/m², e os resultados indicaram aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração do ácido, denotando, assim, que o ácido é capaz de modificar a molhabilidade da superfície das tubulações. O interesse em estudar os ácidos é devido à probabilidade de sua presença reduzir a deposição de hidrato na superfície das tubulações, reduzindo, dessa forma, a tendência de entupimento. O trabalho aborda a discussão sobre os mecanismos de interação entre a superfície e os ácidos, a fim de compreender a mudança de comportamento.

Shen *et al.* (2006) apresentaram uma tentativa de avaliar a reatividade, a molhabilidade e a adesão entre o filme TiAlN e o alumínio fundido a temperaturas entre 1073

K e 1273 K em moldes de fundição. No entanto, os resultados indicaram falha na medição dos ângulos de contato obtidos para os filmes depositados nos substratos de aço inoxidável e tungstênio, devido à considerável interdifusão, ou reação, entre o alumínio fundido e os constituintes do substrato. A reação e a aderência entre o filme TiAlN e os materiais de trabalho em fundição são problemas críticos que limitam a vida útil e o desempenho das matrizes, bem como a qualidade dos produtos.

Superfícies umedecidas por lubrificantes desempenham um papel decisivo nos sistemas tribológicos. A capacidade de um líquido de se espalhar em uma superfície é avaliada pela sua molhabilidade, sendo que, para sistemas de deslizamento lubrificados, uma boa molhabilidade indica melhor cobertura do lubrificante e redução do número de interações sólido-sólido. A análise da energia de superfície, em condições lubrificadas, geralmente indica a melhor condição de espalhamento de lubrificantes avaliados, que tendem a apresentar uma menor energia de superfície sobre revestimentos cerâmicos (LUGSCHEIDER & BOBZIN, 2001).

Segundo Lugscheider & Bobzin (2003), geralmente, lubrificantes disponíveis comercialmente são óleos minerais, que são formulados com pacotes de aditivos complexos. Uma mudança nos lubrificantes implica em revisão e redefinição dos níveis de desempenho dos tribos-sistemas. Portanto, uma alternativa mais viável é o desenvolvimento de materiais adicionais, como os filmes finos depositados por PVD, que não apenas protegem contra o desgaste e a corrosão, mas também ajudam a reduzir o atrito, com o objetivo de transferir as funções tribológicas dos fluidos para os materiais (LUGSCHEIDER & BOBZIN, 2003).

Revestimentos de Diamond-like carbon (DLC) mostraram uma redução superior a 30% no atrito de DLC/DLC em comparação com deslizamento de superfícies metálicas não revestidas aço/aço em deslizamento lubrificado (KALIN & POLAJNAR, 2013). A indicação de redução da molhabilidade com o uso dos revestimentos DLC foi refletida na diminuição dos valores do parâmetro de espalhamento, o que indica um deslizamento mais fácil entre as superfícies sólidas produzindo menor atrito. O trabalho sugere que a componente polar da energia de superfície em sistemas lubrificados tem mostrado uma função importante na interface (KALIN & POLAJNAR, 2013).

Podgornik *et al.* (2007) apresentaram uma investigação dos revestimentos de DLC e W-DLC em interação com lubrificantes, para definir uma correlação entre as propriedades de superfície e desempenho tribológico. Os resultados não apontaram a existência de uma correlação direta, mas indicaram que mudanças na morfologia da superfície alteraram sua

energia de superfície e polaridade, com consequente melhora na molhabilidade da superfície do sólido.

A energia de superfície, a molhabilidade e a compatibilidade com sistemas biológicos do revestimento de DLC foram investigadas por Kwok *et al.* (2005) por meio da técnica de ângulo de contato, para aplicação em implantes cardiovasculares. Acredita-se que a adsorção inicial de proteína do sangue sobre a superfície de um material implantado ao corpo humano exerce uma grande influência na adesão e na ativação de plaquetas, e, por isso, é importante compreender a interação superficial de biomateriais. Os resultados do trabalho indicaram uma excelente molhabilidade do filme de DLC dopado com fósforo ($16,9^\circ$ com água), sendo que os valores de energia de superfície passam de $42,9 \text{ mJ/m}^2$, do DLC, para $72,4 \text{ mJ/m}^2$ do P-doped DLC, apresentando um aumento significativo da componente polar. Baixas tensões de interface entre biomateriais e sangue são favoráveis à compatibilidade deste ao material em contato.

Kwok *et al.* (2005) também sugerem, com base na literatura, que baixa componente dispersiva e alta componente polar não são benéficas à adsorção de proteína na superfície. Assim, a possibilidade de uma adsorção mais fraca de proteínas na superfície revestida com P-doped DLC é indicada. O revestimento também foi o mais adequado na análise de estabilidade mecânica, de modo que as tensões de interface dos elementos na célula de sangue apresentaram a mesma ordem de magnitude do biomaterial em contato.

O estudo da energia de superfície em biomateriais com aplicações para revestimento em cultura de tecidos foi analisado por Harnett *et al.* (2007), para disponibilizar uma avaliação da magnitude da hidrofobicidade dos biomateriais. Concluiu-se que o colágeno, a polilisina e a polornitina poderiam fornecer uma superfície hidrofóbica ou hidrofílica, dependendo dos substratos revestidos. De modo similar, Lim *et al.* (2008) conseguiram determinar a mudança da superfície hidrofílica para hidrofóbica de discos prensados de pigmentos orgânicos de TiO_2 revestidos com o percentual de 0,8% em peso de polimetilsiloxano e octiltrióxido-silano. Verificou-se que as energias da superfície de todos os pigmentos revestidos se correlacionam bem com seu comportamento de dispersão em parafina líquida.

2.3 Tribologia

2.3.1 Mecanismos de desgaste no contato entre superfícies

Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que estuda o contato entre superfícies em movimento, de modo a propor melhores soluções para controle do atrito e do desgaste. O contato tribológico não é simples de ser compreendido, pois sua dinâmica altera constantemente as interações do sistema devido a possíveis mudanças morfológicas (variação da rugosidade), estruturais (transformação de fase) ou de propriedades do material (aumento de dureza por encruamento) (HUTCHING & SHIPWAY, 2017). Por isso, o coeficiente de atrito possui uma natureza mutável ao ser mensurado, caso haja mudança no sistema. As interações entre superfícies ocorrem em uma variedade de condições, em diversos âmbitos da vivência humana, e os tipos de desgaste podem ocorrer por rolamento, deslizamento, cisalhamento, oscilação e impacto, ou por meio de uma combinação entre estes (ZUM GAHR, 1987). Quando as forças de atrito são muito elevadas no contato mecânico entre as superfícies, as interações físicas e químicas podem resultar em perda de material e/ou dano superficial. Os principais mecanismos de desgaste que podem acontecer no sistema tribológico são: adesão, abrasão, deformação plástica, reações químicas e fadiga. Os processos de adesão e abrasão, no desgaste, são os mais evidentes, principalmente em sistemas de deslizamento em condições de baixa e média temperatura (ZUM GAHR, 1987).

Os estudos tribológicos, atualmente com status de Engenharia de Superfície, cresceram nas entrelinhas do desenvolvimento, tornando-se ciência e tecnologia de interação entre superfícies em movimento relativo, que abrange atrito, desgaste e lubrificação (HUTCHING & SHIPWAY, 2017). A palavra tribologia foi utilizada pela primeira vez em 1966 por Peter Jost, em um relatório para o Departamento Britânico de Educação e Ciência, no qual era estimada significativa economia na indústria, com a redução de perdas por desgaste e uma contrapartida mínima de investimentos em pesquisas de aplicação tribológica (RADI *et al.*, 2007). Blau (2001) destaca que o coeficiente de atrito tem servido a diversos propósitos, permitindo melhorias no desenvolvimento de máquinas, aplicação em dispositivos de segurança (freios, pisos, pneus) e em processos industriais. O conceito do coeficiente de atrito, apesar de muito estudado ao longo dos anos, ainda não é totalmente compreendido quanto ao comportamento dos mecanismos de desgaste no deslizamento; por isso, estudos nesta área são relevantes.

Por volta do ano de 1500, observações feitas por Leonardo Da Vinci acerca de pares de materiais em condições fixas de deslizamento, com ou sem lubrificação, levaram à definição do coeficiente de atrito (μ) como a razão entre a força tangencial e a força normal, quando a resistência ao movimento de um corpo sobre uma superfície estacionária é vencida. Estudos posteriores, desenvolvidos por pesquisadores como Amontons (1699) e Coulomb (1785), indicavam que a contribuição da força tangencial surgia da interação mecânica entre protuberâncias da superfície (hipótese da rugosidade) e também por forças adesivas (hipótese da adesão). Entretanto, a contribuição adesiva não era bem aceita, pois sugeria que a força tangencial era proporcional à área de contato, contradizendo os experimentos da época. Contudo, a distinção entre área aparente e área real de contato demonstrou, posteriormente, que ambas as hipóteses eram aceitáveis e se complementavam (RABINOWICZ, 1995).

Os efeitos ocasionados pelo desgaste sempre foram mais facilmente associados à deformação mecânica, sendo desenvolvidas muitas pesquisas que destacam a contribuição do mecanismo. Por outro lado, a dificuldade é maior para demonstrar, na prática, que o processo adesivo gera junções com resistência suficiente para provocar danos consideráveis no contato entre materiais. Por isso, os trabalhos envolvendo adesão se desenvolveram tardiamente, devido à necessidade de avanços tecnológicos e à dificuldade na comprovação de sua ocorrência. Dos modelos propostos na tentativa de se descrever os eventos decorrentes da ação dos mecanismos de desgaste, destaca-se a pesquisa desenvolvida por Bowden e Tabor entre os anos de 1930 e 1970. Eles passam a definir a força de atrito, ou tangencial (F_{atrito}), no deslizamento, em sua mais simples forma, como a resultante das forças de adesão ($F_{\text{adesão}}$) e abrasão ($F_{\text{abrasão}}$) representada pela equação (8), conforme indicavam as hipóteses de interação entre superfícies (HUTCHING & SHIPWAY, 2017).

$$F_{\text{atrito}} = F_{\text{adesão}} + F_{\text{abrasão}} \quad 8$$

No deslizamento, o desgaste adesivo tende a ocorrer nos pontos de maior pressão local entre as protuberâncias. A adesão consiste na formação e na quebra de ligações adesivas interfaciais, tal como uma solda fria (ZUM GARH, 1987). Já o processo de adesão é composto pela formação de junções nos pontos de contato, por meio de interações químicas ou físicas, devido à proximidade dos corpos. Para a quebra dessas interações, é necessário energia suficiente para causar microdeformações nas junções durante o movimento relativo (BHUSHAN, 2013). Quando a força de adesão ($F_{\text{adesão}}$) da junção for maior que a resistência ao cisalhamento de algum dos pares de materiais em contato, o movimento relativo vai forçar

o rompimento das interações internas do material mais fraco, ocasionando a deformação plástica e a fratura deste, gerando transferência de material entre os corpos (modelo de Bowden and Tabor), conforme exposto na Figura 2.15.

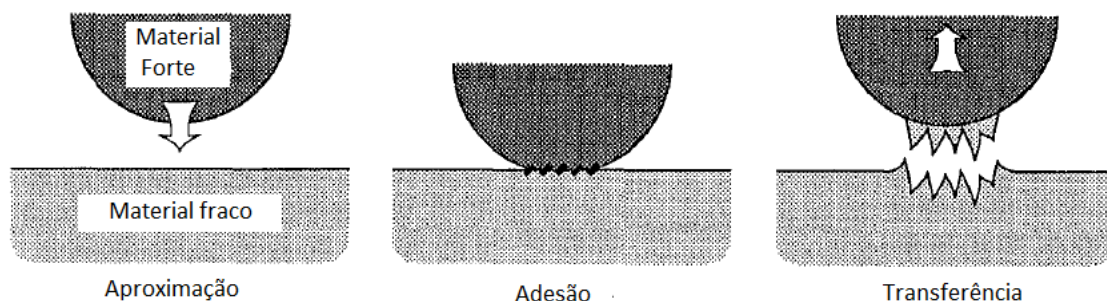


Figura 2.15 - Esquema representando a adesão entre asperezas e posterior perda de material.

Fonte - Adaptada de Batchelor & Stachowiak (1993).

As forças adesivas são difíceis de serem percebidas, pois elas podem ser inibidas pela presença de filme óxido, camada adsorvida de gases e também pela deformação elástica ao redor da protuberância na região de contato, que gera tensão suficiente no carregamento para romper a adesão. O desenvolvimento do modelo de desgaste, proposto por Bowden and Tabor, passa então a considerar a componente da adesão como a razão entre a resistência ao cisalhamento e à dureza do material mais fraco, que converge para um valor aproximado do coeficiente de atrito em $\mu_{adesão} = 0,2$. Já o mecanismo de desgaste abrasivo surge do sulcamento de partículas duras ou protuberâncias na superfície do material mais macio, ocasionando o escoamento do material (riscamento) (HUTCHING & SHIPWAY, 2017).

De acordo com o modelo de desgaste de Archard, a deformação plástica ocorre pelo “plowing” da superfície mais macia por meio de uma aspereza mais dura. A deformação pode aumentar a área de contato e produzir mais *debris* na superfície e na interface (HUTCHING & SHIPWAY, 2017). O material deformado sofre encruamento e intensifica a formação de partículas mais duras (*debris*) na interface de contato entre os materiais. Assim, a componente de abrasão ($F_{abrasão}$) fica dependente do ângulo de contato formado na indentação da protuberância contra a superfície, que favorece a reentrância de material no processo de deformação, e o coeficiente de atrito se converte, ao final da manipulação, no valor aproximado de $\mu_{abrasão} = 0,1$ (ambos os desenvolvimentos estão detalhados em Hutching & Shipway (2017)). Deste modo, o modelo de Bowden e Tabor propõe que o coeficiente de atrito total não deveria exceder o valor em $\mu = 0,3$ para qualquer par de materiais em atrito. Entretanto, testes experimentais para medir o coeficiente de atrito em diversos materiais logo

demonstraram que os valores reais poderiam ser superiores ao estimado pela teoria. A discrepância entre os valores foi atribuída à desconsideração de dois efeitos no deslizamento entre materiais: o processo de encruamento e o crescimento de junção. Desde então, muitas teorias ainda buscam explicar o comportamento complexo do coeficiente de atrito.

Durante o deslizamento, novas microadesões são formadas e quebradas continuamente. A tendência para formar pontos de adesão depende das propriedades físicas e químicas dos materiais em contato, da carga aplicada, do estado da superfície de contato (rugosidade, limpeza) e das condições ambientais, principalmente da temperatura (ZUM GAHR, 1987). Para uma avaliação tribológica, todos os componentes do sistema devem ser considerados, incluindo os elementos de interface e o ambiente. Mesmo que, a princípio, os elementos de interface (ou *debris*) não pertençam ao sistema, eles podem ser gerados durante o contato, principalmente em sistemas sem lubrificação.

O contato por atrito entre superfícies ocorre em carregamento, sendo os primeiros momentos de contato restritos a alguns pontos sobressalentes da superfície, os quais são responsáveis, inicialmente, por suportar toda carga normal e gerar forças de atrito entre as superfícies. O contato sob carga pode resultar, no começo, em deformação elástica, seguida por deformação plástica e fratura (HUTCHING & SHIPWAY, 2017). Quando existe a presença de revestimentos tribológicos no contato, espera-se uma deformação plástica mínima em comparação com o contato sem revestimento, sendo que o aumento da tensão na interface pode causar a delaminação (fratura) do revestimento, que pode se transformar em *debris* e intensificar o desgaste.

Os sistemas de deslizamento envolvendo o contato com revestimentos tribológicos mantêm o princípio dos mecanismos de desgaste, do qual o material com interações mais fracas rompe as ligações internas devido ao cisalhamento deste. No entanto, se a aderência do revestimento com o substrato não suportar o aumento da tensão local, ocorre o deslocamento do revestimento para o avanço do deslizamento, Figura 2.16. Esse deslocamento reforça a formação dos elementos de interface (*debris*) com potencial abrasivo, devido às propriedades, geralmente superiores, do revestimento.

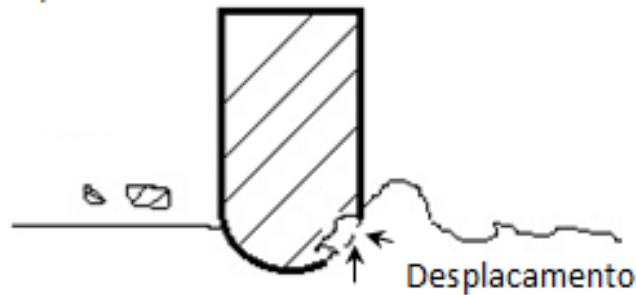


Figura 2.16 - Tensões locais ocasionando deslocamento do filme.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para ambos os mecanismos (abrasão e adesão), o deslocamento do filme é favorável ao aumento do desgaste, pois permite a exposição do substrato ao atrito. O substrato, que geralmente contém um material mais macio, passa a ser deformado por causa da ultrapassagem do seu limite de escoamento, aumentando os *debris* na interface, que intensificam o processo de abrasão (RADI *et al.*, 2007). A condição ideal para minimizar o desgaste ocorre quando o potencial de ambos os mecanismos é reduzido, e, por isso, é importante conhecer quais condições os retardam.

As propriedades dos materiais estão interligadas devido ao princípio básico de sua constituição, definidas, na essência, pelos átomos que formam o material. Se um material é constituído por fortes ligações atômicas, então todas as suas propriedades estarão associadas a esta característica. Este fato também impõe restrições que dificultam, por exemplo, encontrar um material metálico de baixa dureza e alto ponto de fusão.

Várias correlações entre as propriedades e o comportamento do material podem ser estabelecidas. No material mais dúctil, a deformação tende a ser plástica e produzir mais protuberâncias na superfície, que podem ser removidas, formando *debris*, ou permanecerem aderidas à superfície, formando uma camada de transferência característica do desgaste adesivo (HUTCHING & SHIPWAY, 2017; BATCHELOR & STACHOWIAK, 1993). No entanto, quando se trata de propriedades fundamentais e das interações com a superfície, há muitas negligências e suposições, pois o conhecimento e a interligação entre as propriedades de superfície são pouco explorados (RABINOWICZ, 1995).

Por fim, estudos tribológicos têm se concentrado no aprimoramento das propriedades superficiais dos materiais para redução das forças de atrito no movimento. Para isso, soluções como aplicação de lubrificantes, tratamentos superficiais e deposição de filmes tribológicos

são empregadas, demonstrando significativo avanço no desempenho e no tempo de vida dos materiais.

2.3.2 Energia de superfície e comportamento tribológico

Dentre as teorias que descrevem o comportamento ao desgaste, o modelo desenvolvido por Rabinowicz (1964) expõe o processo de aderência ou desprendimento de partículas durante o deslizamento, tendo como referências a energia de superfície (γ) dos materiais envolvidos no contato e o balanço energético do sistema. Para o modelo, quando uma partícula ou protuberância é pressionada entre duas superfícies no deslizamento, ela sofre a ação de tensões compressivas, levando à deformação elástica de compressão na direção vertical e, conseqüentemente, ao aumento da área de contato da partícula com as superfícies, Figura 2.17(a) (RABINOWICZ, 1964). Com a continuidade do deslocamento, uma das interfaces se afasta, permitindo o alívio da tensão imposta à partícula, mas ela ainda mantém uma parcela da deformação elástica em uma das superfícies, por causa do surgimento de forças adesivas que mantêm o contato entre elas, conforme demonstra a Figura 2.17(b).

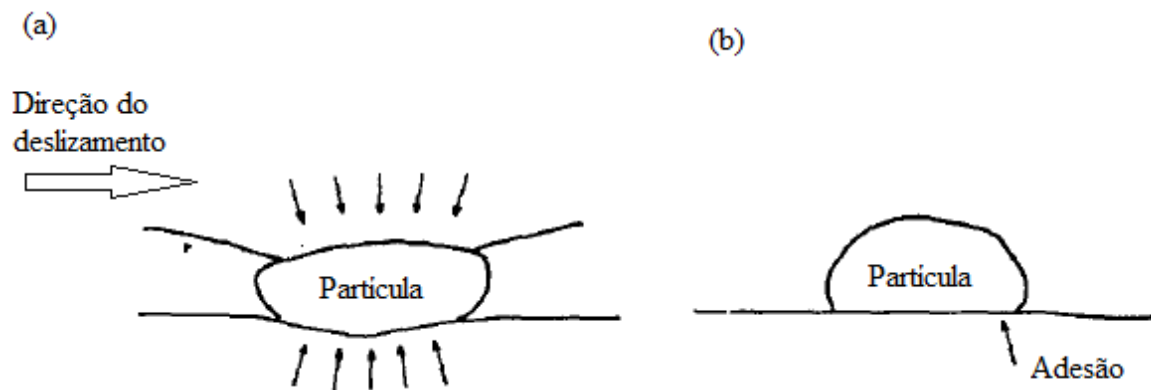


Figura 2.17 - Ilustração do comportamento de uma partícula de desgaste sobre contato (a) e após o contato (b).

Fonte - Adaptado de Rabinowicz (1964).

Para que ocorra o desprendimento da partícula, é preciso que sua energia elástica, na deformação, seja superior à energia de adesão estabelecida entre as superfícies em contato. O desprendimento ou permanência da partícula aderida à superfície pode influenciar diretamente o processo de desgaste no contato. Partículas soltas favorecem o desgaste abrasivo, e a permanência da adesão beneficia o desgaste adesivo e a formação de camadas de transferência. O processo de adesão ou desprendimento da partícula é definido por meio de

um balanço de energia entre a energia elástica de deformação (e_e) e a energia adesiva (e_a) do material representado pela equação (9). Quando as energias são equivalentes, qualquer um dos mecanismos está propício a ocorrer.

$$e_a = e_e \quad 9$$

A energia elástica de deformação (e_e) e a energia adesiva (e_a) podem ser correlacionadas a algumas propriedades dos revestimentos por meio de suas grandezas e da dimensão da área de contato no atrito. As correlações podem auxiliar na análise das características mais favoráveis à redução do desgaste em revestimentos, sendo que o aumento da e_e intensifica a capacidade do revestimento de manter seu estado, absorvendo tensões sem deformar ou romper o filme. Já a redução da e_a facilita a quebra das interações formadas quando os corpos ficam em contato, permitindo o deslizamento entre as superfícies, com redução da perda de material por adesão.

Rabinowicz (1964) discutiu a influência da energia de adesão no comportamento do atrito e do desgaste, propondo que a razão entre a energia de adesão (W_a) e a dureza do material mais macio demonstrava uma dimensão na mesma ordem de grandeza do comprimento de partículas geradas após processo de desgaste. Para seu desenvolvimento, houve manipulação do balanço energético do sistema para determinação do estado de adesão de uma partícula na interface de contato. Este mesmo balanço de energia também foi utilizado no trabalho de Laugier (1986), mas com o objetivo de definir a energia de adesão entre revestimento e substrato. As energias de adesão dos filmes de TiC e TiN, depositados em metal duro, foram determinadas considerando-se valores de tensão extraídos do ensaio de riscamento. Outras pesquisas foram desenvolvidas para se apurar os valores de energia de adesão em interfaces com revestimentos, como o trabalho de Bull & Rickerby (1988), que repassa, em detalhes, as considerações dimensionais do revestimento no balanço de energia.

A energia de superfície pode ser usada para prever o desempenho de materiais sobre condições de desgaste, mas sua análise deve estar interligada com as contribuições de todo o sistema (RABINOWICZ, 1995). Materiais com baixa energia de superfície são favoráveis à redução do desgaste por adesão, mas, por outro lado, podem estar mais suscetíveis ao desgaste abrasivo, devido à inevitável redução da resistência mecânica. A adesão a superfícies sólidas pode ser desejável ou indesejável, dependendo do contexto. Por exemplo, para a aplicação de tintas, revestimentos, adesivos e compósitos de matriz com fibra, uma boa adesão entre os elementos envolvidos é desejada. Por outro lado, existem muitas áreas em que a adesão é

indesejável - um exemplo é o fenômeno de incrustação em plataformas de petróleo e cascos de navios (CLINT, 2001).

Propriedades relacionadas à superfície, como energia de adesão (W_a) e energia de superfície (γ), são importantes para o desempenho do material na resistência ao desgaste, quando em situação de atrito. A energia de adesão (ou de trabalho) é definida por $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$, onde γ_1 e γ_2 são a energia de superfície de cada material individualmente, e γ_{12} é a energia de interface, Figura 2.18.

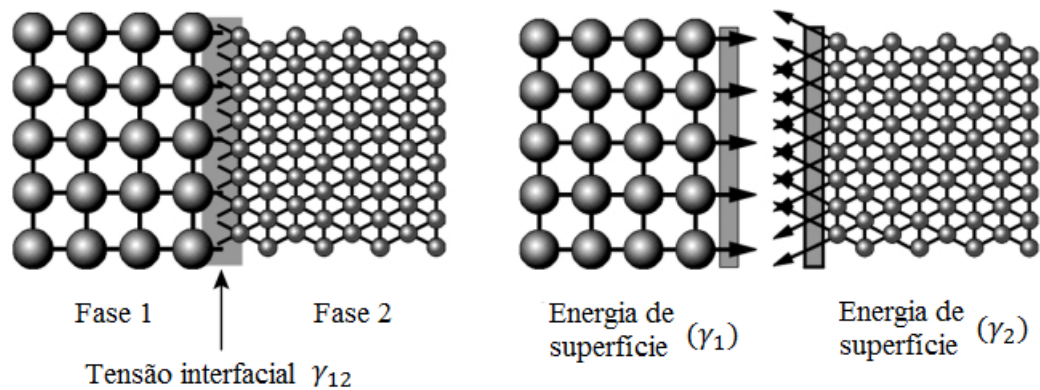


Figura 2.18 - Relação entre energia de adesão e energia de superfície.

Fonte: Adaptado de Lugschesder & Bobzin (2001).

A energia de adesão é uma característica do par tribológico, mas a energia de superfície é específica para cada material. É muito familiar o fato de os líquidos possuírem energia de superfície, ou tensão superficial, sendo esta energia a responsável pela maioria de suas peculiaridades, como a capilaridade, a formação de gotas em formato esférico e meniscos. Geralmente, estas características são vinculadas à tensão de superfície, mas elas são, simplesmente, a manifestação da energia de superfície. A adesão entre materiais na interface de contato foi investigada por meio da pressão de Hertzian (σ_{max}), expressa pela equação (10).

$$\sigma_{max} = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad 10$$

Este parâmetro relaciona a intensidade da força por área de contato exercida em uma interface, sendo P a força normal exercida, e ' a ', o raio de contato formado entre a amostra plana e a ponta esférica de raio ' r '. O raio de contato ' a ' é definido, segundo a teoria de Hertz,

pela deformação elástica que ocorre no contato entre as asperidades das superfícies (equação 11) (JOHNSON *et al.*, 1971).

$$a^3 = \frac{r}{K} \left(P + 3\gamma_{12}\pi r + \sqrt{\{6\gamma_{12}\pi r P + (3\gamma_{12}\pi r)^2\}} \right) \quad 11$$

K é um fator dependente do coeficiente de Poisson e do módulo de elasticidade dos materiais envolvidos no contato (JOHNSON *et al.*, 1971; CHAUDHURY & WHITESIDES, 1977). Foi observado por Johnson *et al.* (1971) que a área de contato entre corpos elásticos demonstrava, experimentalmente, uma área maior em comparação à área calculada usando-se apenas a equação de Hertz. Esse aumento da região foi atribuído à influência da energia de superfície em corpos em contato levemente carregados. Por isso, a teoria de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) incluiu um termo adesivo na definição do raio de contato, que é vinculado à propriedade de energia de superfície dos materiais em contato (γ_1 e γ_2), sendo $\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2$ (MINN & SINHA, 2010).

O coeficiente de atrito não é uma propriedade intrínseca do material e depende dos elementos presentes no seu sistema tribológico (BHUSHAN, 2013). Dentre os elementos de controle, as propriedades que agem diretamente na resistência dos materiais estão em destaque. Aplicação de revestimentos tribológicos é um modo de aumentar a resistência e minimizar danos (HOGMARK *et al.*, 2000). Como demonstrado por Caliskan *et al.* (2013) que compararam o tempo de vida de fresas em metal duro, sem e com revestimento, para usinagem em altas velocidades de aço endurecido. A ferramenta revestida com nanocamada (AlTiN/TiN) indicou o melhor resultado, tendo excedido o tempo de vida em 25% do nanocompósito (TiAlSiN/TiSiN/TiAlN), 77% do revestimento comercial (TiN/TiAlN) e 2.300% da ferramenta não revestida.

Shen & Meng (2013) modificaram o modelo de desgaste proposto por Archard para analisar a superfície microdesgastada de dispositivos de MEMS (microsistema eletrônico-mecânico) em silício revestido por magnetron sputtering com Ag-Cu-Ti, Ni-W, Pt ou W. Para o novo modelo, foi considerada a morfologia inicial da superfície, sendo esta característica importante na análise do tamanho das regiões isoladas de desgaste, ou “ilhas”, que foram formadas durante os testes. Os resultados de desgaste indicaram que a energia de superfície é tão importante quanto a resistência do material em dispositivos de MEMS. Assim, estudos envolvendo as propriedades de energia de superfície (γ) (SHEN & MENG, 2013) e molhabilidade (ZHANG *et al.*, 2018) têm demonstrado contribuir para a caracterização de materiais mais eficientes ao desgaste. No entanto, estas propriedades de superfície ainda são muito negligenciadas em estudos de contato direto entre sólido-sólido lubrificado (KALIN &

POLAJNAR, 2013) e também em sistemas com lubrificação a seco com o uso de revestimentos tribológicos.

A energia de superfície de revestimentos duros de CrC, CrN e CrAlN, depositados sobre ferramentas de trabalho a quente em aço, foi medida para diferentes tratamentos térmicos do substrato (500-550 °C) em Lugscheider *et al.* (2000). Foi demonstrado que materiais sem revestimento alteram significativamente suas características de superfície após tratamento térmico, sendo elevada sua propriedade de energia de superfície, principalmente pela componente polar, Figura 2.19. Este aumento foi explicado pelas forças intermoleculares do oxigênio, que são trazidas para a superfície durante o recozimento atmosférico das amostras. O oxigênio, com sua alta eletronegatividade, polariza as ligações interatômicas, e, por isso, todas as amostras revestidas apresentaram uma melhoria significativa do comportamento ao desgaste em comparação com o aço ferramenta não revestido.

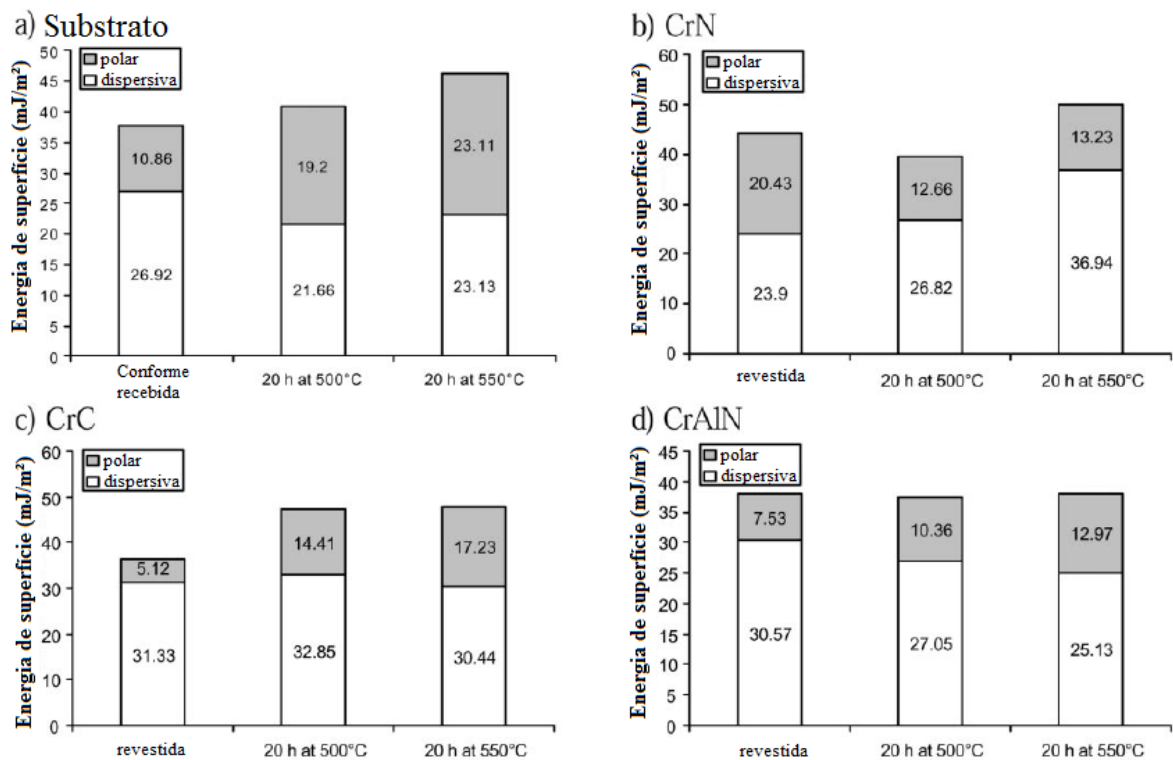


Figura 2.19 – Resultados das medidas de energia de superfície.

Fonte: Adaptado de Lugscheider *et al.*, 2000.

A relação entre o coeficiente inicial de atrito e a energia de superfície do filme de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e esferas de nitreto de silício (Si_3N_4), revestidas com PFPE e não revestidas, foi avaliada experimentalmente em baixas cargas

normais (15–75 mN) (MINN & SINHA, 2010). Após o teste de deslizamento, as imagens ópticas da superfície dos corpos em contato foram obtidas com o uso de um microscópio óptico, Figura 2.20. Elas revelaram a ocorrência de transferência de material para a superfície não revestida. O contato no movimento pode acarretar em danos provenientes de deformação plástica, transferência e perda de material, e estes ocorrem tanto no corpo quanto no contracorpo. A esfera de Si_3N_4 , sem a presença do revestimento, teve um aumento no valor da sua energia de superfície (de 17,9 para 21 mJ/m^2), sendo, portanto, inferida a sua relação com o aumento da adesão. O trabalho também indicou uma correlação com o coeficiente de atrito, que elevou exponencialmente com o aumento da energia de superfície no contato entre os pares.

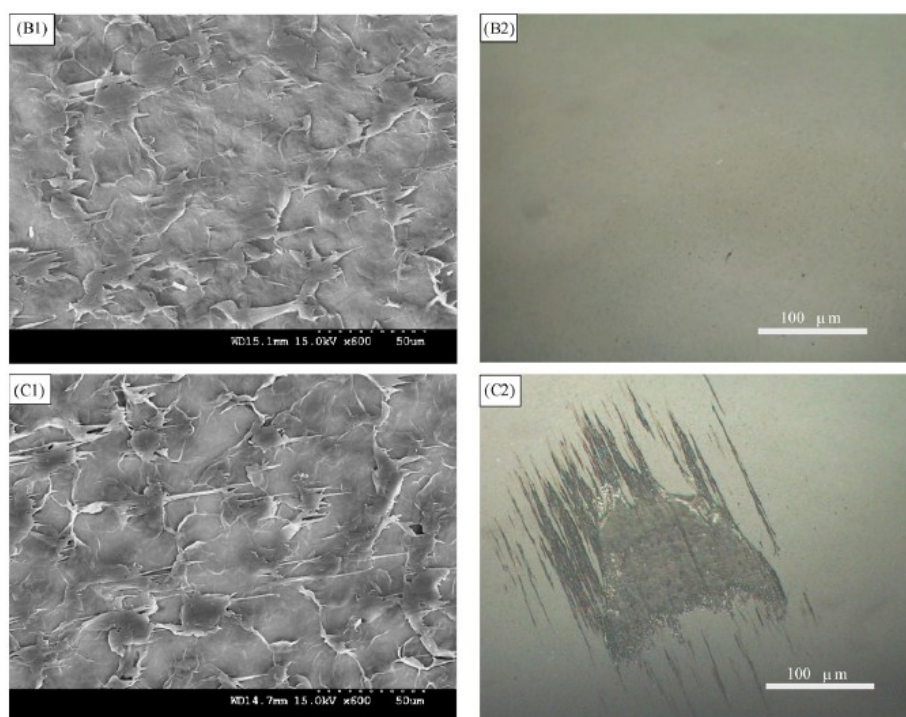


Figura 2.20 - (B1) UHMWPE e (B2) PFPE revestido em Si_3N_4 depois do deslizamento; (C1) UHMWPE e (C2) Si_3N_4 não revestido depois do deslizamento apresentando marcas de adesão em sua superfície.

Fonte: Adaptado de Minn & Sinha (2010).

2.4 Revestimentos tribológicos

Peças metálicas são frequentemente utilizadas como ferramentas ou componentes em processos de fabricação e, por isso, são expostas a danos em serviço devido a falhas de desgaste, causando a perda de dimensões e funcionalidade. Para reduzir o desgaste, dois caminhos são comuns: (i) substituição por materiais mais resistentes ou (ii) realizar

tratamento de superfície para aumentar a resistência mecânica do material (SANTECCHIA *et al.*, 2015). Dentre os tratamentos de superfície, o uso de revestimentos tem se mostrado uma maneira eficiente de melhorar o desempenho e a durabilidade dos materiais, especialmente daqueles expostos a ambientes agressivos ou a condições extremas de trabalho (SANTECCHIA *et al.*, 2015). Os revestimentos tribológicos são resultado da deposição de uma fina camada de material com espessura na faixa de 0,1µm – 10 µm, de modo que o substrato ainda exerça uma função no comportamento do atrito e do desgaste. Os revestimentos nitretados são usados com frequência porque combinam excelentes propriedades, como boa condutividade (KALSS *et al.*, 2006), dureza (PALDEY & DEEVI, 2003), estabilidade química (KALSS *et al.*, 2006) e resistência ao desgaste (VETTIVEL *et al.*, 2017). A função do recobrimento é reforçar as propriedades do substrato para minimizar os danos e aumentar o tempo de vida (LIMA & TREVISAN, 2002; HOLMBERG & MATTHEWS, 2009).

No desenvolvimento de novos materiais, é cada vez mais comum a combinação de diferentes compostos, com o intuito de melhorar suas propriedades de acordo com o objetivo da aplicação, podendo ser tribológicas (KUMAR *et al.*, 2014), ópticas (VLADUTA *et al.*, 2008), biomédicas (SURMENERVA *et al.*, 2016; HOSEINI *et al.*, 2008), magnéticas (SHENG & MENG, 2013) etc. A aplicação de revestimentos em ferramentas e elementos de máquinas tem aumentado constantemente, sendo uma maneira eficiente de reduzir o atrito e aumentar a velocidade de corte e, conseqüentemente, a produtividade (HOGMARK *et al.*, 2000; DINIZ *et al.*, 2006).

O trabalho de Aihua *et al.* (2012) comparou o comportamento do atrito e do desgaste dos revestimentos nitretados de TiN, TiAlN, AlTiN e CrAlN depositados sobre metal duro deslizando contra carboneto de silício em alta velocidade (120 m/min). O revestimento de TiAlN foi o que apresentou menor coeficiente de atrito e taxa de desgaste. A resistência ao desgaste, por impacto, dos revestimentos de CrN, AlCrN e AlTiN em metal duro, foi investigada por Mo *et al.* (2007) e Mo *et al.* (2013). Nesses trabalhos, o revestimento de AlTiN demonstrou baixa resistência ao desgaste entre os filmes investigados. Já o trabalho de Liu *et al.* (2016) comparou o desempenho de insertos cerâmicos, com e sem revestimento de TiCN, no torneamento de ligas de níquel, e os resultados mostraram um aumento significativo de produtividade com a aplicação do revestimento.

A aplicação de revestimentos à base de nitreto de titânio em ferramentas de usinagem tem sido muito empregada, visando, também, às limitações relacionadas ao impacto

ambiental, devido ao uso de óleos lubrificantes em operações de usinagem industrial (BOBZIN, 2017). A reciclagem e a eliminação de resíduos continuam sendo questões críticas de segurança e poluição que são constantemente discutidas. A usinagem a seco representa uma alternativa viável à usinagem por via úmida, mas requer técnicas de engenharia de superfície que proporcionam baixo atrito e superfícies resistentes ao desgaste, a fim de obter as mesmas vantagens oferecidas pelos fluidos de corte (PODGORNIK *et al.*, 2011).

O sistema formado entre substrato e revestimento e, principalmente, sua interface, enfrenta o desafio de otimizar a coexistência de materiais diferentes. Para atender aos requisitos tribológicos, a superfície revestida deve possuir uma combinação adequada de propriedades, como, por exemplo, dureza, elasticidade, resistência ao cisalhamento, tenacidade à fratura, expansão térmica e adesão (HOLMBERG & MATTHEWS, 2009). É muito importante que a aplicação do revestimento seja analisada como um sistema contendo quatro regiões distintas, como mostrado na Figura 2.21. No conjugado formado (substrato + revestimento), é desejado que a superfície do substrato tenha baixa reatividade química e, dependendo da aplicação, baixa ou alta rugosidade. O revestimento deve reunir propriedades como alta dureza, elasticidade, resistência ao cisalhamento e baixa condutividade térmica. Na interface, a aderência e a resistência ao cisalhamento da junção são importantes. Por fim, é relevante que o substrato contenha uma combinação adequada de propriedades junto ao revestimento, para evitar o seu deslocamento (HOLMBERG & MATTHEWS, 2009).

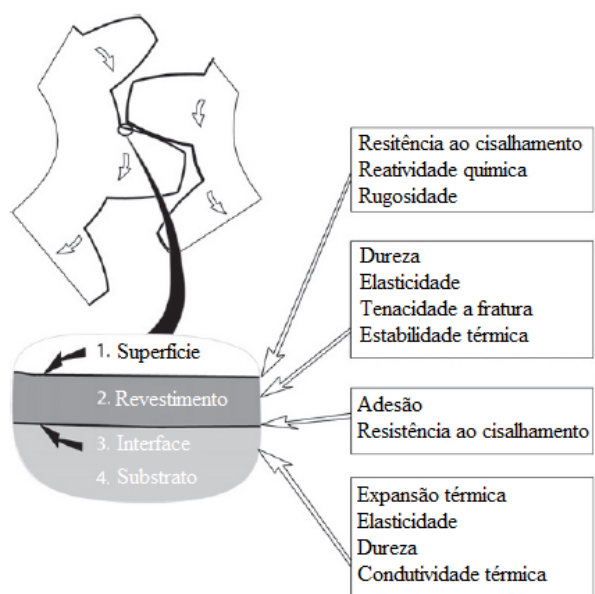


Figura 2.21 - Distinção das regiões e propriedades em uma superfície revestida.

Fonte: Adaptado de Holmberg & Matthews (2009).

A obtenção de resultados satisfatórios na aplicação de revestimentos está diretamente ligada ao desempenho do seu processo de deposição (HOGMARK *et al.*, 2000). Entre os principais processos de recobrimento, estão as técnicas de deposição física a vapor (physical vapour deposition - PVD) e deposição química a vapor (chemical vapour deposition - CVD), pois trabalham com uma grande variedade de componentes, composições e estruturas (BOBZIN, 2017).

A deposição PVD é um grupo de técnicas amplamente utilizado para se obter filmes finos. Geralmente, durante o processo, o material a ser depositado é evaporado de uma fonte sólida ou líquida (alvo) e transportado, na forma de plasma, para o substrato, onde ele se condensa formando o filme. A Figura 2.22 (a) mostra a configuração esquemática do processo. Dentre os diferentes tipos de técnicas PVD que podem ser aplicadas, a deposição por pulverização (Sputtering) é a mais comumente utilizada (SANTECCHIA *et al.*, 2015).

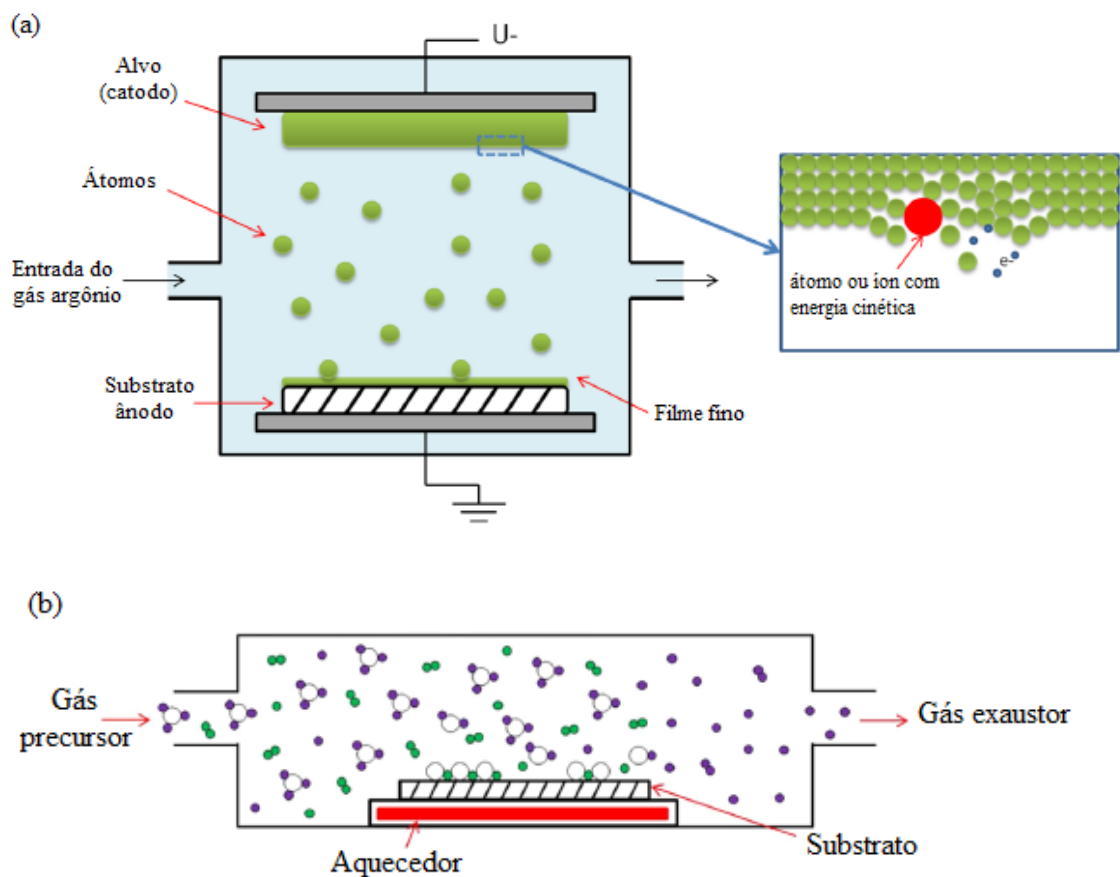


Figura 2.22 – Representação esquemática da deposição do tipo (a) PVD e (b) CVD.

Fonte: Adaptada de Santecchia *et al.*, 2015.

No processo de deposição de vapor químico (CVD), gases contendo material a ser depositado são introduzidos em uma câmara de reação, condensando-se no substrato para formar o revestimento, sendo que esse processo, normalmente, requer temperaturas de deposição na faixa de 800 a 1200 °C (HOLMBERG & MATTHEWS, 2009). A deposição por CVD pode ser realizada em um reator de parede quente ou em um reator de parede fria, sendo que, para o primeiro caso, o reator é colocado dentro de um aquecedor de resistência ou de um forno de tubo, de modo que o substrato a ser depositado e a parede do reator estejam na mesma temperatura. Em um reator de parede fria, apenas o substrato é submetido a aquecimento. Um desenho esquemático do processo CVD pode ser visualizado na Figura 2.22 (b) (SANTECCHIA *et al.*, 2015).

Cada elemento químico presente na composição do revestimento pode ser responsável pela definição de suas características (VIANNA & MACHADO, 2005). Revestimentos multicomponentes formados por elementos metálicos e não metálicos combinam os benefícios individuais de cada componente, refinando as propriedades dos novos materiais produzidos. Por exemplo, a presença do elemento cromo em filmes de AlCrN melhora a resistência à oxidação devido à formação de camada oxidada na superfície, com 150 nm de espessura, para temperaturas acima de 1100 °C, como relatado por Kalss *et al.* (2006). No entanto, a presença do elemento titânio nos revestimentos de TiAlN e AlTiN demonstrou aumento superior da reatividade química devido à sua alta afinidade com o oxigênio, que favoreceu a formação de filmes oxidados com espessuras de 350 nm e 250 nm a 900 °C. Condições de altas temperaturas propiciam a difusão dos átomos de alumínio e titânio do revestimento para a superfície, e a exposição ao oxigênio presente no ar ocasiona a formação da camada de óxido de titânio, seguida pela de óxido de alumínio.

Filmes de (Ti, Al)N são amplamente empregados na usinagem a altas velocidades, pois apresentam propriedades desejáveis nas operações, como alta dureza (~28 – 32 GPa), baixa tensão residual (~5 GPa), resistência à oxidação, alta dureza a quente e baixa condutividade térmica. A variação da quantidade relativa dos elementos titânio e alumínio, na composição do filme, pode demonstrar influência na propriedade de dureza, segundo Paldey & Deevi (2003). A Figura 2.23 exibe a relação obtida, na qual a fração molar do elemento varia de 0-1 pelo uso de diferentes cátodos nos processos de deposição, e a microdureza do filme aumenta de 19,6 GPa a um máximo de 31,4 GPa em 60% de Al. Para maiores adições do elemento, ocorre uma rápida redução da dureza, que alcança valores de 13,7 GPa em 90% de Al.

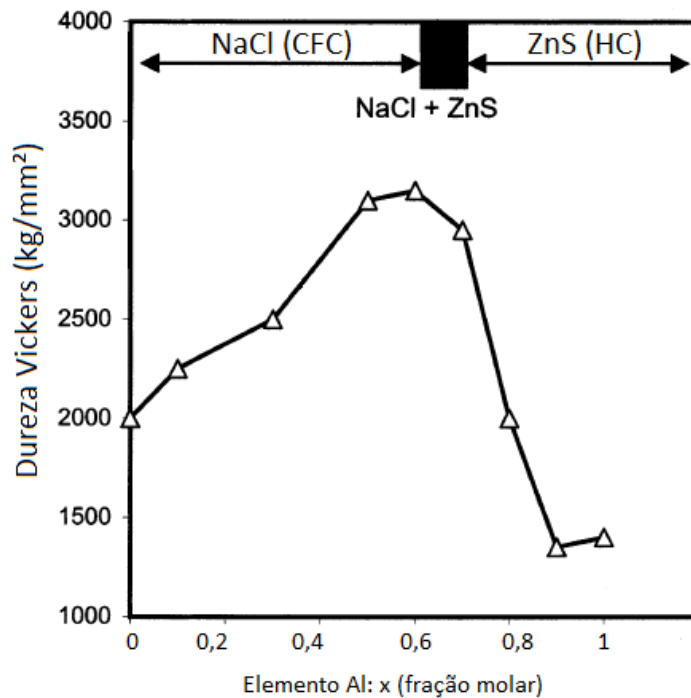


Figura 2.23 - Variação da microdureza dos filmes de $(Ti_{1-x}Al_x)N$ em função da fração molar de Al.

Fonte – Adaptado de Paldey & Deevi (2003).

Revestimentos ternários, como o $AlCrN$ e o $TiAlN$, mostram bons resultados em aplicações de alto desempenho de corte em metais. Uma das explicações possíveis é a estabilidade térmica desses revestimentos, que garante resistência à oxidação e à alta dureza em elevadas temperaturas (KALSS *et al.*, 2006). O alto teor do elemento alumínio, presente no revestimento de $AlTiN$, foi associado ao desgaste adesivo severo, favorecido pelo aumento da reatividade química do alumínio em altas temperaturas. A formação de óxido de alumínio indicou fragilidade ao revestimento (AIHUA *et al.*, 2012), reafirmando a influência dos elementos sobre as propriedades dos materiais. Conforme já salientado por Paldey & Deevi (2003), estudos voltados à correlação entre variáveis e propriedades são importantes para a otimizar a utilização de filmes em aplicações tribológicas.

O trabalho de Fox-Rabinowicz *et al.* (2005) indicou que altas concentrações de alumínio no filme de $(Ti_{0,1}Cr_{0,2}Al_{0,7})N$, revestido em ferramentas para fresamento de alto desempenho de aço H13 (HRC50), exibiram tempo de vida duas vezes maior em comparação ao revestimento de $TiAlN$. Este resultado foi vinculado à adaptabilidade tribológica do revestimento, que forma tribofilmes de alumina e cromo sob as condições de operação. Os filmes protegem a superfície contra a interação adesiva do material da peça de trabalho e

melhora a lubrificação na interface, sob as condições severas do atrito em altas temperaturas na usinagem de aços endurecidos.

Diversos estudos têm demonstrado a influência da dureza de revestimentos finos na sua resistência ao desgaste. A correlação estabelecida pela razão dureza e módulo de elasticidade (H/E) indica a habilidade do filme em se deformar com o substrato sem fraturar (HOLMBERG & MATTHEW, 2009). A razão H/E também aponta que, na avaliação do desgaste, não necessariamente o material mais duro é o mais resistente (LEYLAND & MATTHEWS, 2000). Ni *et al.* (2004) apresentaram um estudo do efeito da razão H/E em revestimentos de nitreto de cromo (CrN), com variação de subcamadas, depositado em alumínio. O estudo revelou que baixos valores de coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste podem ser alcançados em estruturas com elevada razão entre dureza e módulo de elasticidade, sendo a dureza moderada.

Caliskan *et al.* (2013) utilizaram a razão H^3/E^2 como um indicador da resistência à deformação plástica do revestimento, ou seja, para maiores valores da razão H^3/E^2 , melhor a indicação de resistência; entretanto, o material é mais sujeito a fratura frágil. Os resultados do trabalho mostraram que nanocamada de AlTiN/TiN, sendo o material mais macio testado e com a razão H^3/E^2 com valor intermediário, obteve melhor resistência ao desgaste e consequente aumento do tempo de vida em insertos de metal duro para fresamento.

Sumenerva *et al.* (2016) investigaram as propriedades da dureza e do módulo de elasticidade em revestimento de hidroxiapatite ($\sim 0,7 - 0,8 \mu\text{m}$) depositado em substratos metálicos de aço, liga de magnésio e titânio. No ensaio de nanoindentação, perceberam-se variações dos valores de dureza (Figura 2.24) e do módulo de elasticidade, de acordo com a profundidade da indentação. Para profundidades de indentação próximas à superfície ($hc < 80-100 \text{ nm}$), as variações são provavelmente influenciadas pela estrutura interna do próprio revestimento, que podem formar grãos de tamanhos e formas variadas ao longo da espessura do filme. O aumento da distância, com o crescimento da espessura no filme e a diferente composição do substrato, afeta o mecanismo de crescimento do filme. Para maiores profundidades de indentação ($hc > 100 \text{ nm}$), ocorre redução dos valores, que convergem para os valores de dureza do substrato. Essa redução é, provavelmente, induzida pela proximidade com o substrato, influenciando a deformação do indentedor.

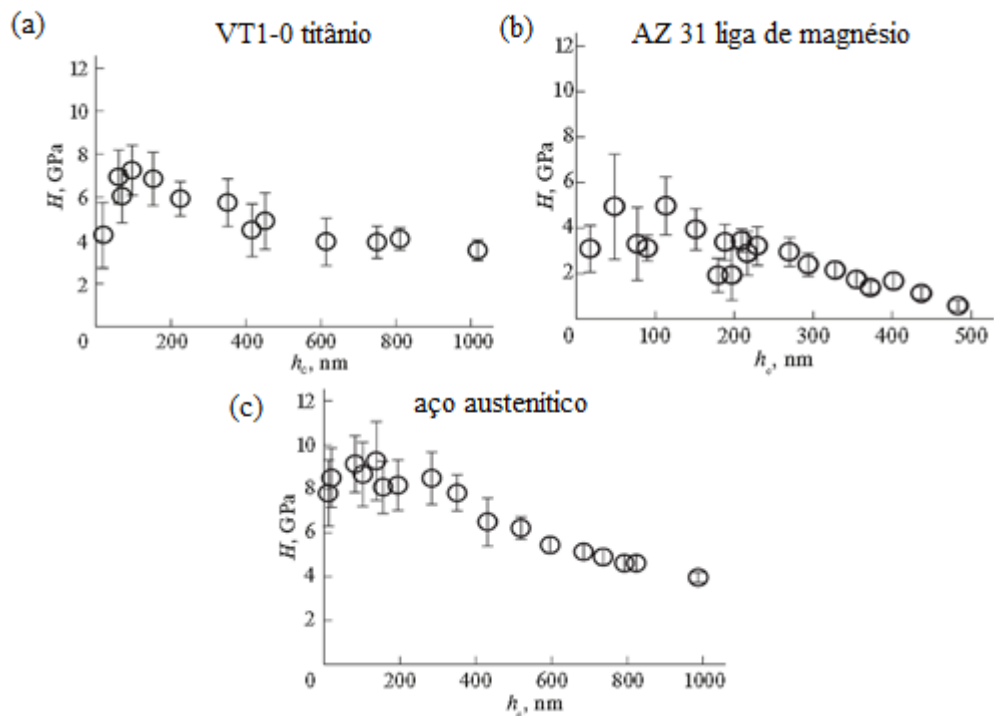


Figura 2.24 - Medidas de nanodureza (H) vs. Profundidade de indentação (h_c) do revestimento de HA depositado por Rf magnetron sputtering em diferentes substratos: a)VT1-0 titânio; b) AZ 31 liga de magnésio e c) aço austenítico (12Kh18N10T).

Fonte: Adaptada de Sumenerva *et al.* (2016)

O mesmo comportamento foi percebido por Ma *et al.* (2006) em medidas de dureza para revestimentos de TiN e TiAlN depositados em aço nitretado (V820). Portanto, ambos os fatores contribuem para as variações de medidas das propriedades mecânicas dos revestimentos, ficando evidente a importância de não se exceder a zona de deformação em 10% da espessura do filme. Os valores adequados a esta recomendação refletem as propriedades do revestimento sem a influência do substrato.

A Figura 2.25 exhibe o comportamento da condutividade térmica de TiAlN, AlTiN e AlCrN, sendo notadas diferentes reações dos materiais com a temperatura. O AlCrN apresenta uma diminuição de condutividade com o aumento da temperatura a partir de 250 °C, enquanto TiAlN e AlTiN mantêm uma relação proporcional crescente. No entanto, de modo geral, esses revestimentos apresentam baixa condutividade térmica, isto é, na faixa de 3-11 W/m²K, sendo muito inferior a condutividade de 80 W/m²K encontrado em metais e no metal duro. A baixa condutividade térmica garante que o calor gerado na operação de corte seja conduzido para o cavaco em vez da ferramenta, auxiliando a resistência contra o desgaste desta. A comparação entre os três revestimentos indica que o AlCrN possui a menor condutividade.

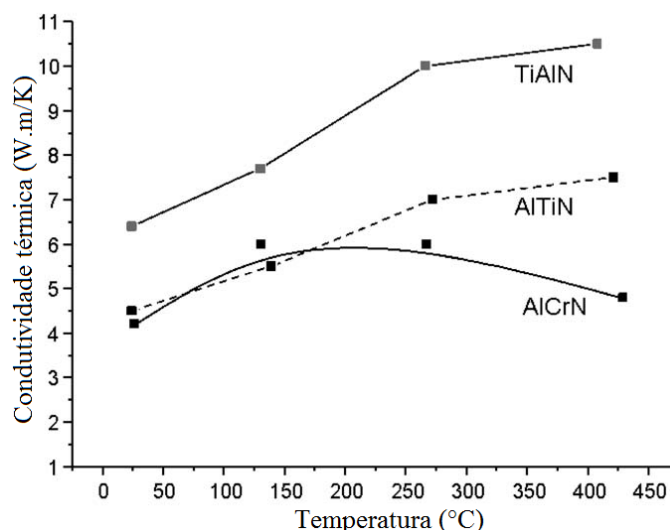


Figura 2.25 - Dependência da temperatura na condutividade térmica de revestimentos ternários nitretados.

Fonte – Adaptado de Kalss *et al.* (2006).

Aplicações que envolvem materiais cerâmicos, especialmente óxido de alumínio, nitreto de titânio e carboneto de titânio, em ferramentas de corte, são uma ótima proteção contra difusão e desgaste abrasivo em altas temperaturas. Muitas pesquisas têm mostrado o desenvolvimento de revestimentos microestruturados e nanocompósitos (FOX-RABINOVICZ *et al.*, 2005 e FOX-RABINOVICZ *et al.*, 2010), como estruturas em multicamadas ou graduais (SANTOS, 2009), de modo a alcançar o melhor comportamento tribológico, usinabilidade e aumento de tempo de vida.

Nos mercados competitivos, soluções são continuamente desafiadas ao aumento de produtividade, forçando os parâmetros de trabalho a condições mais severas. Para garantir a resistência ao desgaste dos materiais em condições mais severas, a manipulação de suas propriedades continua a ser aplicada, mas apresentando limitações devido às suas inter-relações. Por exemplo, a propriedade de dureza do material representa a sua capacidade de resistir à deformação plástica; quanto mais duro o material, maior esforço deve ser realizado para ruptura de suas ligações internas, sendo, portanto, o material potencialmente mais resistente ao desgaste. Porém, em contrapartida, o material também se torna mais sensível ao impacto, estando mais propenso à fratura (ruptura frágil). Esta característica está diretamente relacionada à redução da tenacidade, percebida pelo monitoramento do módulo de elasticidade do material (HOLMBERG & MATTHEWS, 2009).

Do mesmo modo, ao se trabalhar com o aumento da adesão de revestimento tribológico no substrato, para reduzir possíveis falhas por deslocamento, que aumentam o desgaste, o revestimento também fica exposto ao aumento da força de adesão nos pontos de

contato com outros materiais, em sua superfície. Consequentemente, a intensificação do mecanismo de adesão, no contato, pode aumentar o desgaste. Portanto, a projeção das propriedades de um material não pode ser analisada individualmente, mas como uma funcionalidade e equilíbrio dentro do sistema tribológico de sua aplicação.

Muitas propriedades foram amplamente investigadas para serem selecionados revestimentos mais resistentes ao desgaste, como dureza (VETTIVEL *et al.*, 2017), tenacidade (LEYLAND & MATTHEWS, 2000), composição (AIHUA *et al.*, 2012), morfologia da superfície (rugosidade) (FENG *et al.*, 2017), adesão (ZHANG *et al.*, 2018), ou uma combinação destes (LIU *et al.*, 2016). Mais discretamente, estudos envolvendo as propriedades da superfície, como energia de superfície (γ) e molhabilidade, também mostraram contribuir para o desenvolvimento de materiais mais resistentes ao desgaste (SHEN & MENG, 2013). Além disso, a influência da energia de superfície na molhabilidade entre revestimento e lubrificantes também foi considerada (LUGSCHEIDER & BOBZIN, 2001). O entendimento da correlação entre as propriedades auxilia no entendimento do comportamento ao desgaste e na seleção de materiais para o melhor desempenho do sistema.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na presente seção, serão apresentados os procedimentos adotados para a realização dos ensaios da tese. O diagrama da Figura 3.1 resume a metodologia de trabalho proposta.

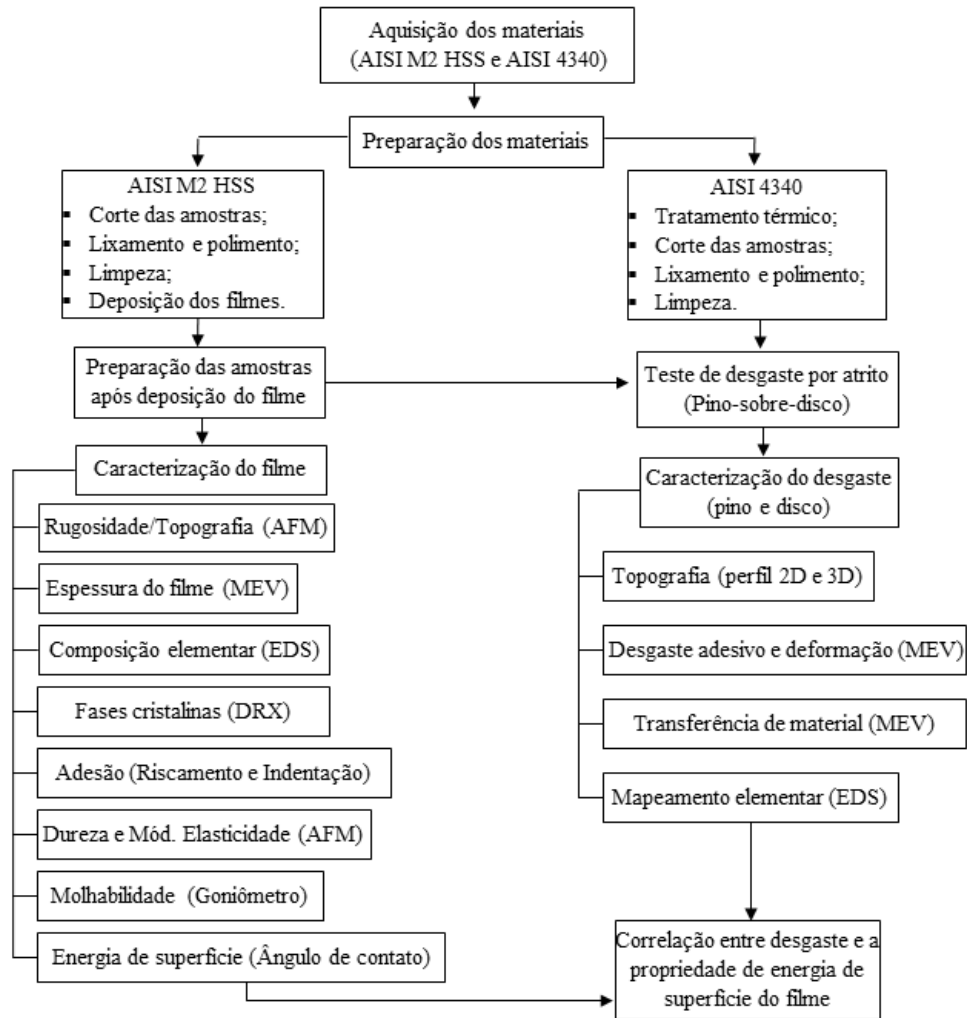


Figura 3.1 - Fluxograma do plano de trabalho.

Fonte – Elaborado pela autora.

3.1 Aquisição e preparação do material

O par tribológico estudado neste trabalho foi constituído pelo aço AISI 4340 e pelo aço ABNT M2 HSS revestido em AlCrN (Alcrona®) e TiAlN (Futura®). O aço ABNT M2 HSS foi fornecido pela empresa *Fertech*, Figura 3.2. Na sequência, as amostras (Figura 3.2 (a)) foram submetidas a lixamento, polimento, limpeza por ultrassom e secagem. A

rugosidade superficial das amostras foi estabelecida em $Ra = 0,010 \pm 0,004 \mu\text{m}$, sendo medida pelo rugosímetro da marca Taylor Robson Surtronic 25. Superfícies de substratos com elevada rugosidade têm sido associadas à presença de defeitos microscópicos na topografia de filmes (SVEEN *et al.*, 2013); portanto, a preparação das amostras (polimento do substrato) ajuda a melhorar a qualidade do revestimento depositado. Por fim, as amostras foram enviadas à empresa *Balzers S.A* para a deposição do revestimento, sendo empregado o processo magnetron sputtering PVD (Physical Vapour Deposition).

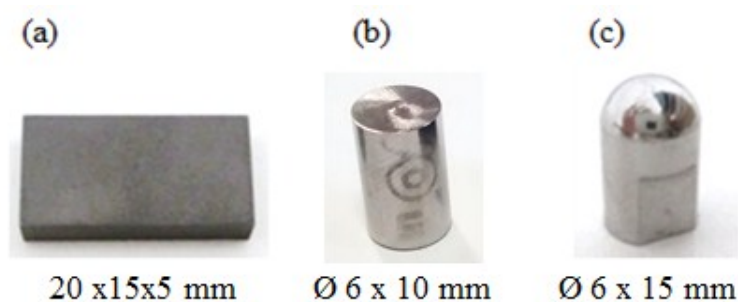


Figura 3.2 - Corpos de prova para ensaios de caracterização dos revestimentos.

Fonte: Elaborado pela autora.

O material do contracorpo aço AISI 4340 foi fornecido pela empresa Açoliver LTDA., sendo sua composição química confirmada em teste apresentado na Tabela 3.1. O material foi tratado termicamente por recozimento, visando ao alívio de tensões, para sua homogeneização. O recozimento foi realizado em temperatura de 690°C durante quatro horas, seguido de resfriamento dentro do próprio forno até temperatura ambiente. Após tratamento térmico, realizou-se a medida de dureza Vickers (HV) com o durômetro WOLPERT, modelo D-6700. A média de seis medições indicou dureza de 240 ± 1 HV. O tratamento térmico aparenta ter amaciado o material, uma vez que referências da literatura indicam o valor de 250 ± 10 HV para material conforme recebido (KUMAR *et al.*, 2017) e valores de ~ 290 HV (CHOU, 2002) e ~ 280 HV (SADAT & BAILEY, 1987) para o aço AISI 4340 após tratamento térmico de recozimento. No entanto, para a realização dos experimentos deste trabalho o critério a ser mantido foi a padronização, portanto o estado de dureza final das amostras por estarem homogêneos atendem os experimentos. Na sequência, placas com dimensões de $30 \times 30 \times 5$ mm foram cortadas, e suas superfícies, lixadas, para redução e homogeneização da rugosidade em $Ra = 0,02 \mu\text{m}$, sendo usado o rugosímetro para as medidas (Taylor Robson-Surtronic 25 model).

Tabela 3.1 – Composição química do aço AISI 4340.

Elemento	Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	V
Composição (%)	0,025	0,386	0,737	0,116	0,660	0,212	1,664	0,008	0,009	0,290	0,003

Fonte: Elaborada pela autora

3.2 Caracterização dos revestimentos

Após as amostras retornarem do processo de deposição do revestimento, foram realizados os procedimentos de limpeza e preparação da superfície, de acordo com a técnica de caracterização empregada, descrita a seguir.

3.2.1 Análises visuais por MEV e composição química por EDS

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análises visuais da superfície e medidas de espessura do revestimento. As imagens da espessura foram obtidas em seção transversal de amostras embutidas em resina previamente polida, sendo utilizado o microscópio eletrônico de varredura *Jeol* modelo JSM-IT300 do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Minas, e o modelo Quanta FEG 3D FEI, do Centro de Microscopia da UFMG. Para a análise da composição química elementar dos revestimentos, foi empregado o espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), sendo este equipamento um acessório do MEV utilizado para registrar a concentração de elementos em uma profundidade de 1 a 3 μm de penetração do feixe de elétrons na superfície.

3.2.2 Topografia e rugosidade

A topografia da superfície dos revestimentos foi medida em áreas de 100 μm^2 pelo microscópio de força atômica da marca NanomechPro™ Toolkit, do Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.3 Fases cristalinas por DRX

A difratometria de raios-x (DRX) é um método de análise não destrutivo, sendo uma das principais técnicas de caracterização de fases cristalinas. Cada sólido cristalino tem seu padrão característico de difração de raios-x, que pode ser usado como sua “impressão digital”, permitindo, assim, identificação de composição de fase (ORÉFICE *et al.*, 2012).

Para a caracterização das fases cristalinas presentes nos filmes de AlCrN e TiAlN, foi utilizada a difração por meio do equipamento Philips PW 1710, do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFGM. As especificações técnicas do difratômetro e os parâmetros de varredura utilizados foram: radiação: Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$); voltagem de tubo: 40 kV; corrente: 20 mA; cristal monocromador de grafita; ângulo inicial (2θ): 10° ; ângulo final (2θ): 90° ; espaçamento (step size): $0,02^\circ$ e geometria Bragg-Brentano.

3.2.4 Adesão ao substrato por ensaio de riscamento

O objetivo do ensaio de riscamento é avaliar o desempenho dos conjugados revestimento/substrato, relacionando possíveis trincas e/ou fraturas do revestimento com a carga aplicada segundo a norma DIN EN1071-3 (2005). O teste foi efetuado pelo equipamento de esclerômetro, desenvolvido pelo Laboratório de Tribologia e Materiais, da UFU, o qual pode ser visualizado na Figura 3.3. A dinâmica do ensaio consistiu em riscar as superfícies revestidas por meio de um penetrador Rockwell ao longo de um comprimento de 4,0 mm com velocidade de riscamento de 0,01 mm/s. A carga de penetração foi aumentada progressivamente a uma taxa de 12,5 N/mm, chegando ao final do percurso com uma carga máxima de 50 N. A posição de possíveis trincas ao longo do risco deve ser observada por microscopia óptica e relacionada ao gráfico de força normal gerado no ensaio, caracterizando a carga crítica do revestimento avaliado (TELES *et al.*, 2017).

Durante o deslizamento do penetrador, o conjugado pode apresentar diferentes tipos de falhas. Os resultados são influenciados por diversos fatores, como as propriedades mecânicas do substrato e do revestimento, a adesão entre o revestimento e o substrato, a espessura do revestimento e a geometria do penetrador. Além destes, as tensões residuais, a rugosidade superficial e o atrito entre o penetrador e a superfície são igualmente importantes (BULL & BERASETEGUI, 2006; TANGENA *et al.*, 1989).

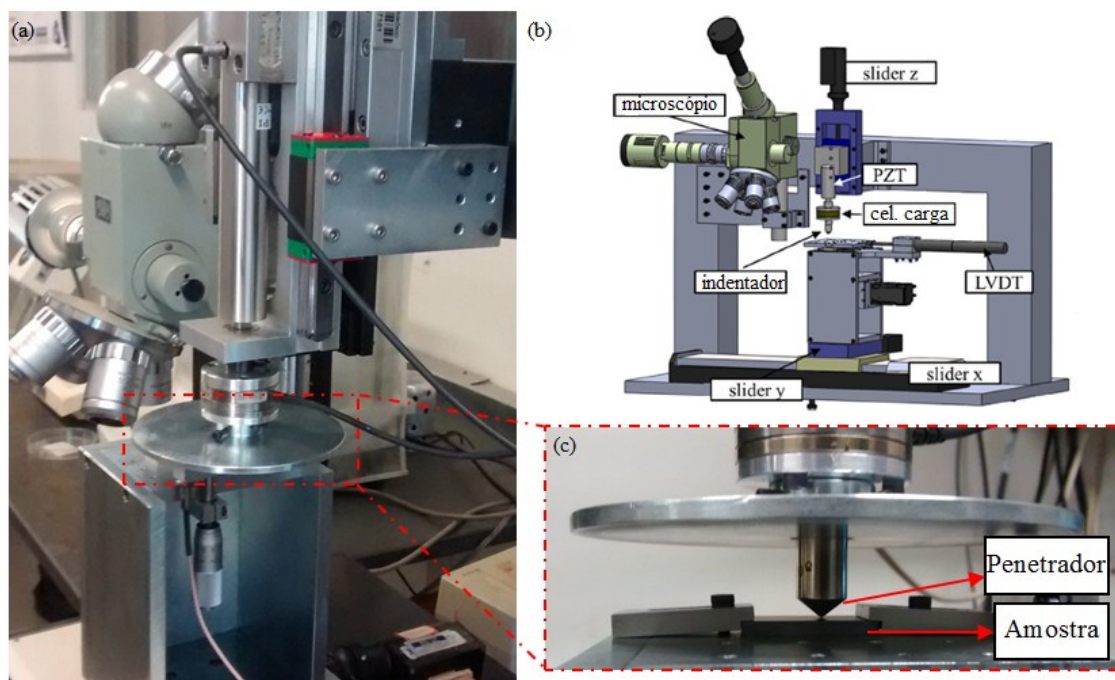


Figura 3.3 – (a) Equipamento de riscamento, (b) Estrutura do equipamento e (c) Detalhe da indentação.

Fonte: Adaptado de Teles *et al.* (2017).

3.2.5 Adesão por ensaio de indentação

Para avaliar a adesão qualitativa do revestimento sobre substrato metálico, foi considerado o método conhecido como Indentação Rockwell, descrito pela norma VDI 3198, muito utilizado industrialmente devido à sua praticidade (VIDAKIS *et al.*, 2003). O ensaio para este trabalho foi realizado com um durômetro convencional (WOLPERT, modelo D-6700), ajustado para realizar as medidas de dureza Rockwell, com carga de 60 e 100 kgf sobre a superfície do corpo de prova revestido, do qual foram realizados três ensaios para cada carga. O teste consistiu na indentação em superfície revestida para avaliar a adesão após o esforço, Figura 3.4, com o objetivo de analisar o comportamento do filme sob tensões impostas pelo carregamento estático do indentedor. Apesar dos filmes cerâmicos terem durezas elevadas, estas não interferiram na indentação, devido à sua espessura micrométrica. Além disso, a dinâmica do ensaio consistiu em avaliar a deformação do filme por meio da propagação de trincas e deslocamento nas regiões internas e bordas das indentações marcadas na superfície.

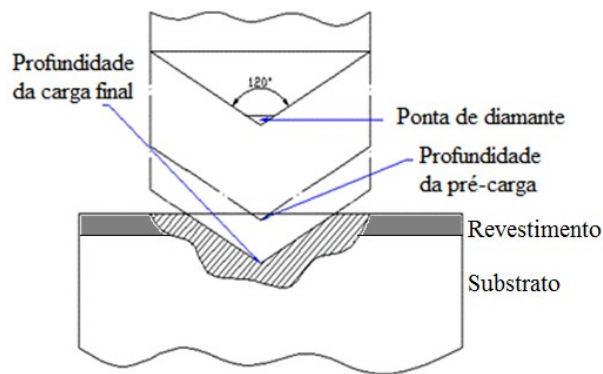


Figura 3.4 – Representação esquemática da indentação rockwell.

Fonte – Adaptado de Fonseca *et al.* (2008).

Com o auxílio de um microscópio óptico, as imagens foram registradas e avaliadas pelos padrões de falhas estabelecidos pela norma. É importante salientar que o controle da qualidade visual torna-se mais efetivo quando os métodos de microscopia eletrônica e espectroscopia são utilizados (VIDAKIS *et al.*, 2003). Para avaliar qualitativamente a adesão do filme, foi realizada uma avaliação visual das indentações por imagens de MEV e o mapeamento da composição química após os ensaios. Para complementar a análise foi realizada um tratamento visual das indentações por EDS, distinguindo-se as regiões por com deslocamento do filme por diferenciação dos elementos químicos nas imagens pelo software Image Tool®. Por fim, para avaliar a adesão qualitativa do revestimento, a norma VDI 3198 propõe uma comparação visual, conforme demonstra a Figura 3.5, de modo a classificar as falhas provocadas pela indentação, sendo que a adesão do filme é diretamente correlacionada à classificação proposta.

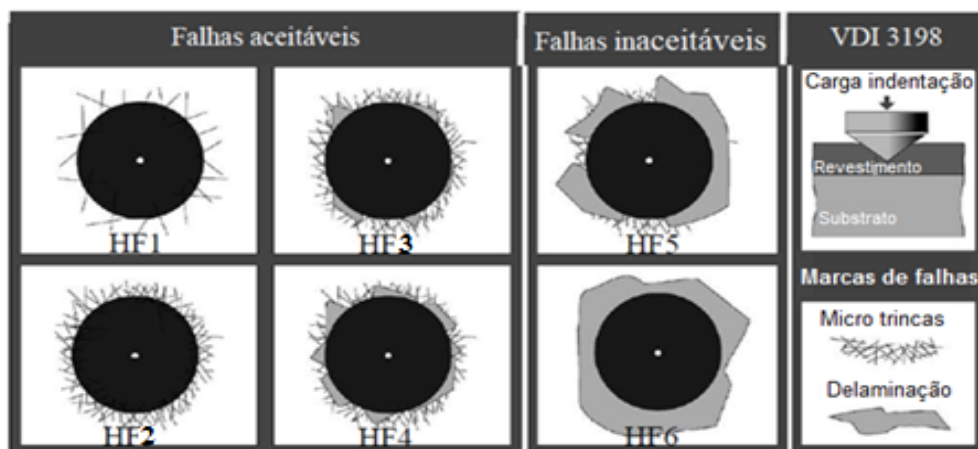


Figura 3.5 - Padrões de avaliação do ensaio de indentação de acordo com a norma VDI 3198.

Fonte: Vidakis *et al.* (2003).

3.2.6 Dureza e módulo de elasticidade

Os ensaios de nanoindentação por penetração instrumentada foram realizados na superfície topográfica dos revestimentos. O equipamento utilizado foi o microscópio de força atômica, da marca NanomechPro™ Toolkit, do Centro de Microscopia da UFMG, o qual possui um software para o cálculo dos valores de dureza e módulo de elasticidade por meio dos dados adquiridos durante a formação das curvas de indentação, com base no método de Oliver e Pharr (COOPER *et al.*, 1994; FISCHER-CRIPPS, 2001). A carga máxima aplicada foi de 6,0 mN, de modo a manter a profundidade de indentação abaixo de 10% da espessura total do revestimento, para minimizar possíveis influências do substrato nos resultados. O modo de aplicação de carga usado foi o de Carregamento/Descarregamento (*Load/Unload*), com tempo de permanência (*hold time*) de 10 segundos na carga máxima e taxa de variação da carga de 1,0 mN/s, sendo realizadas 18 sucessivas indentações para cada revestimento.

A nanoindentação pode ser usada para estudar as propriedades mecânicas de sólidos, como a resistência à adesão e o desenvolvimento das deformações elásticas e plásticas. Revestimentos depositados com pequenas espessuras (na ordem de dezenas ou centenas de nanômetros) podem ter suas propriedades de resistência confiavelmente determinadas pelo método (FISCHER-CRIPPS, 2011).

3.2.7 Ângulo de Contato (molhabilidade)

A técnica clássica para caracterizar a hidrofobicidade e estimar a energia de superfície em materiais é o ângulo de contato (θ). Há vários métodos para a determinação do ângulo de contato estático, sendo que o método da gota estática é um dos mais utilizados (GAMA, 2014). Ele consiste em detectar o perfil de uma gota em contato com a superfície por meio de uma câmera que grava a imagem da gota sobre a superfície estudada. A gota é observada por meio de uma lente de baixo aumento, a qual estima os ângulos de contato dos lados direito e esquerdo da gota via software Digidrop. Antes das medições, as superfícies foram limpas por ultrassom (ultrassônico Branson 1800) com detergente, depois, com etanol, e secas em ar quente.

A Figura 3.6 apresenta as imagens das gotas de água e glicerol depositadas sobre as superfícies do revestimento de AlCrN para medidas do ângulo de contato formado na interface entre o líquido e a superfície do sólido. O equipamento utilizado foi o Pixelink DGD

Inst DI, do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da UFMG. As medições foram realizadas em temperatura ambiente e ao ar, com uma gota depositada sobre a superfície da amostra por meio de uma microsseringa. Utilizaram-se gotas de 10 μ L dos líquidos de referência água destilada e glicerol. Para cada combinação de líquido e superfície, a gota foi depositada duas vezes em diferentes locais da amostra e a medição do ângulo de contato foi repetida 12 vezes para cada gota. Em seguida, os valores do ângulo de contato foram avaliados pelo critério estatístico de Chauvenet, que é usado para definir uma dispersão aceitável em torno do valor médio de um determinado conjunto de medidas (COLEMAN & STEELE, 1989). E por fim, o valor médio do ângulo de contato foi determinado.

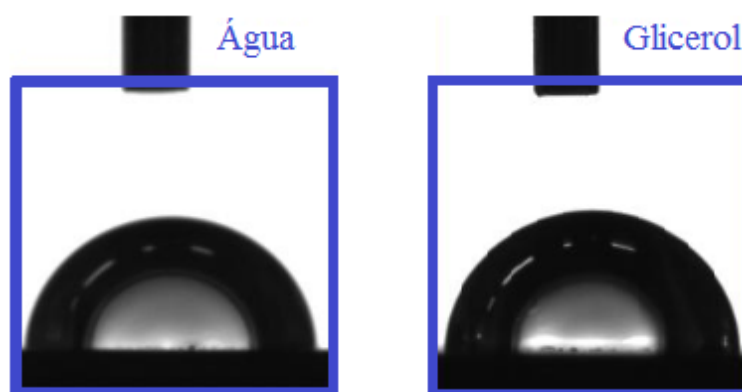


Figura 3.6 - Imagem das gotas de água e glicerol para as medidas do ângulo de contato sobre a superfície do revestimentos de AlCrN.

Fonte – Elaborada pela autora.

3.2.8 Energia de superfície

As medidas de ângulo de contato, com os líquidos de referência, foram usadas para definir a energia de superfície pelo método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), conforme mostrou a equação (4). Sendo γ_L a energia de superfície do líquido de referência e γ_L^d e γ_L^p as componentes dispersiva e polar da energia de superfície dos líquidos de referência, respectivamente; e γ_S^d e γ_S^p as componentes dispersiva e polar da energia de superfície do sólido, nessa ordem. Os valores da energia de superfície da água destilada ($\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, e $\gamma_L^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$) e glicerol ($\gamma_L^d = 34,0 \text{ mJ/m}^2$, e $\gamma_L^p = 30,0 \text{ mJ/m}^2$) foram calculados conforme (PANG *et al.*, 2015). Para determinar os valores da energia de superfície do sólido, a equação pode ser rearranjada e plotada como $(\gamma_L^p)^{0,5}/(\gamma_L^d)^{0,5}$ versus $\gamma_L(1 +$

$\cos \theta)/(1 + \gamma_L^d)^{0,5}$. Assim, a inclinação e a intercepção da curva no eixo y revelam os valores das componentes polar e dispersiva da energia de superfície do sólido.

3.3 Desgaste por atrito

Foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento, com a finalidade de avaliar o comportamento tribológico dos pares de materiais em contato por deslizamento. Para os testes, utilizou-se um tribômetro do tipo pino sobre disco Micro Test, modelo MT, do Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais da UFMG.

Os testes de deslizamento foram realizados de acordo com a norma ASTM G99/05. As amostras foram limpas por meio de ultrassom, com álcool, por cerca de 5 minutos, para remoção de impurezas da superfície antes dos ensaios. Os pinos utilizados foram de topo esférico em aço AISI M2 revestidos com AlCrN e TiAlN; e, como contracorpo, o aço AISI 4340 foi usado como amostra plana. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (~ 25 °C), sem lubrificação e com uma réplica. Os parâmetros utilizados nas duas condições dos ensaios estão detalhados na Figura 3.7.

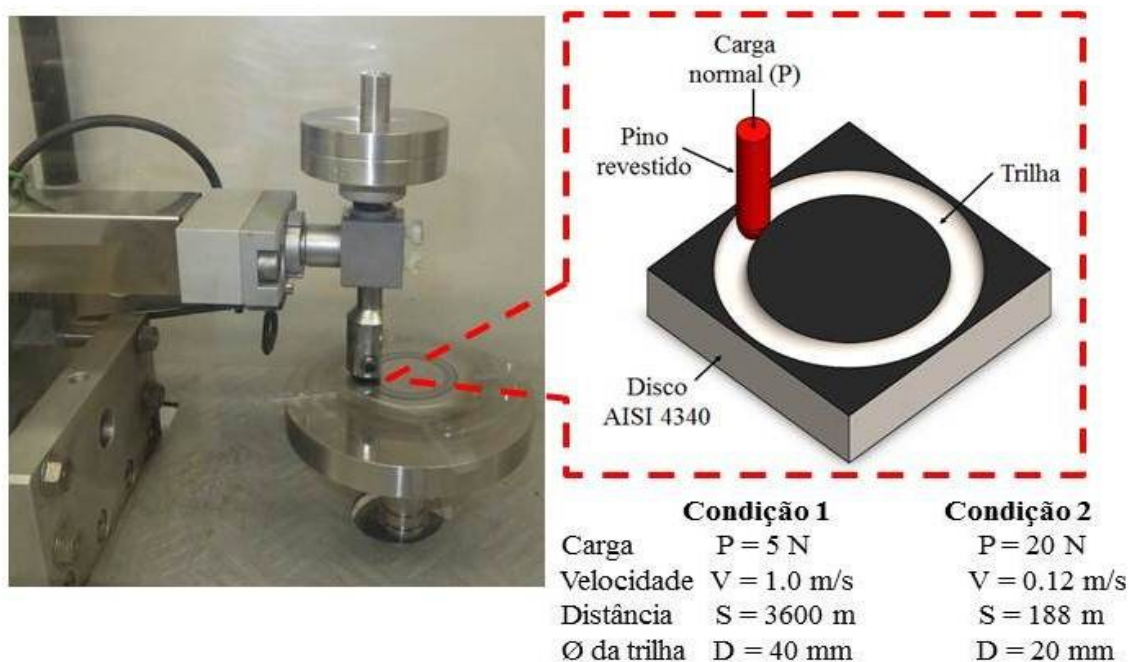


Figura 3.7 - Montagem do ensaio de Pino-Sobre-Disco e detalhamento dos materiais e condições de ensaio.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Os parâmetros utilizados foram escolhidos com base, a princípio, no levantamento de dados em trabalhos acadêmicos (Tabela 3.2), seguido por pré-testes práticos. Os dados de força de atrito foram coletados por meio do programa Nanovea Tribometer Software.

Tabela 3.2 – Parâmetros dos ensaios de pino-sobre-disco em diversos revestimentos.

Reference	Coating	Deposition Method	Substrate	Counterpart	Testing parameter
Pulugurtha <i>et al.</i> (2007)	CrAlN, AlCrN, CrN	Magnetron sputtering	Steel, WC	Al ₂ O ₃	0,1 m/s; 5 N; 1000 m
Bobzin <i>et al.</i> (2007)	Cr _{1-x} Al _x N	Magnetron sputtering	100Cr6	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄	0,05 m/s; 5 N; 10-500 m
Ding & Zeng (2005)	CrAlN	RU magnetron sputtering	HSS	Al ₂ O ₃	0,2 m/s; 10 N; 2000 m
Caliskan <i>et al.</i> (2013)	TiN/TiAlN, TiAlN	Magnetron sputtering	WC-Co, AISI D2	Al ₂ O ₃	0,1 m/s; 5 N; 107 m
Mo <i>et al.</i> (2007)	AlCrN ; TiAlN	arc-evaporation PVD	WC	Si ₃ N ₄	0,17 m/s; 5N; 300 m
Mo & Zhu (2009)	CrN, AlCrN, AlTiN	Multi-arc ion plating	WC	Si ₃ N ₄	0,17 m/s; 5N; 300 m
Tang <i>et al.</i> 2012	TiN/AlN, TiN	Pulsed laser deposition (PLD)	Stainless steel	Si ₃ N ₄	0,03 m/s; 5N
Grzesik <i>et al.</i> (2006)	TiAlN	cathodic arc evaporation	WC	Steel, gray cast	0,5; 1,0 e 1,5 m/s; 10; 20 e 30 N; 250 m
Ramadoss <i>et al.</i> (2013)	TiAlN	Magnetron sputtering	WC-12Co	Steel, SiC, Al ₂ O ₃	0,04 m/s; 5N
Zhang <i>et al.</i> (2018)	TiAlN	Cathode arc-evaporation	WC+6%Co	Steel	0,01 m/s; 40N; MOS ₂ (lub)
Heinrichs <i>et al.</i> (2013)	TiN, AlCrN	PVD	HSS	Steel	1,0; 2,0; 3,92 m/s; 50 N; 2,4-4,3 m
Bressan <i>et al.</i> (2001)	TiAlN, TiCN	PVD	M2 HSS; WC	Electric steel	0,5 m/s; 19,5 e 29,5 N; 200 m
Vettivel <i>et al.</i> (2017)	TiN, TiAlN and AlCrN	Cathodic arc deposition	Stainless steel	WC-Co	0,32-0,75 m/s; 3-6 N; 580-1500 m
Rodriguez <i>et al.</i> (2002)	TiN, TiCN, TiAlN, CrN, ZrN	arc-evaporation PVD	HSS	WC	0,07 m/s; 2,94 N
Spain <i>et al.</i> (2005)	CrAlN, TiAlN, TiN and CrN	PA-PVD	AISI M2 steel	WC-Co	0,1 m/s; 2,5 N; 1257 m
Aihua <i>et al.</i> (2012)	TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN	Cathodic arc-evaporation PVD	WC-Co	SiC	2 m/s; 10 N; 679 m

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.1 Caracterização do desgaste

As análises de taxa de desgaste foram determinadas pela equação do coeficiente de desgaste específico (k), sendo demonstrada pela equação (12):

$$k = \frac{\pi DA}{PS} \quad 122$$

Na equação, “D” é o diâmetro da trilha [mm]; “A”, a área da seção transversal da trilha desgastada em [mm²]; “P”, a carga normal aplicada em [N]; e “S”, a distância percorrida durante o ensaio em [m] (FENG *et al.*, 2017). A seção transversal da pista de desgaste (A) foi obtida com um perfil de contato (Hommelwerk T8000, 6.2) do Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFGM. A área da seção foi medida em quatro locais distintos da pista, e o desvio padrão do coeficiente de desgaste foi calculado usando-se esses valores. As análises dos mecanismos de desgaste no interior das trilhas e na superfície dos pinos, após os ensaios, foram realizadas com o auxílio do MEV, EDS e perfilometria tridimensional.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As técnicas escolhidas para a caracterização dos materiais buscaram obter informações que pudessem ser relevantes para a dinâmica do contato tribológico, de modo a auxiliar na explicação dos eventos de desgaste ao final do processo. Maior atenção foi voltada à análise da molhabilidade e energia de superfície, de forma que seus resultados pudessem ser correlacionados a outras propriedades mecânicas avaliadas nos materiais e também ao comportamento ao desgaste.

4.1 Caracterização dos revestimentos

Os itens subsequentes mostram a identificação de características e propriedades dos revestimentos de AlCrN e TiAlN.

4.1.1 Análises visuais de topografia, espessura e composição química

As imagens dos planos de vista da superfície dos revestimentos de AlCrN-ALCRONA® e TiAlN-FUTURA® estão demonstradas na Figura 4.1 (a) e (b), respectivamente. De modo geral, ambos os revestimentos apresentaram uma topografia com incrustações aleatórias de partículas em coloração clara, que são conhecidas como macropartículas ou *droplets*, constituídas por elementos metálicos que não reagiram adequadamente com o nitrogênio durante o processo de deposição do filme (AIHUA *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2014). As crateras, ou vales, foram intensificadas pelo desprendimento das macropartículas do próprio filme. Revestimentos depositados pelo processo PVD empregam elevada energia, gerando filmes com microestrutura densa e reduzida porosidade (RIEDL *et al.*, 2013; HOGMARK *et al.*, 2000; HOLLERWEGE *et al.*, 2014).

A Figura 4.2 mostra o perfil 3D e a imagem topográfica da superfície dos revestimentos, indicando que a topografia confirma a presença das macropartículas, mais evidentes no revestimento de AlCrN, Figura 4.2 (a). Já o perfil do filme de TiAlN não permitiu uma análise visual com detalhes (Figura 4.2 (b)), o que pode ser vinculado à presença de sujidades na ponta da sonda que percorreu a amostra.

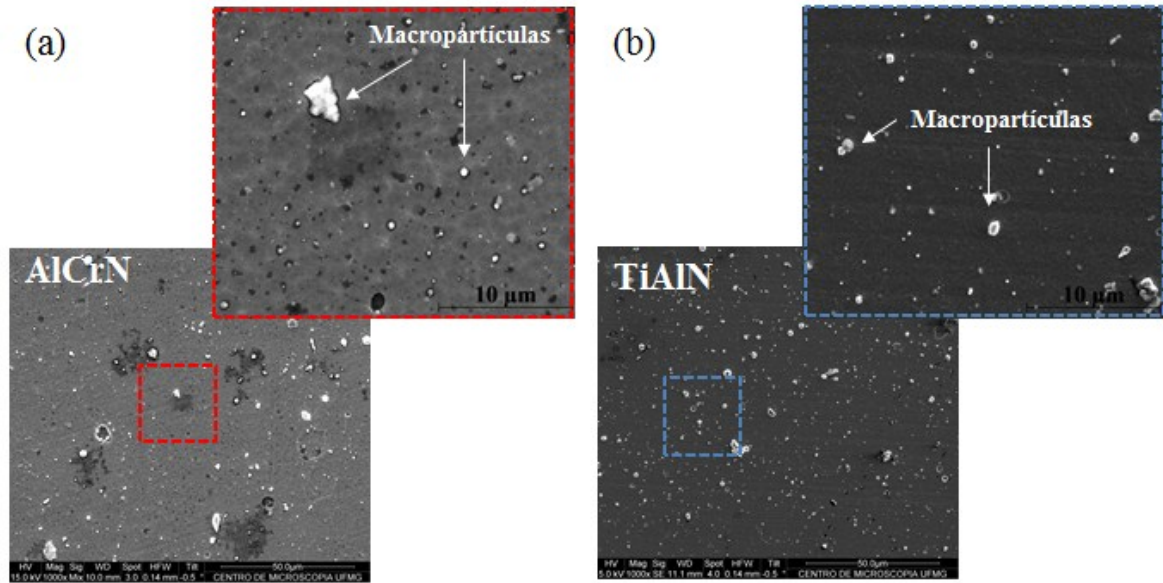


Figura 4.1 - Imagem de MEV do plano de vista da superfície dos revestimentos (a) AICrN e (b) TiAlN.

Fonte – Elaborada pela autora.

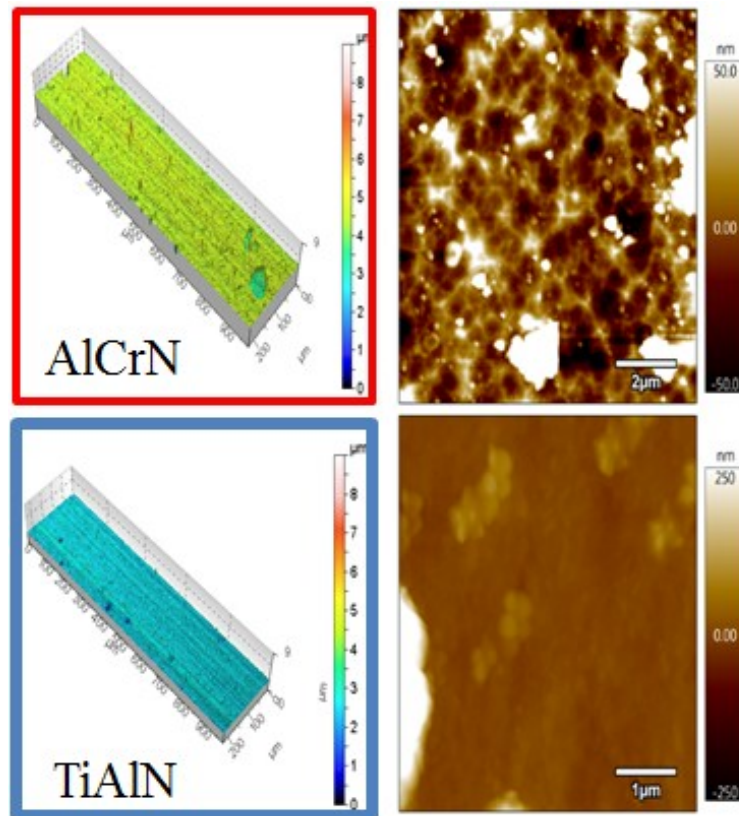


Figura 4.2 - Imagem de perfilometria 3D e topografia por AFM da superfície dos revestimentos.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

As medidas de rugosidade obtidas por meio da técnica de AFM estão apresentadas na Tabela 4.1. Os resultados não indicaram diferenças significativas entre os valores dos revestimentos analisados. Os substratos de ambos os revestimentos passaram pelo mesmo processo de preparação da superfície, sendo este um fator que pode ter contribuído na rugosidade final dos revestimentos, mesmo ocorrendo possíveis diferenças nas deposições dos distintos revestimentos (AlCrN e TiAlN). A rugosidade do substrato pré-deposição influencia a rugosidade final dos filmes.

Tabela 4.1 - Valores de rugosidade e espessura dos revestimentos.

Filme	Rugosidade Ra [μm]	Espessura [μm]
AlCrN	0,061 \pm 0,030	6,27 \pm 0,14
TiAlN	0,067 \pm 0,029	3,28 \pm 0,19

Fonte – Elaborada pela autora.

Podem ser observados, na Figura 4.3, a seção transversal e os espectros da composição química elementar dos revestimentos. Os resultados de EDS confirmam a composição dos filmes em estudo como revestimentos ternários, e não houve variação percentual entre os elementos químicos dos filmes, sendo estes fixos e predeterminados comercialmente pelo fabricante. A composição química dos filmes ternários de AlCrN e TiAlN pode interferir nas propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao desgaste. Paldey & Deevi (2003) relatam que a dureza dos revestimentos de $\text{Ti}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ foi altamente influenciada pela quantidade relativa de Ti e Al presente no revestimento; já a análise da variação da composição de alumínio entre 0-1 mostrou máximo valor de dureza do filme, com 60% de Al. Reiter *et al.* (2005) também identificaram que a variação da composição química dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ apresentou os mais altos resultados de dureza e tensão compressiva entre 46-71% de composição em alumínio. Quando o percentual dos elementos metálicos foi comparado entre os revestimentos em estudo, o filme de TiAlN evidenciou o maior percentual de elementos metálicos (Ti e Al =72%) em sua composição, em comparação com AlCrN (Al e Cr = 67,5%). Além disso, entre a distribuição percentual dos elementos metálicos, temos $\text{Ti}_{56}\text{Al}_{44}\text{N}$ e $\text{Al}_{51}\text{Cr}_{49}\text{N}$, o que demonstra uma diferença na distribuição do elemento alumínio na composição dos filmes. Dessa forma, é preciso ressaltar que não é possível fazer uma

comparação direta entre a composição dos filmes, pois estes são formados por elementos diferentes que orientam suas propriedades.

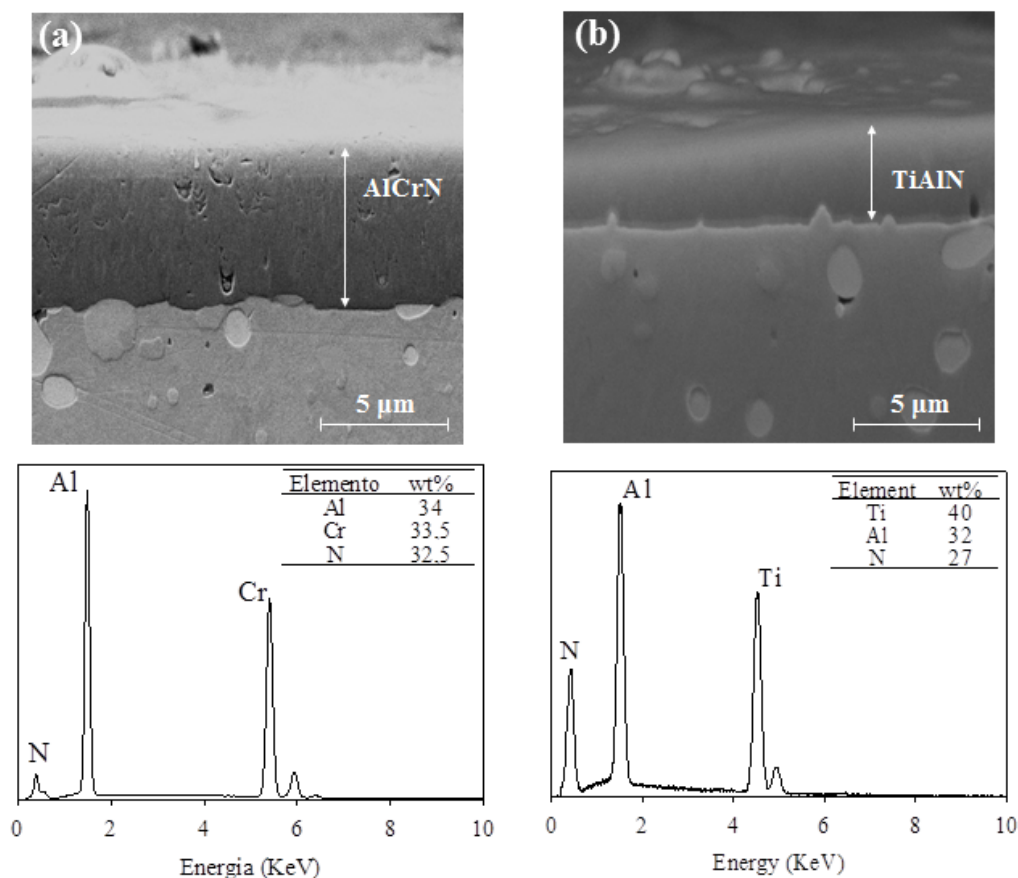


Figura 4.3 - Imagem de MEV da seção transversal e composição elemental por EDS dos revestimentos de (a) AlCrN e (b) TiAlN.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Na Figura 4.3, mostra-se o perfil comparativo das espessuras, e a Tabela 4.1 indica seus valores. As tensões residuais, tanto trativas quanto compressivas, são inevitáveis no processo de deposição de filmes finos devido às diferenças de condutividade térmica entre o revestimento e o substrato (HOLMBERG & MATTHEWS, 2009). Os revestimentos mais espessos tendem a concentrar mais tensões, e se estas forem, em maioria, trativas, o risco da formação de trincas e de deslocamento do revestimento mais espesso pode aumentar. Além disso, uma espessura maior limita a flexibilidade para seguir as deformações impostas à superfície, e, quando o esforço é solicitado, altas concentrações de tensões também vão favorecer a falha do revestimento (HOLMBERG *et al.*, 2006). Como as análises de tensões residuais não são consideradas neste trabalho, apenas a influência da espessura dos revestimentos foi julgada para tentar prever o comportamento sobre contato dos filmes.

Assim, a maior espessura do revestimento de AlCrN pode favorecer a existência de tensões trativas em sua estrutura, sendo estas, portanto, desfavoráveis à adesão do filme ao substrato (PANG *et al.*, 2015).

4.1.2 Identificação estrutural dos revestimentos por DRX

A estrutura cristalina dos filmes de AlCrN e TiAlN e do substrato (AISI M2) foi analisada pelos difratogramas de DRX na Figura 4.4. A investigação mostrou que os espectros dos filmes foram influenciados pelo substrato de aço AISI M2, uma vez que a alta intensidade dos picos da estrutura cristalina do ferro (α -Fe) foi percebida no difratograma dos revestimentos. A Figura 4.4 (a) mostra a identificação dos picos da fase α -Fe (ccc – cúbica de corpo centrado) referentes ao aço AISI M2 medido diretamente sobre o substrato sem revestimento e também percebido nas amostras revestidas. Revestimentos considerados finos (na ordem de microns de espessura) permitem que o feixe de raio-X transpasse o filme, atingindo também o substrato. Por esta razão, os planos cristalográficos (110) e (200) referentes ao substrato são identificadas nos difratogramas dos revestimentos. Esta ocorrência também foi relatada no trabalho de Ramadoss *et al.* (2013), que realizaram a deposição de filmes com diferentes razões entre Al/Cr em substrato do aço AISI M2.

A Figura 4.4 (a) também identifica a região dos picos com caráter multifásico referente aos filmes, no canto superior, à esquerda da imagem. No processo de deposição, os alvos sólidos bifásicos em (Al, Cr) e (Al, Ti), na presença de nitrogênio gasoso, respectivamente para a formação dos filmes de AlCrN e TiAlN, possibilitam a formação de estruturas variadas com os elementos disponíveis. As estruturas foram identificadas pela comparação dos picos de maior intensidade com fichas padrões. Para o filme de AlCrN, os padrões indicam a formação das estruturas Cr₂N e CrN, Figura 4.4 (b). Estes apresentam picos idênticos às difrações realizadas diretamente na estrutura identificada no trabalho de Birol (2013), no qual, para o filme de TiAlN, foram identificadas as fases cúbicas de AlN e TiN, sendo seus planos cristalográficos preferenciais (311) e (200).

A identificação de fases cúbicas nos filmes está coerente com a análise percentual dos elementos, que, segundo Paldey & Deevi (2003), para a faixa de 60-70% de Al, ocorre a coexistência das fases cúbica e hexagonal encontradas na estrutura do TiAlN, e o aumento da concentração de Al acima de 70% resulta na mudança total de estrutura cúbica para hexagonal. Uma percepção similar foi encontrada para o filme de AlCrN, em que, segundo

Reiter *et al.* (2005), as concentrações entre 65-75% de Al são estabilizadoras da fase cúbica no AlCrN; entretanto, o estudo relatou que, para 68% de Al, a fase hexagonal (Cr_2N) se mostrou presente na estrutura do AlCrN. A substituição do átomo de Cr pelo Al, com menor raio atômico na estrutura do fcc-CrN, resultou na transformação de fase da estrutura cúbica para hexagonal. Entretanto, as análises deste trabalho indicaram que menores percentuais de Al, sendo 51% para AlCrN, permitiram a identificação da fase Cr_2N na estrutura do filme. Por fim, as estruturas identificadas demonstraram normalidades dos filmes em estudo.

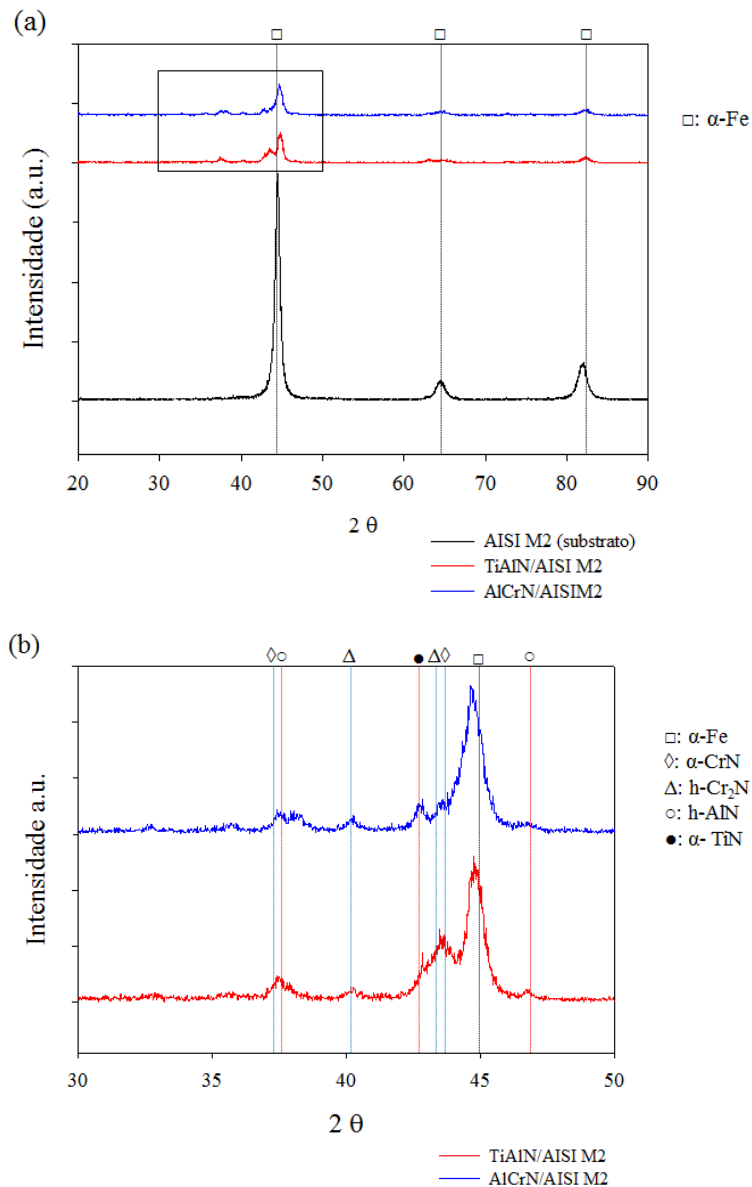


Figura 4.4 - (a) Comparação entre os difratogramas de raio-x do substrato em aço AISI M2 e dos revestimentos AlCrN e TiAlN. (b) Identificação dos picos cristalinos referentes aos revestimentos.

Fonte - Elaborada pela autora.

4.1.3 Avaliação adesiva – Ensaio de Riscamento

Os resultados dos ensaios de riscamento dos revestimentos AlCrN e TiAlN depositados sobre aço AISI M2 são mostrados nos gráficos de carga normal progressiva em função da distância percorrida pelo indentador, Figura 4.5. O ensaio de riscamento foi aplicado para avaliar a adesividade qualitativa e quantitativa de revestimentos. A avaliação adesiva é voltada para o comportamento do filme sobre a deformação plástica inevitável do substrato durante o processo de formação do risco. Os filmes devem manter uma boa coesão estrutural para resistir à quebra de ligações internas durante as solicitações de tração, evitando a formação de trincas, sendo também preciso resistir às tensões cisalhantes que favorecem o rompimento adesivo das ligações entre substrato e revestimento, para o deslocamento deste.

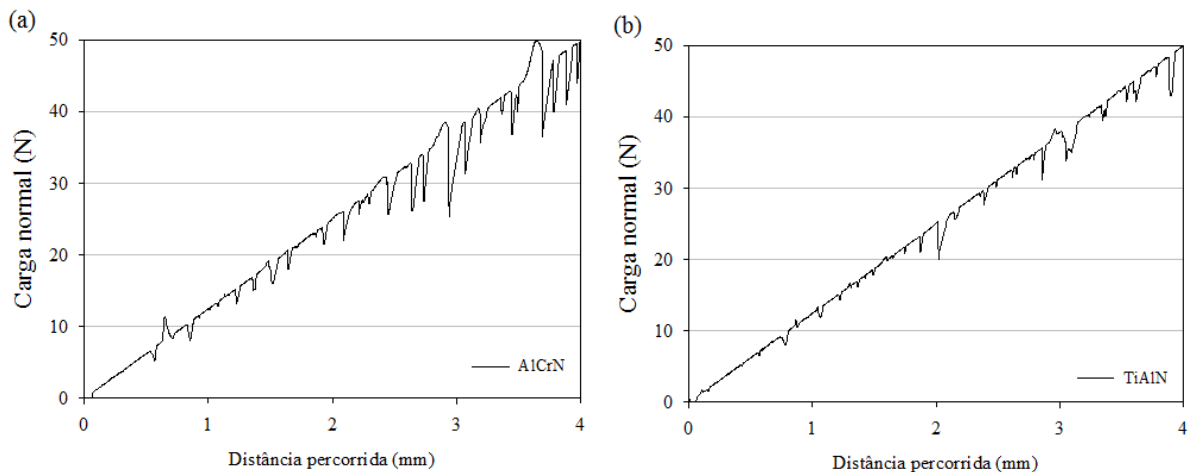


Figura 4.5 - Ensaio de risco para superfície revestida com a)AlCrN e b)TiAlN. Carga progressiva variando de 0-50 N em um comprimento de 4,0 mm.

Fonte – Elaborado pela autora.

As deformações proporcionadas pelo contato do indentador sobre o sistema revestimento/substrato são refletidas nas flutuações da carga. O comportamento da carga sobre o revestimento TiAlN mostrou-se mais estável ao longo de todo o percurso, com pequenas flutuações no último milímetro percorrido para cargas próximas à máxima de 50 N (~5 Kgf), Figura 4.5 (b). Já o comportamento do risco sobre o AlCrN apresentou variações com maiores amplitudes após metade do percurso; no entanto, não houve nenhum ponto mais acentuado, que indicasse o deslocamento do filme, Figura 4.5 (a). A carga reduz sua intensidade em contatos de menor resistência, como no início e na propagação de trincas,

expondo o substrato e causando um alívio de tensões, o que facilita o escoamento e a deformação do material durante o movimento (TELES *et al.*, 2017). Portanto, a baixa intensidade das flutuações indica uma relaxação gradual do filme e uma alta intensidade à quebra de ligações, ocasionando escoamento de material.

A melhora da adesão, ou ancoramento de revestimentos ao substrato, permite o retardo do deslocamento, melhorando, portanto, a resistência no contato por deslizamento. Lugscheider *et al.* (1999) demonstraram que as maiores cargas críticas em teste de riscamento do revestimento TiHfN também apresentaram valores elevados da componente polar da energia de superfície.

A Figura 4.6 expõe, de modo geral, o aspecto do início e fim dos riscos sobre o revestimento AlCrN, sem demonstrar deslocamento evidente do filme, tal como o comportamento das curvas já indicava.

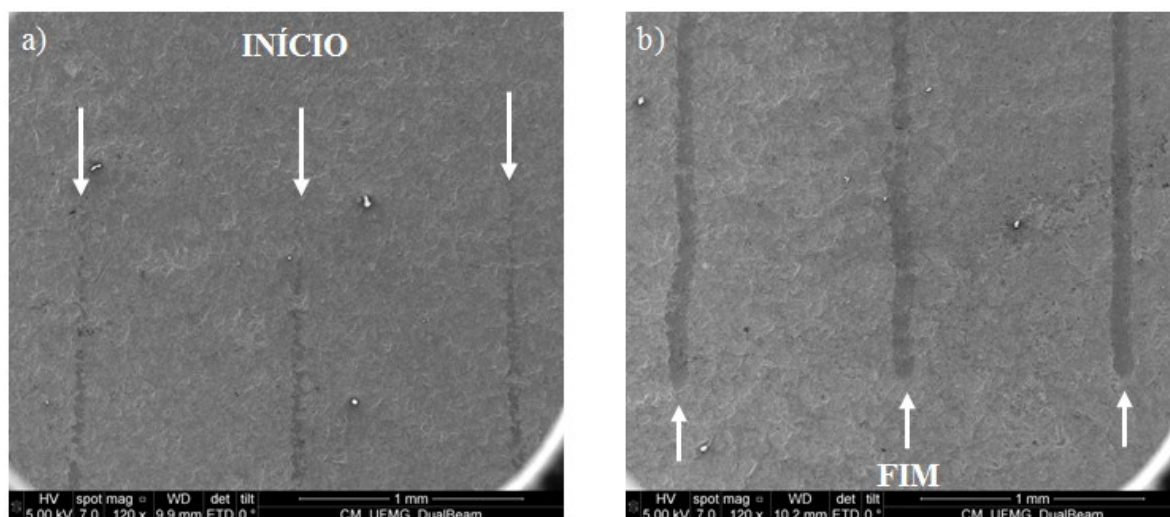


Figura 4.6 - Riscos sobre a superfície do revestimento de AlCrN. a) Início e b) Final do carregamento.

Fonte – Elaborado pela autora.

Para investigar a ocorrência de microtrincas com a elevação da carga próxima ao máximo e aprofundar no comportamento do teste, foram feitas ampliações por MEV e perfilometria dos riscos, visando identificar mecanismos de falha dos revestimentos e realizar medidas de profundidade. A Figura 4.7 mostra a ampliação do final do risco sobre os revestimentos de AlCrN e TiAlN, sendo delimitada a região de borda (*pile-up*) pelo desenho em linha vermelha. A quebra do filme é percebida principalmente nas bordas com mudança

brusca de morfologia e no aspecto quebradiço do filme, onde ocorre um acúmulo do material deformado, empurrado no fim de curso do indentador.

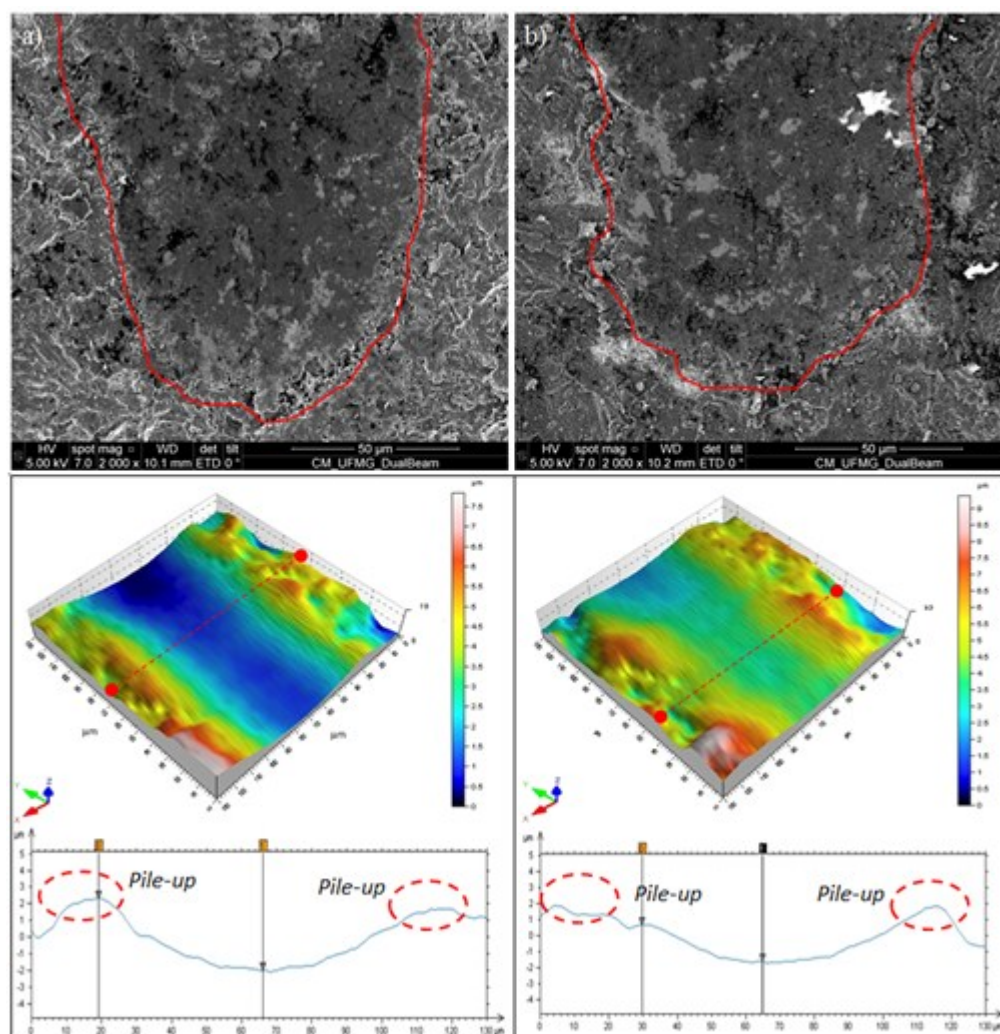


Figura 4.7 - Ampliação da região final ao risco e perfilometria da região. a) AlCrN e b) TiAlN.

Fonte – Elaborada pela autora.

A formação do *pile-up* é confirmada pelos perfis 2D e 3D traçados sobre os riscos. A deformação plástica provocada pela indentação aumentou a área superficial do substrato devido à formação do sulco e do *pile-up* na borda. As análises perfilométricas indicaram profundidade de deformação plástica com valor máximo de 2,0 μm , confirmando que a indentação do risco não ultrapassou a espessura dos revestimentos.

Os revestimentos possuem flexibilidade limitada, principalmente o AlCrN, pela maior espessura. Os revestimentos com maiores espessuras tendem a concentrar mais tensões internas, aumentando a tendência à formação de trincas e ao deslocamento, por causa das falhas por alta concentração de tensões (HOLMBERG *et al.*, 2006). Os revestimentos não

acompanham a deformação plástica do substrato, e, conseqüentemente, o filme trinca ao longo de sua estrutura e se propaga, formando microfaturas que o fragmentam e o espalham localmente. A avaliação da adesividade dos filmes de AlCrN e TiAlN pelo ensaio de riscamento foi realizada apenas de modo qualitativo, pois, com a análise da variação da carga pelos gráficos e, tão pouco, pela análise visual, não foi possível indicar a posição de aparecimento das primeiras trincas. Estas, juntamente com o deslocamento do filme, apenas foram identificadas ao final dos riscos, em condições máximas de carregamento. O modo de falha observado foi o trincamento aleatório do filme, mas sem apresentar deslocamento do revestimento ao substrato. Os filmes mantiveram boa adesão ao substrato para o carregamento progressivo até 50 N - fato que corrobora as cargas normais escolhidas nos ensaios tribológicos.

4.1.4 Avaliação adesiva - indentação rockwell

A indentação mecânica Rockwell com carga estática de 60 e 100 Kgf foi realizada sobre a superfície revestida das amostras, para avaliar a adesão dos revestimentos com cargas maiores às aplicadas no teste de riscamento com cargas de 60 e 100 Kgf, sob os filmes de AlCrN e TiAlN, respectivamente na Figura 4.8 e Figura 4.9

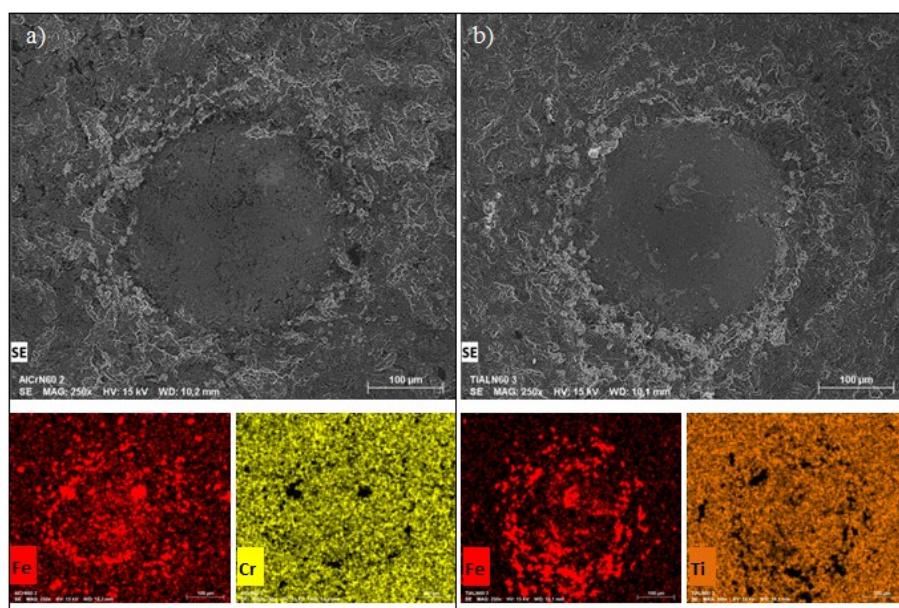


Figura 4.8 - Imagens da indentação e mapeamento da composição química dos elementos ferro, cromo e alumínio, referente a indentação de 60 Kgf sobre os revestimentos de a) AlCrN e b) TiAlN.

Fonte – Elaborada pela autora.

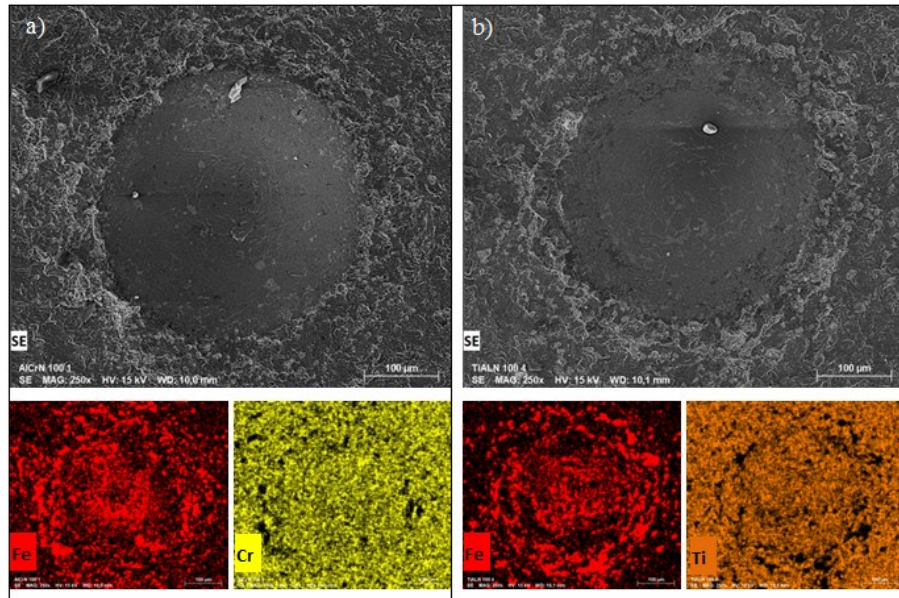


Figura 4.9 - Imagens da indentação e mapeamento da composição química dos elementos ferro, cromo e alumínio, referente a indentação de 100 Kgf sobre os revestimentos de a) AlCrN e b) TiAlN.

Fonte – Elaborada pela autora.

. A coloração dos revestimentos e do substrato dificulta sua diferenciação ao microscópio, mas os mapeamentos químicos por EDS, realizados com elementos característicos do substrato e do revestimento, permitem identificar as regiões com deslocamento do filme na indentação. As imagens por mapeamento não indicam a presença de trincas, mas ausência do revestimento em áreas fragmentadas concentradas no interior da indentação e nas bordas.

Para uma avaliação quantitativa, realizou-se um tratamento nas imagens com o software Imagetool®, de modo a quantificar a porcentagem de área correspondente ao revestimento e ao substrato, Figura 4.10. Para o filme de AlCrN, o percentual de área deslocada foi de 50 e 49%, e, para o filme de TiAlN, foi de 38 e 39%, respectivamente, para os ensaios de 60 e 100 Kgf. Portanto, o filme de AlCrN indicou pior adesão ao substrato. Já a classificação dos filmes segundo a norma VDI3198, que avalia qualitativamente a adesão por padrões visuais, identificados na Figura 3.5, revelou que ambos os filmes possuíam falhas aceitáveis (HF3), e o esforço provocado pela indentação favoreceu a ocorrência de diversas trincas que fragmentaram o filme no interior e externamente à região de indentação. No entanto, os revestimentos de AlCrN e TiAlN depositados sobre substrato em AISI M2 demonstraram boa adesão, pois, sob esforços, não romperam, em maior parte, as ligações com o substrato, mantendo o filme em adesão, mesmo com o surgimento das trincas.

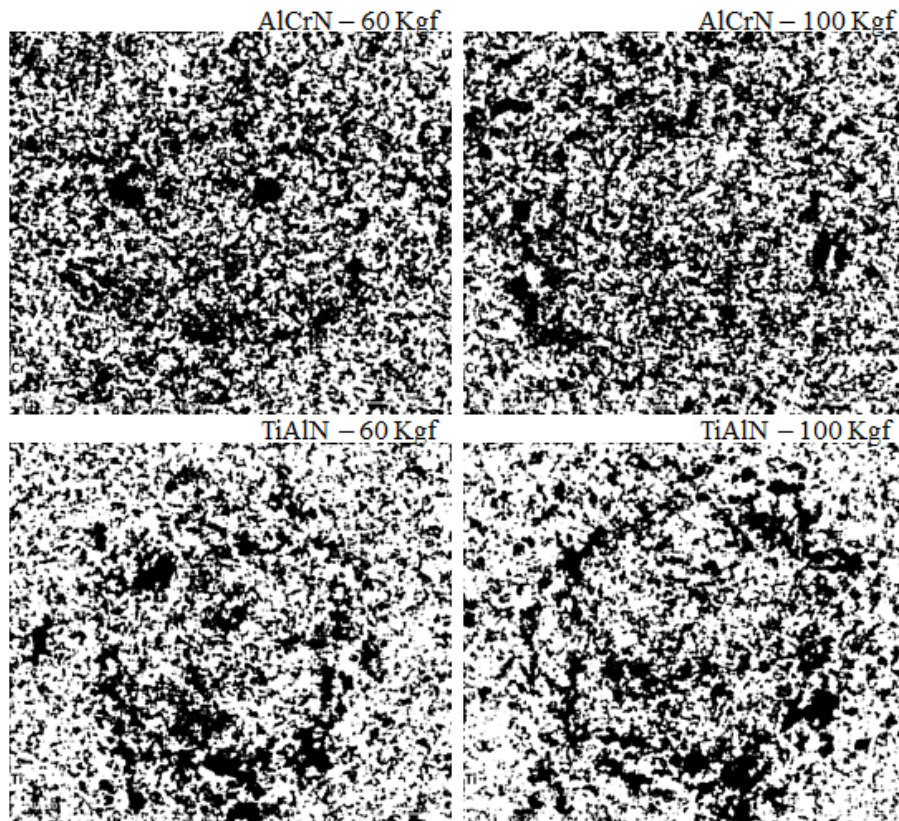


Figura 4.10 – Tratamento das imagens realizado no software Imagetool® para identificação percentual das áreas deslocadas após ensaio de indentação (áreas escuras = substrato e áreas claras = revestimento).

Fonte: Elaborada pela autora.

As profundidades alcançadas nas indentações com 100 Kgf foram dimensionadas por perfilometria, Figura 4.11. O intuito foi confirmar que a profundidade seria superior à espessura do filme. As profundidades máximas alcançadas foram 83,1 μm e 61,5 μm para AlCrN e TiAlN, nessa ordem. A maior profundidade alcançada sobre o filme de AlCrN confirma que este foi menos resistente à solicitação de esforço. Deste modo, infere-se que o filme cede à formação de trincas e expõe o substrato mais previamente à deformação plástica, em comparação com o TiAlN. Este resultado corrobora as observações levantadas no teste de riscamento, concluindo-se que, sobre elevadas solicitações, espera-se uma melhor resposta à adesão do filme de TiAlN em relação ao AlCrN.

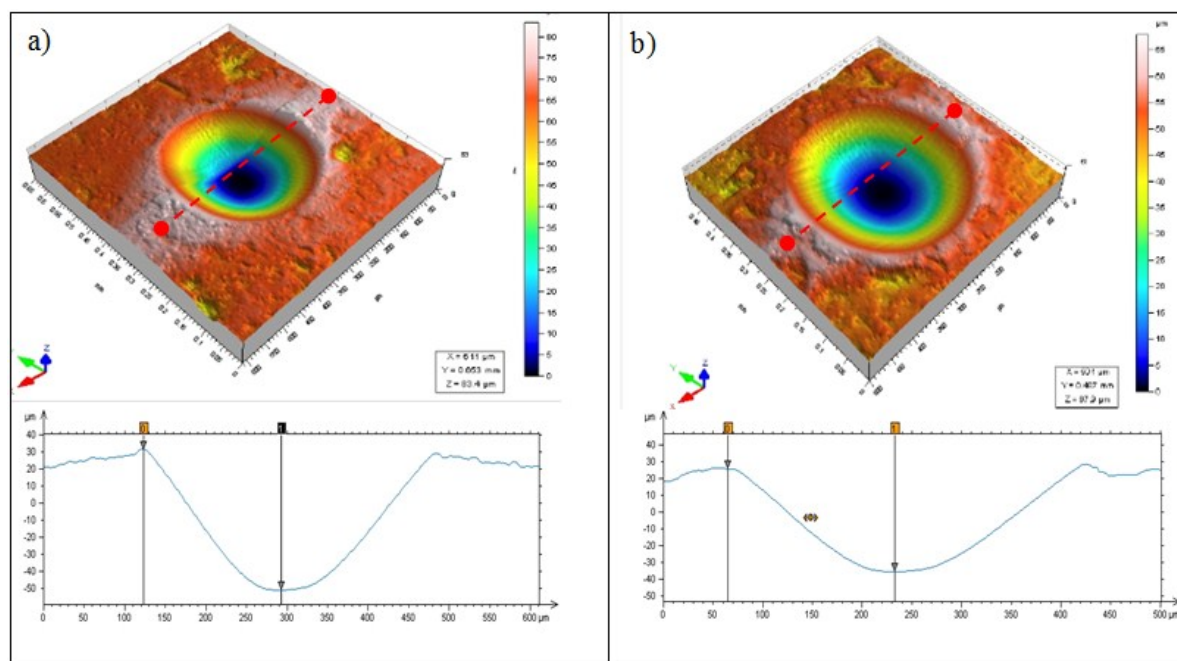


Figura 4.11 - Perfilometrias tridimensionais das indentações de 100 Kgf sobre os revestimentos de a)AlCrN e b)TiAlN. Medida de profundidade máxima da indentação de 83,5 μm e 63,1 μm , respectivamente.

Fonte – Elaborada pela autora.

4.1.5 Dureza e módulo de elasticidade

A técnica de nanoindentação foi escolhida para estimar a dureza dos revestimentos, pois possibilita a realização de medidas de dureza superficial na escala de nanômetros, com profundidade de penetração de alguns décimos de microns, uma vez que os revestimentos em estudo eram muito finos ($6,27 \pm 0,14 \mu\text{m}$ para AlCrN e $3,28 \pm 0,19 \mu\text{m}$ para TiAlN). A Figura 4.12 ilustra as 18 curvas geradas para cada revestimento, em que as curvas geradas nos gráficos representam as indentações na superfície do revestimento, relacionando a variação da força pela variação da profundidade da indentação.

Como a intenção era analisar as características do revestimento, a profundidade de indentação máxima aconselhável é de até 10% da espessura do revestimento, estando teoricamente livre da influência do substrato. Assim, a penetração máxima foi inferior a 0,3 μm , para AlCrN e TiAlN, respectivamente. As médias dos resultados para dureza e módulo de elasticidade são demonstradas na Tabela 4.2.

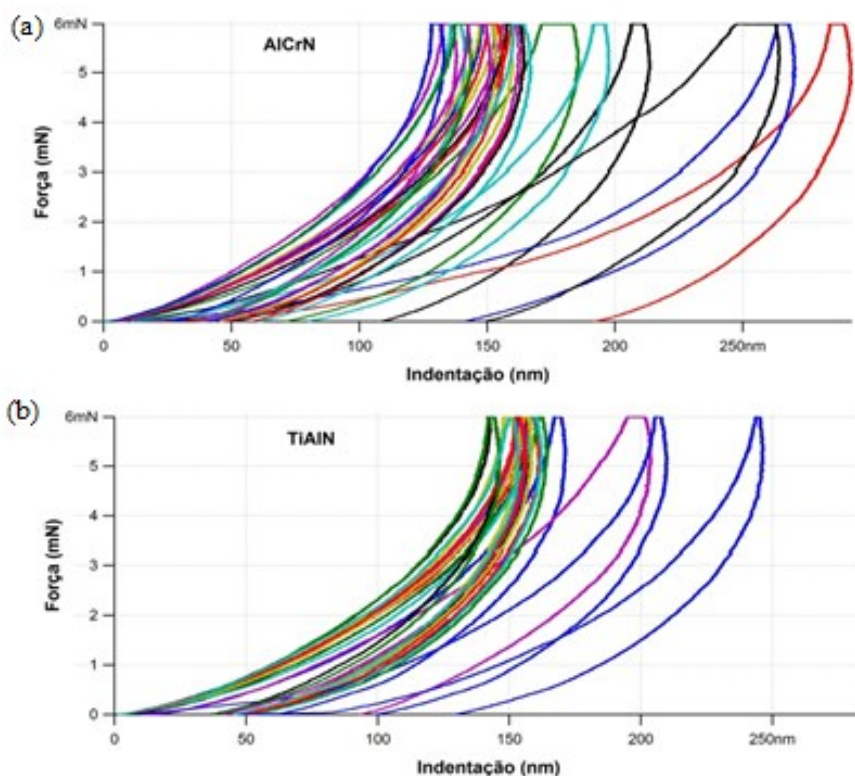


Figura 4.12 - Curvas de indentação dos revestimentos de (a) AlCrN e (b) TiAlN, medidas de dureza.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Tabela 4.2 - Propriedades dos revestimentos.

Filme	Dureza [GPa]	Mód.de elasticidade [GPa]	H/E
AlCrN	20 ± 9	134 ± 42	0,15
TiAlN	19 ± 5	142 ± 27	0,13

Fonte: Elaborado pela autora.

Os erros e variações observados nas curvas podem ter sido ocasionados pela interceptação das macropartículas, chamadas de “droplets”, formadas no processo de deposição dos filmes, os quais também influenciam a rugosidade, pois a formação de poros está diretamente associada à presença preexistente das gotículas na superfície. Análises de EDS dos “droplets”, realizadas por Sveen *et al.* (2013) na superfície do filme de TiAlN, revelaram que eles possuem um núcleo com um teor mais alto de Ti-metal, em comparação com a matriz de revestimento de TiAlN. Portanto, a dispersão dos erros encontrada nas medidas de nanodureza dos revestimentos estudados neste trabalho é justificada por essa característica dos revestimentos.

A razão H/E de AlCrN (Tabela 4.2) foi um pouco mais alta que a do TiAlN, e a tensão elástica à falha (H / E) é relatada como um indicador confiável de resistência ao desgaste (GUO *et al.*, 2013). A dureza é comumente associada à resistência à deformação plástica; no entanto, sugere-se que a elasticidade do revestimento melhore a tolerância à deformação e à tenacidade à fratura. Portanto, revestimentos com módulo de elasticidade inferior (ou semelhante ao substrato) podem reduzir a diferença de tensão interfacial entre revestimento e substrato e, assim, diminuir a deflexão e a delaminação, de modo a melhorar a resistência ao desgaste (LEYLAND & MATTHEWS, 2000). Sendo assim, a indicação de maior relação H/E para AlCrN pode ser um indicativo de melhor desempenho ao desgaste, por causa de sua maior dureza e menor módulo de elasticidade.

A Tabela 4.3 demonstra os valores de dureza e módulo de elasticidade de revestimentos ternários investigados em diferentes trabalhos na literatura, que confirmam a variação da dispersão dos resultados. Os valores médios, tanto da dureza quanto do módulo de elasticidade, apontam uma distinção na comparação entre os diferentes trabalhos citados e também dos valores obtidos neste estudo. É importante destacar que, apesar da semelhança de nomenclatura dos revestimentos listados, estes podem possuir características distintas, como percentual de fração molecular, espessura, processo de deposição, parâmetros do processo de deposição etc. Portanto, estas diferenças podem influenciar as variações dos valores obtidos de dureza e módulo de elasticidade.

Tabela 4.3 – Valores de dureza e módulo de elasticidade de revestimentos investigados em diferentes estudos.

Revestimento	Dureza (H)	M. de elasticidade (E)	Referência
AlCrN	32,5±8,3 GPa	474,6±80 GPa	Mo <i>et al.</i> (2013)
AlTiN	31,8±6,6 GPa	359,9±40 GPa	
AlCrN	32,48±6,51 GPa	568,42±68,12 GPa	Mo <i>et al.</i> (2007)
TiAlN	35,72±9,84 GPa	460,35±80,33 GPa	
AlCrN	24,7±10 GPa	383,6±87,7 GPa	Fox-Rabinovich <i>et al.</i> (2006)
TiAlN	30±8,4 GPa	383,7±81,8 GPa	
TiAlN	22±2 GPa	380±20 GPa	Ramadoss <i>et al.</i> (2013)
AlTiN	22,0±3,5 GPa	321±34 GPa	Fox-Rabinovich <i>et al.</i> (2010)

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.6 Ângulo de contato (molhabilidade)

Os valores médios do ângulo de contato (θ), medidos com água e glicerol nos revestimentos de AlCrN, TiAlN e aço AISI 4340, estão demonstrados no gráfico da Figura 4.13, e seus valores, descritos na Tabela 4.4. A relação completa de todos os valores medidos

e avaliados pelo critério estatístico de Chauvenet pode ser visualizada no Anexo 1. Os principais fatores, como rugosidade, heterogeneidade da superfície, atmosfera do ensaio, tempo e temperatura, que poderiam afetar externamente o comportamento da molhabilidade durante o teste, foram controlados entre os revestimentos testados. Os resultados indicaram que todos os materiais possuem características hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), sendo o aço AISI 4340 o mais hidrofílico, expondo uma tendência ao espalhamento dos líquidos testados sobre a superfície.

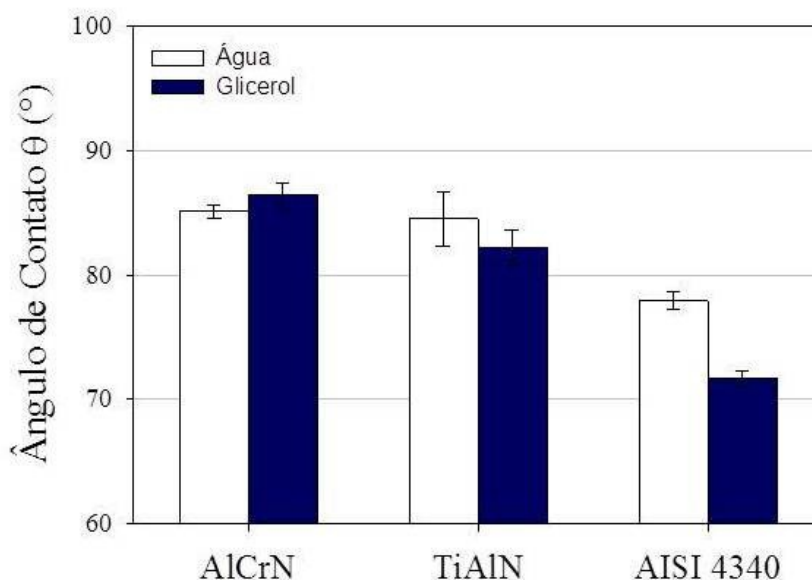


Figura 4.13 - Medidas de ângulo de contato utilizando água e glicerol como líquidos de referência.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Na literatura, os trabalhos envolvendo medidas de ângulo de contato e energia de superfície para revestimentos nitretados, especificamente AlCrN e TiAlN, são escassos. Pesquisas mais recentes nesta área estão mais concentradas em materiais poliméricos (MINN & SINHA, 2010) e em revestimentos baseados em carbono, como o DLC (LIU *et al.*, 2018; RAHMAN *et al.*, 2011), principalmente com o uso de lubrificantes (KALIN & POLAJNAR, 2013; PODGORNIK *et al.*, 2007). De modo a comparar alguns valores de ângulo de contato para filmes nitretados, temos $\theta = 73^\circ$ para TiN, e $\theta = 118^\circ$ para CrN com água (LUGSCHEIDER & BOBZIN, 2001); e a variação entre $\theta = 100-118^\circ$ para TiN com água, em diferentes rugosidades, e de $\theta = 81-88^\circ$ com glicerol (PANG *et al.*, 2015). Kalin & Polajnar (2014) mediram ângulos de contato de diferentes materiais, como o aço ($66,2^\circ$), SiC (51°), Al₂O₃ ($63,7^\circ$) e N-DLC ($73,9^\circ$). A medida do aço reafirma seu caráter hidrofílico, e, de modo amplo, a tendência dos revestimentos cerâmicos também, com a exceção do filme CrN, com característica hidrofóbica. É preciso ressaltar que a comparação de resultados de ângulo de

contato e até mesmo da energia de superfície, entre os diferentes estudos, deve ser muito específica, pois a menor variação ambiental ou de características do material pode influenciar os resultados dos experimentos, tornando, dessa forma, inviável a comparação. Assim, a intenção é apenas demonstrar que os valores encontrados são coerentes com a tendência geral exposta nos estudos.

A análise comparativa do ângulo de contato medido com glicerol, neste trabalho, apresentou um comportamento similar ao da água. As componentes de cada líquido testado (água destilada: $\gamma_L^d = 21,8 \frac{mJ}{m^2}$, e $\gamma_L^p = 51,0 \frac{mJ}{m^2}$; glicerol: $\gamma_L^d = 34,0 \frac{mJ}{m^2}$, e $\gamma_L^p = 30,0 \frac{mJ}{m^2}$) indicaram que a água possui uma característica mais polar, e o glicerol, uma leve tendência ao comportamento dispersivo. Na comparação entre os ângulos formados pelos diferentes líquidos, a menor medida do glicerol em relação à água, demonstrada pelo revestimento de TiAlN e aço AISI 4340, pode indicar um favorecimento destes materiais ao espalhamento de líquidos com características mais dispersivas em relação ao revestimento de AlCrN. Seguindo o mesmo raciocínio, o menor ângulo de contato da água, em comparação com o glicerol, exibido pelo revestimento de AlCrN, sugere uma melhor aceitação deste material com materiais de característica polar de comportamento, sendo o ângulo de contato afetado pela natureza e polaridade da superfície (VLADUTA *et al.*, 2008). Assim, sugere-se que a afinidade química entre os materiais pode alterar o balanço energético, diminuindo a tensão interfacial entre sólido-líquido e favorecendo o “molhamento químico” na superfície.

4.1.7 Energia de superfície

Os valores da energia de superfície dos materiais foram estimados pelo método OWRK, que utiliza o ângulo de contato de diferentes líquidos de referência. Na Figura 4.14, está um exemplo das curvas geradas pela manipulação da equação de Young (método OWRK) para estimar as componentes da energia de superfície do aço AISI 4340 e dos revestimentos de AlCrN e TiAlN. A relação completa das curvas obtidas está disponível no Anexo 2.

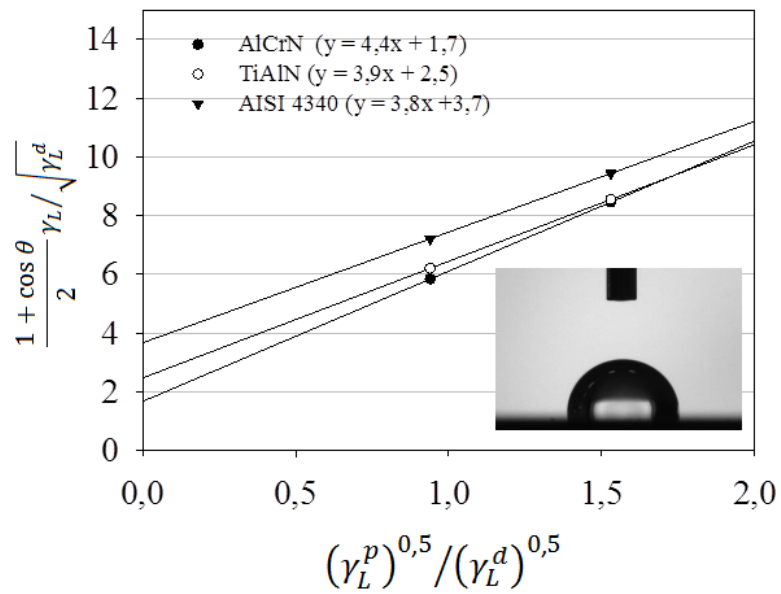


Figura 4.14 - Correlação linear pelo método de OWRK para estimativa das componentes da energia de superfície dos materiais. Valores médios dos ângulos de contatos foram utilizados.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

A Figura 4.15 apresenta os valores médios das componentes dispersiva (γ^D) e polar (γ^P) da energia de superfície dos revestimentos (AlCrN e TiAlN) e do aço (AISI 4340). Para simplificar a análise, o resumo dos valores calculados está exposto na Tabela 4.4.

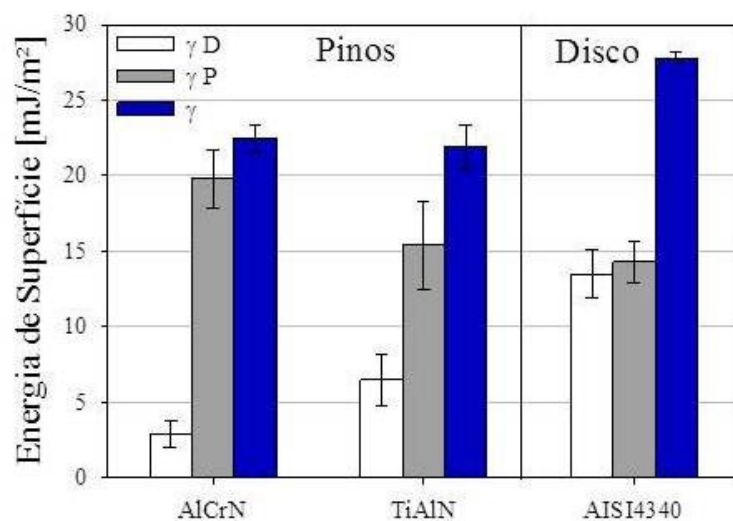


Figura 4.15 - Componentes da energia de superfície dos materiais.

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Tabela 4.4 - Valores do ângulo de contato e das componentes da energia de superfície.

Material	Ângulo de contato (°)		γ_d (mJ/m ²)	γ_p (mJ/m ²)	γ_{Total} (mJ/m ²)
	Água	Glicerol			
AlCrN	85,1±0,5	86,4±1,0	2,9±0,9	19,8±1,9	22,5±0,9
TiAlN	84,5±2,2	82,5±1,4	6,5±1,7	15,4±2,9	21,9±1,5
AISI4340	79,1±6,1	71,7±0,6	13,5±1,6	14,3±1,4	27,7±0,4

Fonte – Elaborada pela autora.

Os revestimentos de AlCrN e TiAlN apresentaram uma energia de superfície total (γ) menor que a do aço, sendo este resultado também observado em outros trabalhos, na comparação entre revestimentos tribológicos com aço (KALIN & POLAJNAR, 2014) e metal duro (LUGSCHEIDER & BOBZIN, 2001). A energia de superfície total dos revestimentos AlCrN e TiAlN, que foi obtida pela soma dos componentes γ^P e γ^D , apresentou resultados semelhantes. É difícil fazer a comparação desses valores com dados de literatura, devido ao reduzido número de trabalhos publicados e também pela especificidade de cada revestimento e seus parâmetros de deposição. Mas, para uma comparação qualitativa, alguns resultados são mencionados: ta-C: N (~ 30-32 mJ / m²) (RAHMAN *et al.*, 2011); CNx (~ 20 mJ / m²) (WEI *et al.*, 2012); TiN (24,2-38,8 mJ / m²) (PANG *et al.*, 2015); e Ti-Hf-N (~ 42-47 mJ / m²), Zr-C (~ 26-47 mJ / m²) e Cr-Al-N (~ 28-42 mJ / m²) (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Na distribuição proporcional entre as componentes, o aço AISI 4340 apresentou uma distribuição mais igualitária de 51/49% entre as componentes γ^P e γ^D da energia de superfície, enquanto os revestimentos de AlCrN e TiAlN apresentaram 87/13% e 70/30%, respectivamente. Em outras palavras, a energia de superfície dos revestimentos tem o domínio da componente polar.

A componente dispersiva da energia de superfície é considerada uma interação mais fraca, sendo a principal ligação presente na interface entre sólido-líquido representada pelas forças de Van der Waals. Por fim, a componente polar da energia de superfície está relacionada às ligações de hidrogênio, que são muito mais fortes na natureza (BOBZIN, 2017). Entretanto, é preciso ressaltar que a característica polar ou dispersiva dos revestimentos não possui relação direta com a resistência mecânica do material, mas com a afinidade adesiva. Liu *et al.* (2018) mostraram que quase não há componentes polares da energia superficial nas superfícies dos filmes de DLC investigados. Portanto, apesar do DLC ser um material de alta resistência e dureza, devido à existência das ligações do tipo sp³ em

sua estrutura, em termos de energia de superfície, a componente dispersiva mostrou-se dominante.

De acordo com Schuster *et al.* (2015), a energia de superfície está relacionada ao estado energético e ao equilíbrio das ligações formadas pelos átomos que compõem o material, ou seja, quanto mais fortes as ligações internas de um material, mais forte a energia de superfície associada a ele. No entanto, quando essa propriedade do material é correlacionada ao comportamento no contato com outro material, a natureza e a polaridade da superfície podem interferir na afinidade (VLADUTA *et al.*, 2008) e, portanto, serem mais importantes que a intensidade da energia de superfície individual dos materiais.

A energia de superfície de revestimentos tem sido relacionada a diferentes características e propriedades dos materiais. Assim, entende-se que mudanças no estado energético dos filmes, por meio da variação de parâmetros no processo de deposição (LIU *et al.*, 2018), alterações na superfície, com mudanças de rugosidade (LUGSCHEIDE & BOBZIN, 2001), espessura (PANG *et al.*, 2015) ou mudanças na composição química (RAHMAN *et al.*, 2011), estão interligadas e afetam todo o material. Por isso, é difícil estabelecer uma clara correspondência na comparação direta da energia de superfície com uma única propriedade.

De acordo com Pang *et al.* (2015), o aumento da espessura do revestimento (TiN) correlacionou-se com o aumento da tensão residual de tração no mesmo filme, o que também indicou uma diminuição acentuada na energia total da superfície. Entretanto, ao se comparar os valores totais de energia superficial dos revestimentos de AlCrN (22.5 ± 0.9 mJ/m²) e TiAlN (21.9 ± 1.5 mJ/m²) em análise, não foram observadas diferenças relevantes, embora os resultados de espessura mostrassem um valor maior para o AlCrN ($6,27 \pm 0,14$ µm) do que para o revestimento TiAlN ($3,28 \pm 0,19$ µm).

Outra comparação pode ser realizada com as medidas de dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) dos revestimentos, que não apontaram diferenças significativas, assim como a energia de superfície total entre os filmes. No entanto, quando se consideram os resultados da razão H/E dos materiais investigados, é sugerido que o filme de AlCrN demonstra interações um pouco mais fortes, pelo valor mais elevado da razão (Tabela 4.2). Conseqüentemente, esses resultados concordam com a maior proporção de 87/13% entre o componente polar e dispersivo da energia de superfície do revestimento de AlCrN, indicando interações mais fortes em sua estrutura.

Em diferentes estudos, o efeito da rugosidade superficial na energia superficial foi considerado tanto para metais (NARBON *et al.*, 2019) quanto para revestimentos (PACKHAM, 2003). A energia resultante das moléculas da última camada da superfície é uma consequência do balanço energético interno e também da configuração topológica do acabamento. No entanto, não há consenso na literatura sobre se a energia da superfície deve aumentar ou diminuir com a variação da rugosidade, estando este fato associado à interligação entre as propriedades, que, em muitos casos, não consegue ser percebida ao todo. Conforme exibido na Tabela 4.1, a rugosidade da superfície dos revestimentos, neste estudo, foi semelhante, pois não demonstrou diferenças significativas apesar das variações de espessura. Assim, o efeito da rugosidade foi imparcial na avaliação da energia de superfície dos revestimentos analisados.

4.2 Análise do comportamento tribológico dos pares em deslizamento

4.2.1 Análise do coeficiente de atrito dos pares tribológicos

A evolução inicial até o regime estacionário das curvas do coeficiente de atrito (μ) dos revestimentos AlCrN e TiAlN deslizando contra o aço AISI 4340, em diferentes condições, a saber: 1 (5 N; 1,0 m / s; 3600 m) e 2 (20 N; 0,12 m / s; 188 m) são mostrados na Figura 4.16 (a) e (b), respectivamente.

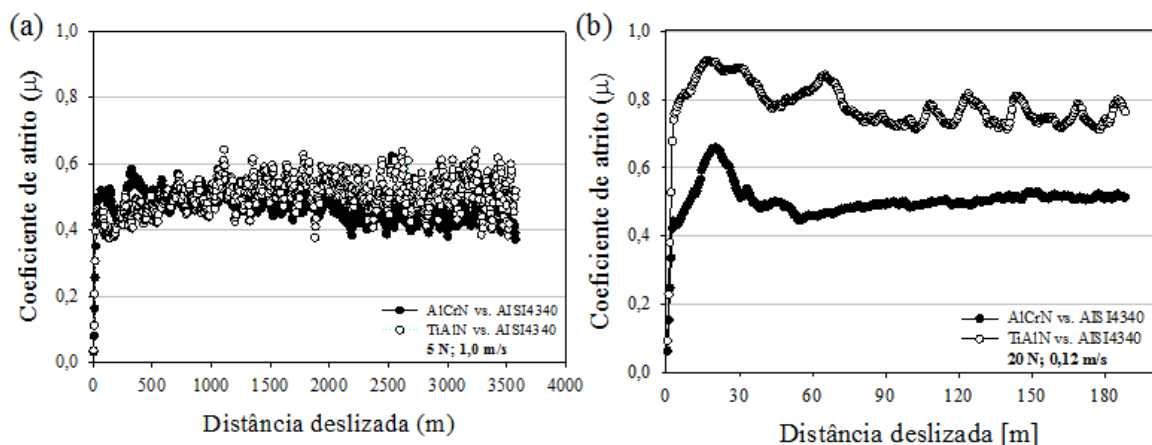


Figura 4.16 - Comportamento do atrito dos pares tribológicos nas condições (a) 1(5 N; 1,0 m/s) e (b) 2 (20 N; 0,12 m/s).

Fonte – Elaborada pela autora.

As flutuações refletem mudanças no comportamento do deslizamento, que podem ser provocadas isoladamente ou em conjunto, por transferência de material entre as superfícies, formação ou remoção de filme oxidativo, geração de *debris* ou deterioração da superfície (BLAU, 1981). Quando duas superfícies estão em movimento relativo, essas possíveis interferências no contato alteram instantaneamente o atrito provocado pela dinâmica individual dos pares em estudo, facilitando ou dificultando o deslizamento entre materiais.

A curva do coeficiente de atrito representa a resistência ao movimento do disco imposto pelo contato do pino estático. No início da interação entre as partes, ocorre uma acomodação brusca dos picos mais salientes, gerando aumento do atrito acompanhado instantaneamente pelo crescimento da curva até que os picos encontram um ponto de equilíbrio, depois que o material menos resistente cede a deformações plásticas para a superfície do revestimento mais duro (HUANG *et al.*, 1994), estabilizando, assim, o coeficiente de atrito. Esta região é denominada *running-in* (BLAU, 1981), ou *run-in* (AIHUA *et al.*, 2012), e pode ser melhor visualizada nos gráficos da Figura 4.17.

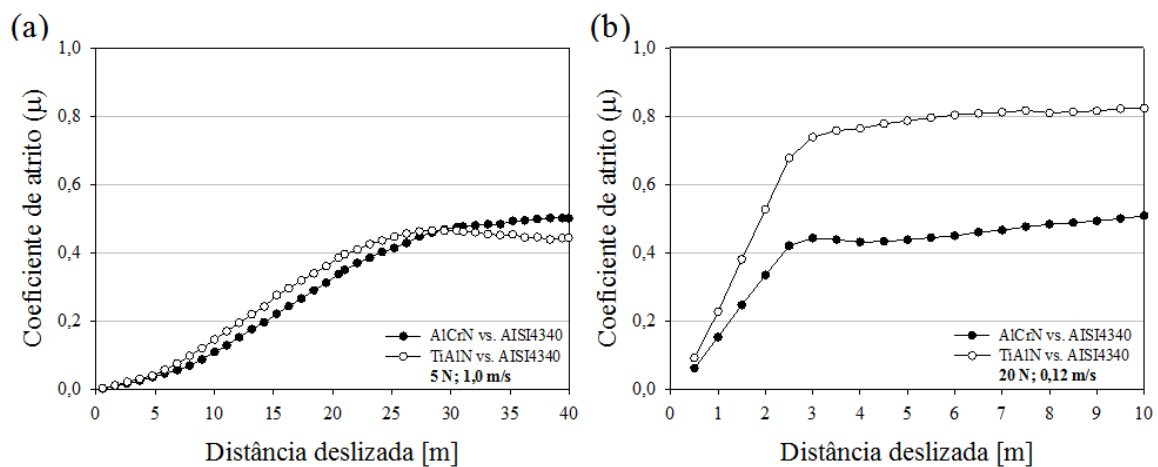


Figura 4.17 - Comportamento do atrito dos pares tribológicos no período *running-in* nas condições (a) 1(5 N; 1,0 m/s) e (b) 2 (20 N; 0,12 m/s).

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Na condição 1, os revestimentos AlCrN e TiAlN apresentaram comportamento semelhante ao do coeficiente de atrito durante todo o deslizamento. Para a condição 2, que foi mais severa ao teste, as curvas de coeficiente de atrito alcançaram o estado estacionário (*running-in*) nas distâncias iniciais do deslizamento em 3,0 m, Figura 4.17. Os sistemas tribológicos aço 4340/AlCrN e aço 4340/TiAlN foram executados com as mesmas condições, sendo seu único diferencial o revestimento sobre o pino. Portanto, as diferenças de

comportamento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste são remetidas à relação do AlCrN e TiAlN no sistema. Particularmente, o revestimento de AlCrN exibiu o menor coeficiente de atrito, com $0,50 \pm 0,02$, e o revestimento de TiAlN revelou o maior coeficiente de atrito, com $0,78 \pm 0,06$, para esta última condição. Todos os valores de μ são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos pares tribológicos.

Condition	AlCrN vs. AISI4340			TiAlN vs. AISI4340		
	μ	k (10^{-4} mm ³ /Nm)	σ_{\max} (GPa)	μ	k (10^{-4} mm ³ /Nm)	σ_{\max} (GPa)
1	0,47±0,04	0,44 ± 0,08	2,03	0,51±0,5	4,88 ± 1,61	2,08
2	0,50±0,02	0,60 ± 0,01	3,25	0,78±0,1	2,0 ± 0,8	3,33

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

O comportamento distinto do deslizamento é relacionado aos diferentes parâmetros nas condições 1 e 2. A análise do deslizamento do TiAlN contra o aço 4340 sugeriu maior interação durante o contato por atrito dos pares. Isso indica que o revestimento TiAlN tem uma pior condição antidesgaste sob condições severas, na comparação com o AlCrN. Fox-Rabinowicz *et al.* (2006) mostraram que o AlCrN apresentou melhor resistência ao desgaste em testes de corte de aço 1040 do que o revestimento TiAlN. A vida útil mais longa da ferramenta esteve relacionada ao maior módulo de elasticidade e à microdureza do AlCrN.

Muitos pesquisadores registraram que o revestimento de AlCrN exibia melhor comportamento tribológico que o TiAlN (MO & ZHU, 2009). Em termos de atrito, a resistência contra a camada de transferência e a maior disponibilidade para a produção de densas camadas de óxido de cromo e alumina na superfície mostraram melhor proteção contra o desgaste, retardando a decomposição da fase AlCrN (LIEW *et al.*, 2013). Kalss *et al.* (2006) identificaram que o revestimento de AlCrN era mais resistente que o revestimento de TiAlN em testes de torneamento de aço 42CrMo4V, e este comportamento foi relacionado ao maior teor de alumínio, que aumentou a estabilidade térmica e a oxidação do AlCrN.

Sabe-se que a dureza tem um efeito importante na resistência ao desgaste dos materiais. De acordo com a lei clássica de Archard, a taxa de desgaste é inversamente proporcional à dureza sob as mesmas condições de atrito (LEYLAND & MATTHEWS, 2000). Quanto maior a dureza, menos esforço deve ser feito para continuar deslizando contra uma peça de trabalho com dureza menor. No entanto, embora os revestimentos deste estudo

tivessem durezas semelhantes, isso não inibiu a variação no comportamento tribológico. Por isso, é importante que a interação superficial do tribo-par seja analisada, pois pode ajudar a entender a ação dos mecanismos de desgaste, além de seu comportamento mecânico.

Para mensurar a interação atrativa entre as superfícies do aço AISI 4340 e os revestimentos, foi calculada a pressão de Hertzian (σ_{max}) formada entre as superfícies. Os valores estão demonstrados na Tabela 4.5. O valor σ_{max} para TiAlN contra AISI 4340 foi superior em 2,46% nas duas condições. Obviamente, a pressão de contato é diretamente proporcional à força; no entanto, outra consequência é o aumento da área de contato real devido à crescente proximidade entre o pino e a superfície plana do contracorpo, que favorece a interação adesiva nos pontos de contato e também pode influenciar a estabilidade do contato inicial, como discutido anteriormente no estado de *running-in*.

4.2.2 Análise das pistas de desgaste

A Figura 4.18 mostra os perfis de desgaste das superfícies do aço AISI 4340 após os testes de desgaste com pinos revestidos com AlCrN e TiAlN nas condições 1 (a) e 2 (b). As faixas de desgaste do contato com o revestimento de AlCrN podem ser observadas como mais rasas e suaves em ambas as condições. Os valores mensurados do coeficiente de desgaste específico (k) das pistas foram apresentados na Tabela 4.5. Os resultados transcrevem as imagens dos perfis (Figura 4.18) com a superioridade do desgaste do contato com TiAlN ($k_1=4,88 \pm 1,61$ e $k_2=2,0 \pm 0,8$ [10^{-4} mm³/Nm]) em relação ao contato com o AlCrN ($k_1=0,44 \pm 0,08$ e $k_2=0,60 \pm 0,01$ [10^{-4} mm³/Nm]), principalmente na condição 1. A diferença no comportamento dos sistemas pode ser explicada com base nos mecanismos de desgaste.

A dinâmica do desgaste consiste na geração de partículas, ou *debris*, devido a fraturas, principalmente na superfície do material com menor resistência mecânica, no caso, o aço AISI 4340. Na sequência, uma parte dos *debris* foi jogada para fora da pista de deslizamento, e outra permaneceu ativa na região de contato devido à adesão gerada entre as superfícies e à dinâmica de movimento do teste (BLAU, 1981). Portanto, infere-se que os pontos de contato no deslizamento com o revestimento de TiAlN tenham uma interação adesiva mais forte comparando-se ao AlCrN. Esta interação mais intensa favorece a transferência de material no contato, que também gera mais *debris* por deformação plástica/ruptura e intensifica o desgaste abrasivo na interface, alimentando o ciclo de desgaste. A indicação de maior adesão no

contato com o TiAlN é também reforçada pela indicação de maior inclinação inicial da curva do coeficiente de atrito entre AISI43 vs. TiAlN, Figura 4.17.

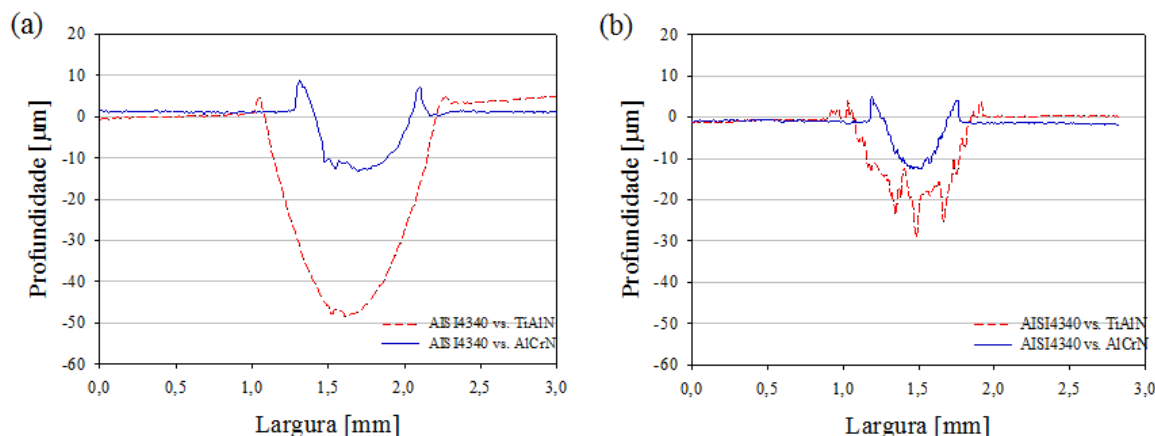


Figura 4.18 - Perfil da trilha de desgaste sobre o aço AISI 4340 depois do contato com os pinos revestidos com AlCrN e TiAlN nas condições (a) 1 (5 N; 1.0 m/s; 3600 m) e (b) 2 (20 N; 0.12 m/s; 188 m).

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

O coeficiente específico de desgaste (k) do pino revestido de TiAlN deslizando contra o aço AISI 4340, na condição 2, foi menor que na condição 1, apesar daquela possuir os valores mais altos de carga normal e de tensão máxima. Blau (2001) explica que a natureza possui diferentes formas de partilhar a energia em um sistema tribológico. A energia mecânica pode ser convertida em calor, vibração (como o som), deformação do material, ou criação de novas superfícies (formação de trincas), e reorientação da estrutura interna do material na formação de defeitos que afetam o encruamento deste. Entretanto, é mais plausível que a diferença do k tenha sido influenciada pela formação de uma camada de transferência na interface, pois os detritos do aço AISI 4340 podem ter se aderido à superfície do revestimento TiAlN, favorecido pela maior carga. Assim, sugere-se que a camada de transferência pode ter sido ativada intermitentemente como uma nova superfície, evitando, assim, o desgaste e influenciando os valores do coeficiente específico deste.

Imagens de MEV das trilhas de desgaste na superfície do aço AISI 4340, correspondentes aos testes na condição 1 (5 N; 1,0 m / s; 3600 m), são mostradas na Figura 4.19. O contato com o revestimento AlCrN, Figura 4.19 (a), apresentou largura de desgaste da trilha reduzida na comparação com o TiAlN, Figura 4.19 (b). Ambas as superfícies exibiram marcas aleatórias de deformação, pequenas fraturas e suaves riscos na direção do

deslizamento. Na superfície em contato com TiAlN, ficou mais evidente a sobreposição de materiais espalhados ao longo da região desgastada.

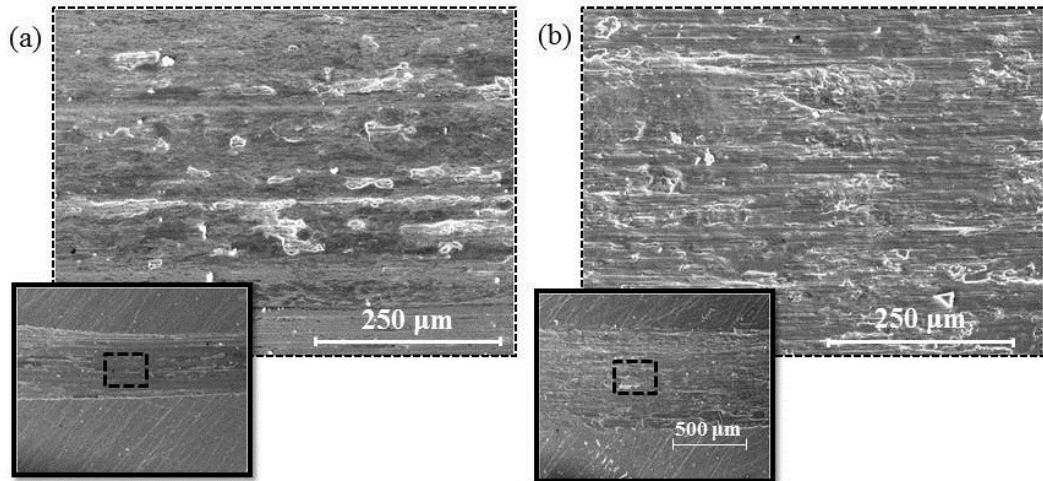


Figura 4.19 - Imagens de MEV da superfície interna da trilha desgastada do aço AISI 4340 após ensaio de deslizamento contra (a) AlCrN e (b) TiAlN na condição 1.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a condição 2 (20 N; 0,12 m / s; 3600 m), as imagens de MEV das trilhas de desgaste na superfície do aço AISI 4340 estão expostas na Figura 4.20. A superfície de desgaste para esta condição apresenta regiões de deformação plástica (ploughing) bem evidentes no contato com o TiAlN, Figura 4.20 (b).

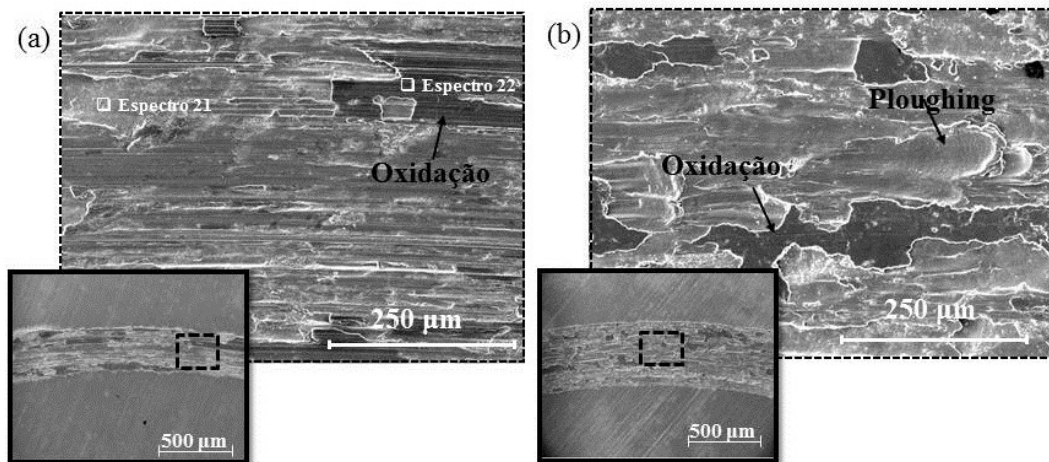


Figura 4.20 - Imagens de MEV da superfície interna da trilha desgastada do aço AISI 4340 após ensaio de deslizamento contra (a) AlCrN e (b) TiAlN na condição 2.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

As imagens também indicam uma diferença de coloração na superfície dos testes na condição 2. As regiões escuras sugerem que a superfície foi levemente oxidada durante o processo de deslizamento, o que foi comprovado pelo teste com EDS, indicando a presença de 23,4% de oxigênio na região escura (espectro 22) e de 3,2% na região mais clara (espectro 21), Figura 4.21.

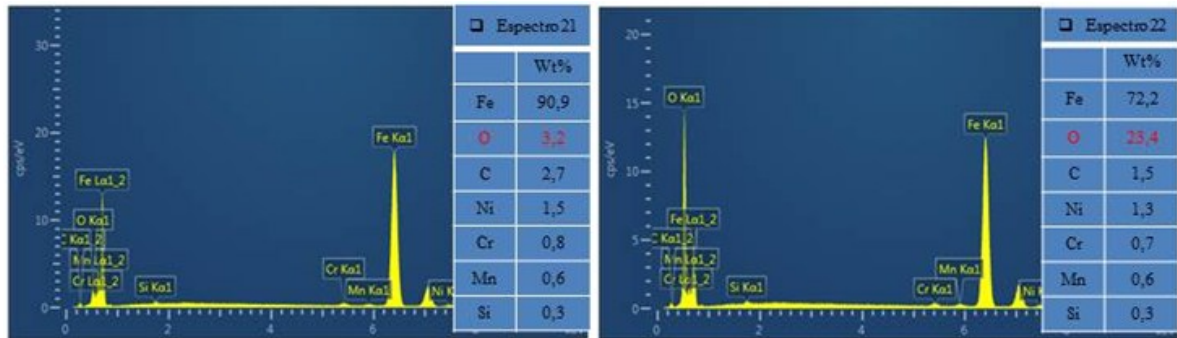


Figura 4.21 - Gráficos de espectros de EDS sobre a superfície do aço AISI 4340 (deslizamento contra AlCrN, condição 1). Comparação entre as regiões de coloração escuras e claras internas na superfície da Figura 4.20 (a).

Fonte – Adaptado de Souza *et al.* (2020).

4.2.3 Análise dos pinos

Imagens de MEV das regiões de desgaste sobre os pinos revestidos, após os testes de atrito, são mostradas na Figura 4.22, para a condição 1, e na Figura 4.23 para a condição 2. O desgaste foi mais severo sobre a superfície do revestimento de TiAlN, que apresentou uma maior área de desgaste nas duas condições do teste. A superfície dos pinos revestidos revelou delaminação do filme com exposição do substrato apenas na condição 1, Figura 4.22. Apesar da menor força normal empregada, a delaminação pode ser vinculada ao aumento da distância de deslizamento. Ma *et al.* (2015) sugerem que os *debris* são gerados devido ao deslocamento do revestimento da superfície e que, com o aumento do tempo de exposição ao desgaste, mais microtrincas são desenvolvidas pela presença cada vez maior de *debris*, que agem como um terceiro corpo abrasivo e aumentam a tensão nas regiões de contato. A tensão de contato oferecida por estes corpos inicia trincas no revestimento e posterior deslocamento.

A Figura 4.22 também indica imagens 3D das regiões de desgaste, confirmando a profundidade máxima da superfície em 10 μm , sendo este valor superior à espessura de ambos os filmes. A exposição do substrato, ocasionada pela delaminação do filme, pode favorecer o

aumento do coeficiente de atrito e acelerar o desgaste, uma vez que o substrato tende a ter menor resistência mecânica que o revestimento.

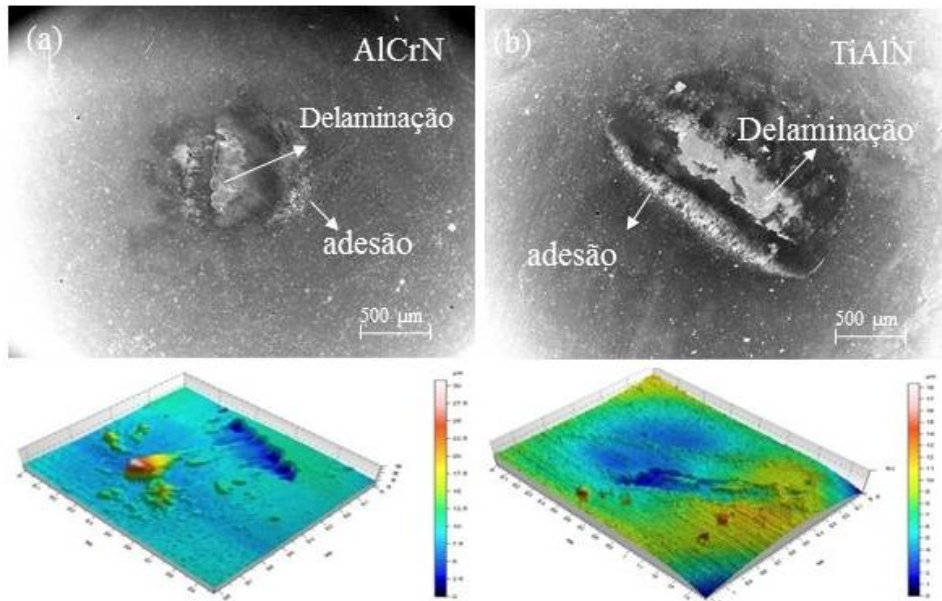


Figura 4.22 - Imagens de MEV e perfilometria 3D da superfície do pino revestido com (a) AlCrN e (b) TiAlN após ensaio de deslizamento na condição 1.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Na condição 2, apenas sobreposição de material transferido para a superfície dos pinos foi observada, Figura 4.23. As imagens em 3D confirmaram que não houve delaminação nos filmes para este condição. O desgaste adesivo, caracterizado pela transferência de material entre os corpos, foi o mecanismo predominante. O mecanismo de adesão foi descrito pelo modelo de Rabinowicz (1964), apresentado no item 2.3.2. De modo a confirmar os resultados de desgaste, a área de material aderido na superfície do TiAlN foi notavelmente maior que a de AlCrN.

De modo similar, Mo *et al.* (2013) indicaram que o revestimento de AlTiN sofria mais desgaste abrasivo severo em comparação ao AlCrN, embora ambos os filmes apresentassem a mesma dureza. Lugscheider & Bobzin (2001) inferiram, com base nos princípios fundamentais, que revestimentos finos PVD com baixa energia de superfície e, principalmente, baixa componente polar da energia de superfície, geram melhor resistência à adesão. O trabalho de adesão entre duas superfícies está diretamente relacionado às forças de atração e repulsão; entretanto, a investigação não considerou o comportamento da energia de superfície do contracorpo em contato no sistema tribológico.

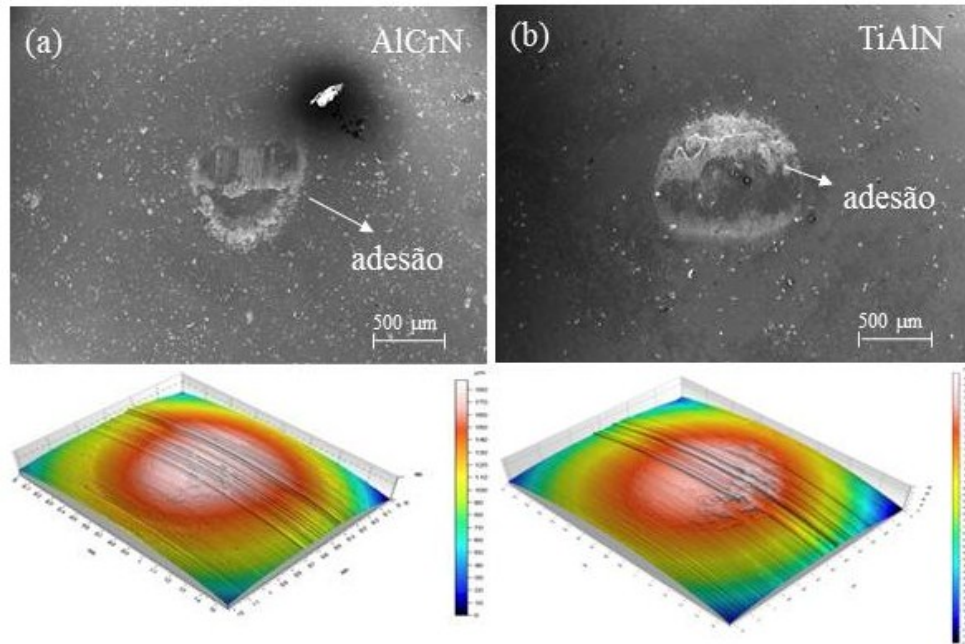


Figura 4.23 - Imagens de MEV e perfilometria 3D da superfície do pino revestido com (a) AlCrN e (b) TiAlN após ensaio de deslizamento na condição 2.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

4.3. Energia de superfície e comportamento tribológico

Sabe-se que as propriedades dos materiais influenciam o comportamento do desgaste, mas a comparação entre as propriedades medidas não mostrou diferenças significativas que possam justificar o melhor comportamento do AlCrN. É importante destacar que, para o contato tribológico, o comportamento é mais consistente com a análise de pares. De acordo com o modelo de energia livre de superfície de Owens-Wendt, as interações ocorrem apenas entre forças da mesma natureza, ou seja, a afinidade entre duas superfícies deve-se à interação das forças presentes em cada material (LUGSCHEIDER *et al.*, 2000), e um aspecto importante da interação é a ocorrência de heterogeneidades ao longo de suas superfícies em sólidos reais (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999). Assim, para correlacionar a energia superficial e o comportamento de desgaste (adesivo) dos materiais, foi necessário investigar qualquer possível relação entre os componentes polares e dispersivos dos pares de tribos (AlCrN vs. AISI 4340 e TiAlN vs. AISI 4340). Portanto, a proporção entre os componentes de mesma natureza (polar-polar e dispersivo-dispersivo) é estabelecida pelo menor valor desse componente entre os pares de materiais em contato, e a interação entre componentes de naturezas distintas (polar-dispersiva) completa a quantidade total. Essa distribuição está detalhada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Proporção entre as componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) da energia de superfície.

	AISI 4340 I	AlCrN	TiAlN
γ_s^p/γ_s^d (%)	51/49	87/13	70/30
Tribo-pares	% polar-polar	% dispersiva-dispersiva	% polar-dispersiva
AlCrN / AISI 4340	51%	13%	36%
TiAlN / AISI 4340	51%	30%	19%

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

A Figura 4.24 mostra a distribuição proporcional dos tipos de interações (Polar-Polar; Dispersivo-Dispersivo e Dispersivo-Polar) formadas na área de contato dos pares tribológicos. A comparação entre distribuições mostra a mesma porcentagem (51%) de interação polar-polar entre os diferentes sistemas. Ou seja, a característica polar de ambos os revestimentos em contato com o aço AISI 4340 não determina diferenças no comportamento adesivo apresentado nos testes de deslizamento. Portanto, a atenção pode ser focada nas componentes dispersivas da energia de superfície. As interações dispersiva-dispersiva representam 13% e 30% para o contato com AlCrN e TiAlN, respectivamente. E, finalmente, para concluir a distribuição das interações na área de contato, a interação dispersiva-polar corresponde a 36% e 19%, na mesma sequência.

Com base no melhor desempenho antiadesivo demonstrado pelo contato entre AlCrN vs. AISI 4340, a maior proporção de interações distintas (Dispersiva-Polar), apresentada nesse contato, torna-se uma referência para contato com menor desgaste. Assim, sugere-se que o contato entre interações de naturezas diferentes seja mais fraco, para manter a ligação adesiva entre superfícies em contato, em comparação com interações da mesma natureza. Por outro lado, a maior proporção de interação semelhante (Dispersiva-Dispersiva), apresentada por TiAlN vs. AISI 4340, pode ter favorecido o aumento da adesão.

No ensaio tribológico, tanto corpo quanto contracorpo podem sofrer desgaste por deformação plástica, transferência e perda de material no contato. Assim, para os sistemas em análise, pode-se concluir que o revestimento AlCrN apresentou a melhor resistência ao desgaste que o TiAlN devido à baixa interação da superfície com o aço AISI 4340. O melhor desempenho antiadesivo obtido pelo revestimento AlCrN deslizando contra o aço AISI 4340, em comparação com o comportamento do revestimento TiAlN, está resumido na Figura 4.25.

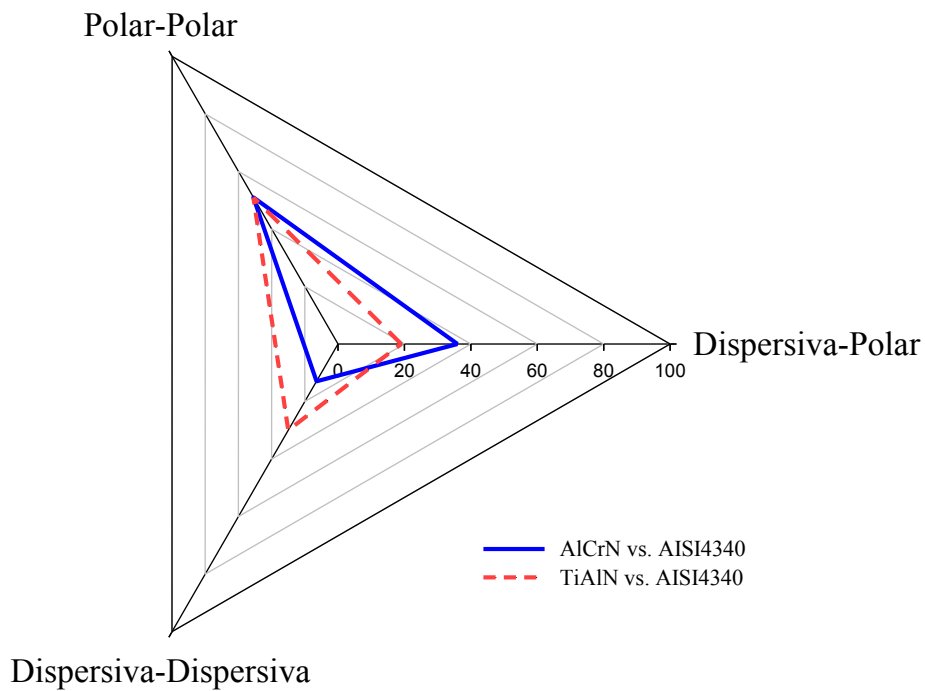


Figura 4.24 – Radar de comparação entre as porcentagens de interação entre as componentes polares e dispersivas da energia de superfície.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

Os gráficos apresentam os valores de coeficiente de atrito, taxa de desgaste e tensão máxima dos sistemas, sabendo-se que o desgaste comportamental não é influenciado apenas pelas propriedades do material individualmente, mas por todo o sistema tribológico envolvido. Desse modo, além das propriedades mecânicas, as interações na superfície, como estados de afinidade investigados pelos componentes da energia de superfície, podem fornecer informações importantes relacionadas à prevenção ou ao aumento da adesão no contato. Isso significa que os estudos de energia de superfície podem contribuir ainda mais para a avaliação e a seleção de materiais para aplicações tribológicas.

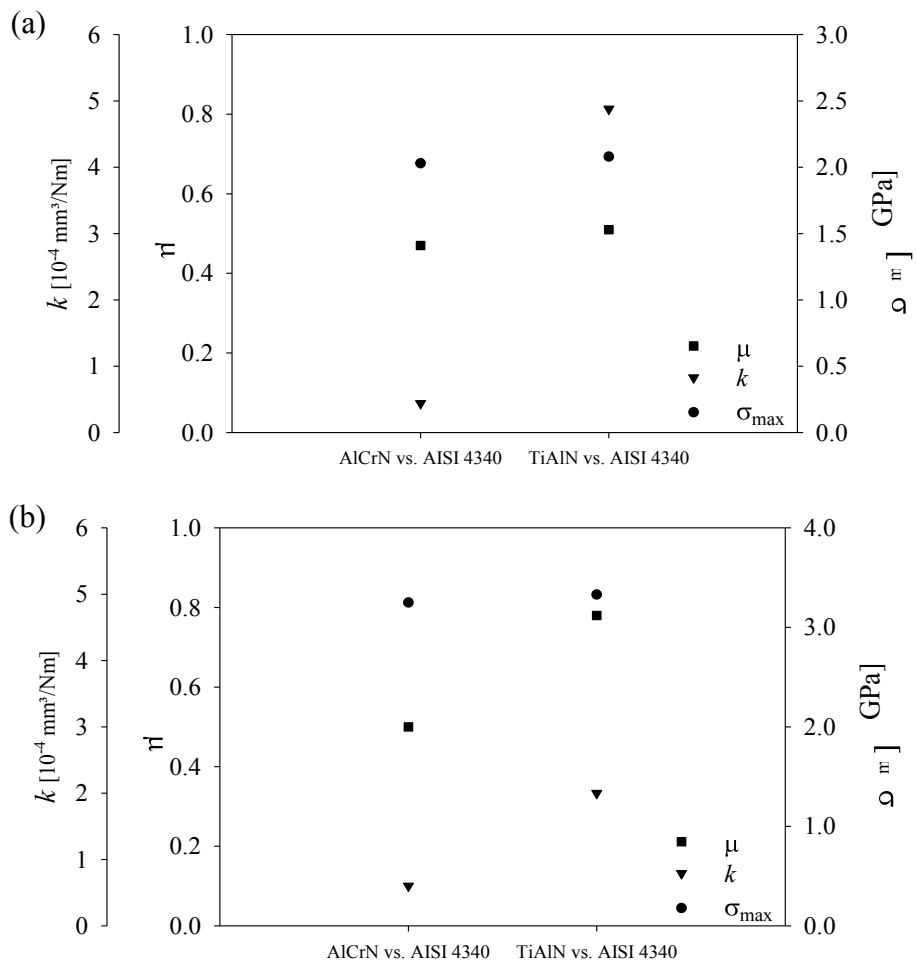


Figura 4.25 – Comparação entre os sistemas tribológicos AICrN vs AISI 4340 e TiAlN vs AISI 4340: (a) Condição 1 e (b) Condição 2.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

5. CONCLUSÕES

O comportamento tribológico dos revestimentos de AlCrN e TiAlN foi investigado comparativamente, com foco na propriedade de energia de superfície e nos mecanismos de desgaste. As seguintes conclusões podem ser feitas acerca do estudo:

- O revestimento AlCrN apresentou menor coeficiente de atrito e taxa de desgaste que o revestimento TiAlN sob condições de deslizamento distintas (leves e severas).

- As superfícies de desgaste da amostra de aço AISI 4340 deslizando contra os pinos revestidos com TiAlN, após ensaio de pino-sobre-disco, foram mais profundas e mostravam intensa deformação plástica. Este fato foi consistente com a maior área de material transferido sobre a superfície do pino revestido com TiAlN após ensaio. Portanto, a maior taxa de desgaste e de coeficiente de atrito do sistema em contato entre TiAlN / AISI 4340 pode ter sido favorecida pela maior atração entre os materiais.

- As energias de superfície total dos revestimentos AlCrN ($\gamma_s^p=19.8\pm 1.9$; $\gamma_s^d=2.9\pm 0.9$; $\gamma^{total}=22.5\pm 0.9$ mJ/m²) e TiAlN ($\gamma_s^p=15.4\pm 2.9$; $\gamma_s^d=6.5\pm 1.7$; $\gamma^{total}=21.9\pm 1.5$ mJ/m²) apresentaram valores semelhantes, bem como as características e propriedades fundamentais do material (rugosidade, adesividade, dureza e módulo de elasticidade), apesar dos revestimentos serem formados por composições elementares diferentes (Al₃₄Cr_{33,5}N_{32,5} e Ti₄₀Al₃₂N₂₇).

- Os valores de energia de superfície dos revestimentos AlCrN e TiAlN foram constituídos por uma componente polar alta e uma componente dispersiva baixa, enquanto o aço AISI 4340 apresentou uma proporção semelhante entre os componentes. O comportamento tribológico superior do revestimento AlCrN contra o aço AISI 4340 foi associado à maior proporção de interações distintas (Dispersiva-Polar) apresentadas neste par. Sendo, portanto, inferido que o menor desgaste adesivo foi beneficiado por essa interação indicada pela energia de superfície dos materiais.

- A análise dos resultados sugeriu que a interação entre as componentes pode indicar comportamento adesivo potencial entre os materiais em contato e contribuir para a seleção de materiais para aplicações tribológicas.

- Devido à crescente relevância dos revestimentos AlCrN e TiAlN para a indústria de corte de metal (fabricantes de ferramentas de corte e usuários finais), a relação entre a energia de superfície e o desempenho das ferramentas de corte revestidas merece uma investigação mais aprofundada, pois as propriedades fundamentais dos materiais da ferramenta (dureza,

módulo de elasticidade, resistência etc.) não são suficientes para prever, com precisão, o comportamento das ferramentas revestidas. Sendo este, atribuído às interações complexas entre o substrato da ferramenta de corte, o revestimento e o material de trabalho, que ocorrem nas operações de usinagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E.R. **Físico Química: uma aplicação aos materiais**. 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, pp. 483-522, 2002.
2. ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surface**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
3. AIHUA, L.; JIANXIN, D.; HAIBING, C.; YANGYANG, C.; JUN, Z. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 82-88, 2012.
4. AQRA, F.; AYYAD, A. Surface tension (γ_{LV}), surface energy (γ_{SV}) and crystal-melt interfacial energy (γ_{SL}) of metals. **Current Applied Physics**, 12, 31-35, 2012.
5. ASPENES, G.; HØILAND, S.; BARTH, T.; ASKVIK, K.M. The influence of petroleum acids and solid surface energy on pipeline wettability in relation to hydrate deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, 333, 533-539, 2009.
6. BATCHELOR, G. S.; STACHOWIAK, A.W. **Engineering Tribology**. Elsevier, 1993.
7. BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**. New York: Wiley, 2013.
8. BIROL, Y. Sliding wear of CrN, AlCrN and AlTiN coated AISI H13 hot work tool steels in aluminium extrusion. **Tribology International**, 101-106, 2013.
9. BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient. **Tribology international**, 585-591, 2001.
10. BLAU, P.J. Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metals. **Wear**, 55-66, 1981.
11. BOBZIN, K. High-performance coatings for cutting tools. **Journal of Manufacturing Science and Technology CIRP**, 1-9, 2017.
12. BOBZIN, K.; LUGSCHEIDER, E.; NICKEL, R.; BAGCIVAN, N.; KRÄMER, A. Wear behavior of Cr_{1-x}Al_xN PVD-coatings in dry running conditions. **Wear**, 263, 1274-1280, 2007.
13. BORMASHENKO, E.; BORMASHENKO, Y.; STEIN, T.; WHYMAN, G.; BORMASHENKO, E. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition. **Journal of Colloid and Interface Science**, 311, 212-216, 2007.
14. BRESSAN, J.D.; HESSE, R.; SILVA JR., E.M. Abrasive wear behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN. **Wear**, 250, 561-568, 2001.
15. BULL, S.; BERASETEGUI, E. Measurement by scratch testing. **Tribology International**, 99-114, 2006.
16. BULL, S.J.; RICKERBY, D.S. The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: the importance of frictional drag. **Surface and Coatings Technology**, 503-517, 1988.
17. CALISKAN, H.; KURBANOGU, C.; PANJAN, P.; CEKADA, M.; KRAMAR, D. Wear behavior and cutting performance of nanostructured hard coatings on cemented carbide cutting tools in hard milling. **Tribology International**, 215-222, 2013.
18. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
19. CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Addison-Wesley Publishing Company, 1976.
20. CHAUDHURY, M.K.; WHITESIDES, J.M. Correlation between surface free energy and surface constitution. **Science**, 255, 1230-1232, 1977.
21. CHOO, J.H.; SPIKES, H.A.; RATOI, M.; GLOVNEA, R.; FORREST, A. Friction reduction in low-load hydrodynamic lubrication with a hydrophobic surface, **Tribology International**, 40, 154-159, 2007.
22. CHOU, Y.K. Surface hardening of AISI 4340 steel by machining: a preliminary investigation. **Journal of Materials Processing Techn.** 124, 171-177, 2002.
23. CLINT, J.H. Adhesion and components of solid surface energies. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 28-33, 2001.

24. COLEMAN, H.W.; STEELE, W.G. **Experimentation and uncertainty analysis for engineers**. New York: Wiley; 1989.
25. COOPER, C.V.; HOLIDAY, P.; MATTHEWS, A. The effect of TiN interlayers on the indentation behavior of diamond like carbon. **Surface and Coatings Technology**, 129-134, 1994.
26. DIN EN1071-3. Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test. **European Standard**, 2005.
27. DING, X-Z.; ZENG, X.T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by re. active unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, 200, 1372-1376, 2005.
28. DINIZ, A. E. ; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. Artliber, 6^o ed. São Paulo, 2006.
29. FENG, X.; ZHANG, Y.; HU, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, K.; ZHOU, H. Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD. **Applied Surface Science**, 422, 266–272, 2017.
30. FISCHER-CRIPPS, A. **Nanoindentation**. New York: Springer, 2011.
31. FONSECA, M. D.; FILHO, A. F.; VIANA, R.; SILVA, R. B.; SILVA, R. B.; LIMA, M. S. Avaliação da adesividade do TiAlN, AlCrN e AlCr depositados sobre insertos de metal duro através de ensaios de indentação mecânica. **VIII Encontro interno: XII Seminário de iniciação científica**, 2008.
32. FOX-RABINOVICH, G.S.; BEAKE, B.D.; ENDRINO, J.L.; VELDHUIS, S.C.; PARKINSON, R.; SHUSTER, L.S.; MIGRANOV, M.S. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings. **Surface & Coatings Technology**, 200, 5738–5742, 2006.
33. FOX-RABINOVICH, G.S.; YAMAMOTO, K.; AGUIRRE, M.H.; CAHILL, D.G.; VELDHUIS, S.C.; BIKSA, A.; DOSBAEVA, G.; SHUSTER, L.S. Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy. **Surface & Coatings Technology**, 2465-2471, 2010.
34. FOX-RABINOVICH, G.S.; YAMOMOTO, K.; VELDHUIS, S.C.; KOVALEV, A.I.; DOSBAEVA, G.K. Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions. **Surface & Coatings Technology**, 1804-1813, 2005.
35. GAMA, R.O. “Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes”. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2014.
36. GAO, N.; YAN, Y. Modeling Superhydrophobic Contact Angles and Wetting Transition. **Journal of Bionic Engineering**, 6, 335–340, 2009.
37. GARRUCHET, S.; POLITANO, O.; SALAZAR, J.M.; MONTESIN, T. An empirical method to determine the free surface energy of solids at different deformations and temperature regimes: An application to Al. **Surface Science**, 586, 15–24, 2005.
38. GILMAN, J.J. Direct measurements of the surface energies of crystals. **Journal of Applied Physics**, 31, 2208-2218, 1960.
39. GOOD, R.J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, **J. Adhesion Sci. Technol.**, 6, 1269-1302, 1992.
40. GRZESIK, W.; ZALISZ, Z.; KROL, S.; NIESLONY, P. Investigations on friction and wear mechanisms of the PVD-TiAlN coated carbide in dry sliding against steels and cast iron. **Wear**, 1191–1200, 2006.
41. GUO, J.; WANG, H.; MENG, F.; LIU, X.; HUANG, F. Tuning the H/E* and E* of AlN coating by copper addition. **Surf. Coat. Technol.** 228, 68-75, 2013.
42. HARNETT, E.M.; ALDERMAN, J.; WOOD, T. The surface energy of various biomaterials coated with adhesion molecules used in cell culture, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 55, 90–97, 2007.

43. HEINRICH, J.; GERTH, J.; THERSLEFF, T.; BEXELL, U.; LARSSON, M.; WIKLUND, U. Influence of sliding speed on modes of material transfer as steel slides against PVD tool coatings. **Tribology International**, 58, 55–64, 2013.
44. HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; LARSSON, M. Design and evaluation of tribological coatings. **Wear**, 20–33, 2000.
45. HOLLERWEGER, R.; RIEDL, H.; PAULITSCH, J.; ARNDT, M.; RACHBAUER, R.; POLCIK, P.; PRIMIG, S.; MAYRHOFER, P.H. Origin of high temperature oxidation resistance of Ti–Al–Ta–N coatings. **Surface & Coatings Technology**, 78-86, 2014.
46. HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; RONKAINEN, H.; WALLIN, K.; VARJUS, S.; KOSKINEN, J. Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface Part II: Material deformations, influence of coating thickness and Young's modulus. **Surface & Coatings Technology**, 3810 – 3823, 2006.
47. HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering**. Great Britain: Elsevier, 2009.
48. HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology—contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, 107–120, 1998.
49. HOSEINI, M.; JEDENMALM, A.; BOLDIZAR, A. Tribological investigation of coatings for artificial joints. **Wear**, 264, 958–966, 2008.
50. HUANG, Z.P.; SUN, Y.; BELL, T. Friction behaviour of TiN, CrN and (TiAl)N coatings. **Wear**, 13-20, 1994.
51. HUTCHING, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 2 ed., United States: Elsevier Ltd., 2017.
52. JOHNSON, K.L.; KENDALL, K.; ROBERTS, A.D. Surface energy and the contact of elastic solids. **Proc. R. Soc. Lond. A**, 324, 301-313, 1971.
53. KALIN, M.; POLAJNAR, M. The Effect of Wetting and Surface Energy on the Friction and Slip in Oil-Lubricated Contacts, **Tribol Lett**, 52, 185–194, 2013.
54. KALIN, M.; POLAJNAR, M. The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. **Applied Surface Science**, 97-108, 2014.
55. KALSS, W.; REITER, A.; DERFLINGER, V.; GEY, C.; ENDRINOW, J.L. Modern coatings in high performance cutting applications. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 399-404, 2006.
56. KUBIAK, K.J.; WILSON, M.C.T.; MATHIA, T.G.; CARVAL, Ph. Wettability versus roughness of engineering surfaces. **Wear**, 271, 2011.
57. KUMAR, S.; GHOSH, P.K.; KUMAR, R. Surface modification of AISI 4340 steel by multi-pass TIG arcing process. **Journal of Materials Processing Techn.**, 249, 394-406, 2017.
58. KUMAR, T.S.; PRABU, S.B.; MANIVASAGAM, G.; PADMANABHAN, K.A. Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, 21, 796-805, 2014.
59. KWOK, S.C.H.; WANG, J.; CHU, P.K. Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films, **Diamond & Related materials**, 14, 78-85, 2005.
60. LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, 2, 76-94, 2012.
61. LAUGIER, M.T. Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides, **Journal of Materials Science**, 21, 2269-2272, 1986.
62. LEE, J.-Y.; PUNKKINEN, M.P.J.; SCHÖNECKER, S.; NABI, Z.; KÁDAS, K.; ZÓLYOMI, V.; KOO, Y.M.; HU, Q.-M.; AHUJA, R.; JOHANSSON, B.; KOLLÁR, J.; VITOS, L. KWON, S.K. The surface energy and stress of metals. **Surface Science**, 674, 51–68, 2018.
63. LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, 1-11, 2000.
64. LIEW, W. Y. H.; JIE, J.L.L.; YAN, L.Y.; DAYOU, J.; SIPAUT, S.C.; MADLAN, M. F. B. Frictional and wear behaviour of AlCrN, TiN, TiAlN single-layer coatings, and TiAlN/AlCrN, AlN/TiN nano-multilayer coatings in dry sliding. **Procedia Engineering**, 68, 512 – 517, 2013.

65. LIM, B.C.; THOMAS, N.L.; SUTHERLAND, I. Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment. **Progress in Organic Coatings**, 62, 123–128, 2008.
66. LIMA, C.C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2002.
67. LIU, J.; MA, C.; TU, G.; LONG, Y. Cutting performance and wear mechanism of Sialon ceramic cutting. **Surface & Coatings Technology**, 146-150, 2016.
68. LIU, J.Q.; LI, L.J.; WEI, B.; WEN, F.; CAO, H.T.; PEI, Y.T. Effect of sputtering pressure on the surface topography, structure, wettability and tribological performance of DLC films coated on rubber by magnetron Sputtering. **Surface & Coatings Technology**, 2018.
69. LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K. The influence on surface free energy of PVD-coatings. **Surface and Coatings Technology**, 755-760, 2001.
70. LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K. Wettability of PVD compound materials by lubricants, **Surface & Coatings Technology**, 165, 51–57, 2003.
71. LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K.; MOELLER, M. The effect of PVD layer constitution on surface free energy. **Thin Solid Films**, 367-373, 1999.
72. LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K.; BÄRWULF, S.; HORNIG, T. Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools, **Surface & Coatings Technology**, 133-134, 540-547, 2000.
73. LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, 174-183, 2008.
74. MA, G.; WANG, L.; GAO, H.; ZHANG, J.; REDDYHOFF, T. The friction coefficient evolution of a TiN coated contact during sliding wear. **Applied Surface Science**, 109-115, 2015.
75. MA, L.W.; CAIRNEY, J.M.; HOFFMAN, M.J.; MUNROE, P.R. Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation. **Surface & Coatings Technology**, 200, 3518–3526, 2006.
76. MINN, M.; SINHA, S.K. The frictional behavior of UHMWPE films with different surface energies at low normal loads, **Wear**, 268, 1030–1036, 2010.
77. MIYOSHI K. Fundamental considerations in adhesion, friction and wear for ceramic-metal contacts. **Wear**, 141, 35-44, 1990.
78. MO, J.L.; ZHU, M.H. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. **Tribology International**, 42, 1758–1764, 2009.
79. MO, J.L.; ZHU, M.H.; LEI, B.; LENG, Y.X.; HUANG, N. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition. **Wear**, 1423–1429, 2007.
80. MO, J.L.; ZHU, M.H.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Impact wear and abrasion resistance of CrN, AlCrN and AlTiN PVD coating. **Surface & Coating Technology**, 170-177, 2013.
81. MOSCA, H.O.; BOZZOLO, G. Surface energies of the solid solutions between Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W. **Surface Science**, 601, 3224–3232, 2007.
82. NARBON, J.J.; MORENO-DIAZ, C.; ARENAS, J.M. Influence of surface treatment on the surface energy of an aluminium substrate. **Colloids and Surfaces A**, 560, 323–329, 2019.
83. NI, W.; CHENG, Y.; LUKITSCH, M.J.; WEINER, A.M.; LEV, L.C.; GRUMMON, D.S. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings. **Applied Physics Letters**, 4028-4030, 2004.
84. ORÉFICE, R.; PEREIRA, M.; MANSUR, H. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultua médica, 2012.
85. PACKHAM, D.E. Surface energy, surface topography and adhesion. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 23, 437–448, 2003.
86. PALDEY, S.; DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering**, 58-79, 2003.
87. PANG, X.; ZHANG, L.; YANG, H.; GAO, K.; VOLINSKY, A.A. Residual Stress and Surface Energy of Sputtered TiN Films. **JMEPEG**, 24, 1185–1191, 2015.
88. PODGORNIK, B.; ZAJEC, B.; STRNAD, S.; STANA-KLEINSCHEK, K. Influence of surface energy on the interactions between hard coating and lubricants. **Wear**, 1199-1204, 2007.

89. PULUGURTHA, S.R.; BHAT, D.G.; GORDON, M.H.; SHULTZ, J.; STAIA, M.; JOSHI, S.V.; GOVINDARAJAN, S. Mechanical and tribological properties of compositionally graded CrAlN films deposited by AC reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, 202, 1160–1166, 2007.
90. RABINOWICZ, E. **Friction and wear of materials**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
91. RABINOWICZ, E. Practical uses of the surface energy criterion. **Wear**, 9-22, 1964.
92. RADI, P.; SANTOS, L.; BONETTI, L.; TRAVA-AIROLDI, V. Tribologia, conceitos e aplicações. **Anais do 13 Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA**, 1-13, 2007.
93. RAGONE, D. V. **Thermodynamics of materials**. Virginia: Wiley, 1995.
94. RAHMAN, M.D.A.; SOIN, N.; MAGUIRE, P.; D'SA, R.A.; ROY, S.S.; MAHONY, C.M.O.; LEMOINE, P.; MCCANN, R.; MITRA, S.K.; MCLAUGHLIN, J.A.D. Structural and surface energy analysis of nitrogenated ta-C films, **Thin Solid Films**, 520, 294–301, 2011.
95. RAMADOSS, R.; KUMAR, N.; PANDIAN, R.; DASH, S.; RAVINDRAN, T.R.; ARIVUOLI, D.; TYAGI, A.K. Tribological properties and deformation mechanism of TiAlN coating sliding with various counterbodies. **Tribology International**, 143-149, 2013.
96. REITER, A.E.; DERFLINGER, V.H.; HANSELMANN, B.; BACHMANN, T.; SARTORY, B. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation. **Surface & Coatings Technology**, 2114-2122, 2005.
97. RIEDL, H.; HOLEC, D.; RACHBAUER, R.; POLCIK, P.; HOLLERWEGER, R.; PAULITSCH, J.; MAYRHOFER, P.H. Phase stability, mechanical properties and thermal stability of Y alloyed Ti–Al–N coatings. **Surface & Coatings Technology**, 174-180, 2013.
98. RODRÍGUEZ, R.J.; GARCÍA, J.A.; MEDRANO, A.; RICO, M.; SÁNCHEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; LABRUGÈRE, C.; LAHAYE, M.; GUETTE, A. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. **Vacuum**, 559–566, 2002.
99. RUDAWSKA, A.; JACNIACKA, E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 29, 451–457, 2009.
100. SADAT, A. B. & BAILEY, J. A. Residual stresses in turned AISI 4340 steel. **Experimental Mechanics**, 27(1), 80–85, 1987.
101. SANTECCHIA, E.; HAMOUDA, A.M.S.; MUSHARAVATI, F.; ZALNEZHAD, E.; CABIBBO, M.; SPIGARELLI, S. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. **Ceramics International** 41, 10349–10379, 2015.
102. SANTOS, S.G. “Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço baixa liga: Estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho”. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2009.
103. SCHUSTER, J.M.; SCHVEZOV, C.E.; ROSENBERGER, M.R. Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods. **Procedia Materials Science**, 8, 732 – 741, 2015.
104. SHEN, P.; NOSE, M.; FUJII, H.; NOGI, K. Wettability of TiAlN films by molten aluminum. **Thin Solid Films**, 515, 2009–2014, 2006.
105. SHEN, S.; MENG, Y. Effect of Surface Energy on the Wear Process of Bulk-Fabricated MEMS Devices, **Tribol Lett**, 52, 213–221, 2013.
106. SOBCZAK, N.; SINGH, M.; ASTHANA, R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems: Some methodological issues. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 9, 241–253, 2005.
107. SOUZA, P.S.; SANTOS, A.J.; COTRIM, M.A.P.; ABRÃO, A.M.; CÂMARA, M.A. Analysis of the surface energy interactions in the tribological behavior of AlCrN and TiAlN coatings. **Tribology International**. 146, 106-206, 2020.
108. SPAIN, E.; AVELAR-BATISTA, J.C.; LETCH, M.; HOUSDEN, J.; LERGA, B. Characterisation and applications of Cr–Al–N coatings. **Surface & Coatings Technology**, 200, 1507 – 1513, 2005.

109. SURMENEVA, M.A.; SURMENEV, R.A.; TYURIN, A.I.; PIROZHKOVA, T.S.; SHUVARIN, I.A. Nanoindentation of a Hard Ceramic Coating Formed on a Soft Substrate. **Technical Physics**, 61, 1370–1376, 2016.
110. SVEEN, S.; ANDERSSON, J.M.; M'SAOUBI, R.; OLSSON, M. Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates. **Wear**, 308, 133–141, 2013.
111. TANG, P.H.; SONG, R.G.; CHAI, G.Z.; MAO, J. Microstructure and nanoindentation hardness of TiN/AlN multilayer films prepared by pulsed laser deposition. **Surface Engineering**, 28, 165–170, 2012.
112. TANGENA, A.G.; FRANKLIN, S.; FRANSE, J. **Scratch tests on hard layers**. In: PV(i), 1989.
113. TELES, V.C.; MELLO, J.D.B.; SILVA, W.M. Abrasive wear of multi layered/gradient CrAlSiN PVD coatings: Effect of interface roughness and of superficial flaws. **Wear**, 1691-1701, 2017.
114. VETTIVEL, S.; JEGAN, R.; VIGNESH, J.; SURESH, S. Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition. **Surfaces and Interfaces**, 1-10, 2017.
115. VIANA, R.; MACHADO, A. Furação de uma liga Al-Si com brocas de aço-rápido revestidas. **15º POSMEC - Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**, 2005.
116. VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**. 143-144, 481-485, 2003.
117. VITOS, V.; RUBAN, A.V.; SKRIVER, H.L.; KOLLA'R, J. The surface energy of metals. **Surface Science**, 411, 186–202, 1998.
118. VLADUTA, C.; ANDRONIC, L.; VISA, M.; DUTA, A. Ceramic interface properties evaluation based on contact angle measurement. **Surface & Coatings Technology**, 202, 2448–2452, 2008.
119. WEI, S.; SHAO, T.; XU, J. Effect of bombarding energy of N ions on composition, hardness and surface free energy of carbon nitride films. **Surface & Coating Technology**, 206, 3944-3948, 2012.
120. WOJCIECHOWSKI, K.F. Surface energy of metals: theory and experiment. **Surface Science**, 437, 285–288, 1999.
121. YOUNG, T. An Essay on the cohesion of fluids. **M.D.For.Sec.R.S.**, 65-87, 1805.
122. ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. **Journal of achievements in materials and manufacturing engineering**, pp. 137-145, 2007.
123. ZHANG, K.; DENG, J.; GUO, X.; SUN, L.; LEI, S. Study on the adhesion and tribological behavior of PVD TiAlN coatings with a multi-scale textured substrate surface. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 72, 292–305, 2018.
124. ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.

ANEXO 1 - Ângulo de contato

Tabela 0.1 - Valores dos ângulos de contatos medidos com água (θ_w) e glicerol (θ_G). Avaliação dos valores pelo critério estatístico de Chauvenet. Indicação em vermelho é referente aos valores excluídos da média.

HSS					AISI 4340			
Testes	$\theta_w(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_G(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_w(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_G(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $
1	77,10	0,68	86,60	0,56	77,9	0,20	70,80	1,48
2	76,20	0,03	86,60	0,56	77,4	0,28	71,50	0,33
3	75,50	0,47	85,90	0,14	77,9	0,20	71,50	0,33
4	74,60	1,12	85,30	0,75	77,4	0,28	71,50	0,33
5	74,60	1,12	85,90	0,14	77,2	0,32	71,10	0,99
6	73,90	1,62	85,90	0,14	77,9	0,20	70,80	1,48
7	74,60	1,12	84,60	1,46	77,4	0,28	71,50	0,33
8	74,60	1,12	85,90	0,14	77,4	0,28	71,80	0,16
9	74,60	1,12	86,60	0,56	106,9	4,56	72,80	1,81
10	74,60	1,12	84,00	2,06	76,7	0,40	71,80	0,16
11	74,60	1,12	83,30	2,77	76,7	0,40	70,80	1,48
12	74,60	1,12	84,60	1,46	79,6	0,40	72,00	0,49
13	78,00	1,33	86,90	0,87	78,6	0,09	72,80	1,81
14	78,00	1,33	86,90	0,87	78,3	0,13	72,40	1,15
15	77,30	0,83	86,90	0,87	77,7	0,23	72,10	0,66
16	77,30	0,83	86,90	0,87	78,2	0,15	72,60	1,48
17	77,70	1,11	86,60	0,56	78,3	0,13	71,10	0,99
18	77,00	0,61	86,00	0,04	77,7	0,23	72,10	0,66
19	77,30	0,83	86,60	0,56	78,3	0,13	71,30	0,66
20	77,30	0,83	86,60	0,56	78,6	0,09	72,10	0,66
21	77,30	0,83	86,60	0,56	78,3	0,13	71,80	0,16
22	77,00	0,61	86,60	0,56	77,7	0,23	71,80	0,16
23	77,00	0,61	86,60	0,56	77,7		71,10	
24	77,00	0,61	86,60	0,56				
Média	76,2		86,2		79,1		71,7	
D.P	1,4		0,8		6,1		0,6	
AlCrN					TiAlN			
Testes	$\theta_w(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_G(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_w(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $	$\theta_G(^{\circ})$	$\left \frac{x_i - \bar{x}}{S}\right $
1	85,1	0,068	86,6	0,242	86,6	0,981	83,9	0,981
2	85,1	0,068	89,2	2,848	86,9	1,118	83,9	0,981
3	85,1	0,068	86,6	0,242	86,9	1,118	85,1	1,831
4	85,1	0,068	86,7	0,342	140	25,381	84,5	1,406
5	85,1	0,068	86,4	0,041	86,3	0,844	85,1	1,831
6	85,1	0,068	86,6	0,242	86,9	1,118	83,9	0,981
7	85,1	0,068	86,4	0,041	86,9	1,118	83,2	0,485
8	84,4	1,569	86,4	0,041	86,3	0,844	83,2	0,4853

9	84,4	1,569	87,2	0,843	86,3	0,844	81,4	0,790
10	84,4	1,569	86,4	0,041	86,3	0,844	82,1	0,294
11	85,9	1,647	86,4	0,041	86,9	1,118	81,4	0,790
12	85,9	1,647	86,7	0,342	86,9	1,118	81,4	0,790
13	85,2	0,146	85,1	1,262	82	1,120	81,4	0,790
14	84,6	1,140	85,4	0,962	82,7	0,801	81,4	0,790
15	85,2	0,146	85,4	0,962	82	1,120	81,4	0,790
16	85,2	0,146	87,3	0,943	83,4	0,481	81,4	0,790
17	85,2	0,146	86,7	0,342	82	1,120	81,4	0,790
18	84,6	1,140	87,6	1,244	82,7	0,801	81,4	0,790
19	85,2	0,146	85,5	0,861	82,7	0,801	81,4	0,790
20	85,9	1,647	84,9	1,463	82,3	0,983	81,4	0,790
21	85,2	0,146	84,9	1,463	82	1,120		
22	85,9	1,647	85,5	0,861	82,7	0,801		
23					82	1,120		
24					82,7	0,801		
Média	85,1		86,4		84,5		82,5	
D.P.	0,5		1,0		2,2		1,4	

ANEXO 2 - Energia de superfície

Tabela 0.2 - Aplicação do método OWRK para determinação das coordenadas x e y, referentes a curva para obtenção das componentes dispersiva (γ_S^d) e polar (γ_S^p) da energia de superfície.

HSS									
Testes	X _{water}	X _{Glicerol}	Y _{water}	Y _{Glicerol}	m	b	γ_S^d	γ_S^p	γ^{total}
1	1,53	0,94	9,54	5,81	6,31	0,11	0,01	39,79	39,81
2	1,53	0,94	9,66	5,81	6,51	0,3	0,09	42,38	42,47
3	1,53	0,94	9,75	5,88	6,55	0,28	0,08	42,95	43,02
4	1,53	0,94	9,87	5,94	6,66	0,32	0,1	44,31	44,41
5	1,53	0,94	9,87	5,88	6,75	0,46	0,22	45,61	45,83
6	1,53	0,94	9,96	5,88	6,91	0,61	0,37	47,73	48,11
7	1,53	0,94	9,87	6	6,54	0,14	0,02	42,82	42,84
8	1,53	0,94	9,87	5,88	6,75	0,46	0,22	45,61	45,83
9	1,53	0,94	9,87	5,81	6,87	0,64	0,41	47,16	47,56
10	1,53	0,94	9,87	6,06	6,45	0,01	0,00	41,56	41,56
11	-	0,94	-	10,98	-	-	-	-	-
12	1,53	0,94	9,87	6	6,54	0,14	0,02	42,82	42,84
13	1,53	0,94	9,42	5,78	6,15	0	0,00	37,87	37,87
14	1,53	0,94	9,42	5,78	6,15	0	0,00	37,87	37,87
15	1,53	0,94	9,51	5,78	6,31	0,14	0,02	39,84	39,86
16	1,53	0,94	9,51	5,78	6,31	0,14	0,02	39,84	39,86
17	1,53	0,94	9,46	5,81	6,17	0,01	0,00	38,11	38,11
18	1,53	0,94	9,55	5,87	6,23	0,02	0,00	38,86	38,86
19	1,53	0,94	9,51	5,81	6,26	0,07	0,00	39,23	39,23
20	1,53	0,94	9,51	5,81	6,26	0,07	0,00	39,23	39,23
21	1,53	0,94	9,51	5,81	6,26	0,07	0,00	39,23	39,23
22	1,53	0,94	9,55	5,81	6,33	0,13	0,02	40,08	40,1
23	1,53	0,94	9,55	5,81	6,33	0,13	0,02	40,08	40,1
24	1,53	0,94	9,55	5,81	6,33	0,13	0,02	40,08	40,1
MÉDIA							0,07	41,44	41,51
D. P.							0,12	2,97	3,07
AISI 4340									
Testes	X _{water}	X _{Glicerol}	Y _{water}	Y _{Glicerol}	m	b	γ_S^d	γ_S^p	γ^{total}
1	1,53	0,94	9,43	7,29	3,62	3,89	15,14	13,12	28,25
2	1,53	0,94	9,50	7,23	3,84	3,62	13,11	14,76	27,87
3	1,53	0,94	9,43	7,23	3,73	3,73	13,89	13,91	27,79
4	1,53	0,94	9,50	7,23	3,84	3,62	13,11	14,76	27,87
5	1,53	0,94	9,52	7,27	3,83	3,67	13,49	14,63	28,12
6	1,53	0,94	9,43	7,29	3,62	3,89	15,14	13,12	28,25

7	1,53	0,94	9,50	7,23	3,84	3,62	13,11	14,76	27,87
8	1,53	0,94	9,50	7,20	3,89	3,55	12,60	15,12	27,72
9	1,53	0,94	9,59	7,11	4,20	3,17	10,02	17,64	27,66
10	1,53	0,94	9,59	7,20	4,05	3,40	11,57	16,36	27,94
11	1,53	0,94	9,20	7,29	3,24	4,25	18,08	10,48	28,56
12	1,53	0,94	9,34	7,18	3,65	3,76	14,11	13,31	27,42
13	1,53	0,94	9,38	7,11	3,84	3,50	12,28	14,74	27,02
14	1,53	0,94	9,46	7,15	3,91	3,47	12,05	15,31	27,36
15	1,53	0,94	9,39	7,17	3,75	3,65	13,31	14,09	27,40
16	1,53	0,94	9,38	7,13	3,81	3,55	12,61	14,51	27,12
17	1,53	0,94	9,46	7,27	3,71	3,78	14,27	13,78	28,06
18	1,53	0,94	9,38	7,17	3,73	3,67	13,47	13,92	27,39
19	1,53	0,94	9,34	7,25	3,54	3,92	15,38	12,53	27,91
20	1,53	0,94	9,38	7,17	3,73	3,67	13,47	13,92	27,39
21	1,53	0,94	9,46	7,20	3,82	3,61	13,06	14,60	27,65
22	1,53	0,94	9,46	7,20	3,82	3,61	13,06	14,60	27,65
Média							13,47	14,27	27,74
D.P.							1,59	1,39	0,38
AlCrN									
Testes	X _{water}	X _{Glicerol}	Y _{water}	Y _{Glicerol}	m	b	γ_S^d	γ_S^p	γ^{total}
1	1,53	0,94	8,46	5,81	4,49	1,60	2,55	20,14	22,69
2	1,53	0,94	8,46	5,56	4,91	0,95	0,91	24,10	-
3	1,53	0,94	8,46	5,81	4,49	1,60	2,55	20,14	22,69
4	1,53	0,94	8,46	5,80	4,50	1,57	2,48	20,28	22,76
5	1,53	0,94	8,46	5,83	4,46	1,65	2,71	19,85	22,56
6	1,53	0,94	8,46	5,81	4,49	1,60	2,55	20,14	22,69
7	1,53	0,94	8,46	5,83	4,46	1,65	2,71	19,85	22,56
8	1,53	0,94	8,56	5,83	4,62	1,50	2,24	21,31	23,55
9	1,53	0,94	8,56	5,76	4,75	1,30	1,69	22,52	24,21
10	1,53	0,94	8,56	5,83	4,62	1,50	2,24	21,31	23,55
11	1,53	0,94	8,35	5,83	4,27	1,82	3,31	18,24	21,56
12	1,53	0,94	8,35	5,80	4,32	1,75	3,05	18,66	21,71
13	1,53	0,94	8,45	5,96	4,22	1,99	3,96	17,82	21,79
14	1,53	0,94	8,53	5,93	4,41	1,79	3,19	19,43	22,63
15	1,53	0,94	8,45	5,93	4,27	1,92	3,67	18,24	21,91
16	1,53	0,94	8,45	5,75	4,58	1,45	2,09	20,96	23,05
17	1,53	0,94	8,45	5,80	4,48	1,59	2,54	20,08	22,62
18	1,53	0,94	8,53	5,72	4,76	1,24	1,54	22,70	24,24
19	1,53	0,94	8,45	5,92	4,29	1,89	3,58	18,37	21,95

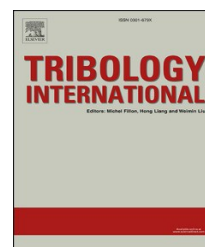
20	1,53	0,94	8,35	5,98	4,03	2,19	4,80	16,23	21,03
21	1,53	0,94	8,45	5,98	4,19	2,04	4,16	17,55	21,72
22	1,53	0,94	8,35	5,92	4,13	2,04	4,17	17,02	21,20
Média							2,9	19,8	22,5
D.P.							0,9	1,9	0,9
TiAlN									
Testes	X _{water}	X _{Glicerol}	Y _{water}	Y _{Glicerol}	m	b	γ_S^d	γ_S^p	γ^{total}
1	1,53	0,94	8,26	6,07	3,71	2,59	6,71	13,73	20,44
2	1,53	0,94	8,22	6,07	3,64	2,65	7,05	13,23	20,28
3	1,53	0,94	8,22	5,96	3,83	2,36	5,56	14,68	20,24
4	1,53	0,94	8,30	6,01	3,87	2,38	5,65	14,99	20,64
5	1,53	0,94	8,22	5,96	3,83	2,36	5,56	14,68	20,24
6	1,53	0,94	8,22	6,07	3,64	2,65	7,05	13,23	20,28
7	1,53	0,94	8,30	6,14	3,66	2,70	7,28	13,41	20,69
8	1,53	0,94	8,30	6,14	3,66	2,70	7,28	13,41	20,69
9	1,53	0,94	8,30	6,31	3,37	3,14	9,88	11,36	21,24
10	1,53	0,94	8,22	6,24	3,35	3,10	9,60	11,20	20,80
11	1,53	0,94	8,22	6,31	3,23	3,27	10,69	10,46	21,16
12	1,53	0,94	8,88	6,31	4,36	2,21	4,90	19,00	23,90
13	1,53	0,94	8,79	6,31	4,20	2,36	5,59	17,63	23,22
14	1,53	0,94	8,88	6,31	4,36	2,21	4,90	19,00	23,90
15	1,53	0,94	8,69	6,31	4,04	2,52	6,33	16,31	22,64
16	1,53	0,94	8,88	6,31	4,36	2,21	4,90	19,00	23,90
17	1,53	0,94	8,79	6,31	4,20	2,36	5,59	17,63	23,22
18	1,53	0,94	8,79	6,31	4,20	2,36	5,59	17,63	23,22
19	1,53	0,94	8,84	6,31	4,29	2,28	5,19	18,40	23,60
20	1,53	0,94	8,88	6,31	4,36	2,21	4,90	19,00	23,90
Média							6,51	15,40	21,91
D.P.							1,74	2,87	1,53

TRABALHOS PUBLICADOS

As publicações abaixo são referentes ao tema do doutorado.

Artigo completo publicado em periódico

Poliana S. Souza, Anderson J. Santos, Monique A.P. Cotrim, Alexandre M. Abrão, Marcelo A. Câmara. Analysis of the surface energy interactions in the tribological behavior of the AlCrN and TiAlN coatings, *Tribology International* 146 (2020) 106206.



Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Poliana Santos Souza; Marcelo Araújo Câmara; Natália Fernanda Santos Pereira; Monique de Alvarenga Pinto Cotrim. Influência da energia de superfície no comportamento tribológico dos revestimentos de AlCrN e TiAlN, *10º COBEF* - 05 a 07 de agosto de 2019, São Carlos, SP, Brasil.



P.S.Souza; M.A.Câmara. Influência das propriedades de superfície de revestimentos cerâmicos no seu comportamento tribológico, *39º SENAFOR* (2º International Conference on Surface Engineering in Material Forming) – 02 A 04 de outubro de 2019, Porto Alegre, RS, Brasil.

