

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO
DEPOSITADO VIA FEIXE DE ELETRONS NA RESISTÊNCIA AO
DESGASTE MICROABRASIVO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO-
MAGNÉSIO-SILÍCIO AA6101 E AA6351**

DOUGLAS JOSÉ DA SILVA

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

ENM.DM – 174A/2012

BRASÍLIA/DF, JUNHO – 2012

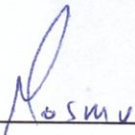
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO
DEPOSITADO VIA FEIXE DE ELETRONS NA RESISTÊNCIA AO
DESGASTE MICROABRASIVO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO-
MAGNÉSIO-SILÍCIO AA6101 E AA6351**

DOUGLAS JOSÉ DA SILVA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

APROVADA POR:



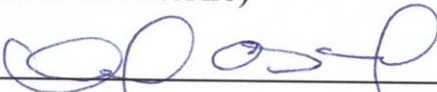
COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA , Dr.(EnM-UNB)

(Orientador)



PALLOMA VIEIRA MUTERLLE, Dr. (EnM-UNB)

(Examinador Interno)



ANDRÉ AVELINO PASA, Dr. (UFSC)

(Examinador Externo)

Folha catalográfica

Silva, Douglas José da

Influência do revestimento de nitreto de titânio depositado via feixe de elétrons na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de alumínio-magnésio-silício AA6101 e AA6351

xiv, 80 p., 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Engenharia Mecânica, 2012).

Dissertação de Mestrado- Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Tribologia

2. Desgaste Microabrasivo

3. Alumínio

4. Nitreto de Titânio

I.ENM/FT/UnB

II.Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Silva, D.J. (2012). Influência do revestimento de nitreto de titânio depositado via feixe de elétrons na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de alumínio-magnésio-silício AA6101 e AA6351. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, ENM.DM – 174A/2012, Brasília, DF, 80p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Douglas José da Silva

TITULO: Detecção de trincas em eixos rotativos através da técnica de análise de vibrações

GRAU: Mestre

ANO: 2012

É concedida a Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização do autor.

Douglas José da Silva

Rua U-72, Quadra 37, Lote 10. Setor União

74613-600. Goiânia- GO – Brasil

e-mail: douglas.engmat@gmail.com

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiro a minha família pelo apoio.

Um agradecimento especial ao professor doutor Cosme Roberto Moreira da Silva, orientador, pela sua disposição e apoio em todos os momentos da elaboração deste trabalho.

Aos professores do departamento de Engenharia Mecânica, em especial ao professor Jose Alexander de Araújo pelo apoio durante várias etapas desta jornada.

À Universidade de Brasília.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Universidade Federal de Santa Catarina por cederem suas instalações para realização de importantes ensaios sem os quais não existiria este trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de estrada, Bruno Fagundes, Robinson dentre outros que estiveram presentes ativamente nesta empreitada.

À CNPq.

Ao professor André Avelino Pasa da Universidade Federal de Santa Catarina por ter aceitado prontamente o meu convite para fazer parte da banca examinadora.

E a tantas pessoas que em menor ou maior grau influenciaram na conclusão deste trabalho.

RESUMO

INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO DEPOSITADO VIA FEIXE DE ELETRONS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO-MAGNÉSIO-SILÍCIO AA6101 E AA6351

Autor: Douglas José da Silva

Orientador: Cosme Roberto Moreira da Silva.

Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas

Brasília, Junho de 2012

Ligas de alumínio da série 6000 (Al-Mg-Si) são conhecidas por apresentarem boas propriedades mecânicas. Estas propriedades são incrementadas através de tratamentos térmicos específicos que precipitam Mg_2Si , conferindo uma maior dureza ao material. Com frequência estas ligas são expostas a trabalhos que envolvem desgaste, porém devido principalmente à sua baixa dureza estes materiais possuem uma baixa resistência ao desgaste. Para incrementar a resistência ao desgaste microabrasivo com frequência são depositados revestimentos duros sobre a superfície do material. Neste trabalho foi estudado o desempenho tribológico das ligas AA6101 T4 e AA6351 TF revestidas com TiN ($T_s=100^\circ C$) pela técnica de deposição por feixe de elétrons. Resultados indicam um incremento de aproximadamente 40% na resistência ao desgaste microabrasivo para as amostras revestidas com Nitreto de Titânio (TiN) para ambas as composições. Na caracterização foram realizados ensaios de desgaste microabrasivo em um tribômetro CALOWEAR e as amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), interferometria ótica, microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios X.

Palavras chaves: tribologia, resistência ao desgaste , AA6101, AA6351, feixe de elétrons

ABSTRACT

INFLUENCE OF TITANIUM NITRIDE COATING DEPOSITED BY ION-BEAM TECHNIQUE IN MICROABRASIVE WEAR RESISTANCE OF ALUMINIUM-MAGNESIUM-SILICON ALLOYS AA6101 AND AA6351

Author: Douglas José da Silva

Supervisor: Cosme Roberto Moreira da Silva

Programme of Graduate Studies in Mechanical Sciences

Brasília, may 2012

Aluminium alloys of 6000 series (Al-Mg-Si) are known to have good mechanical properties. These properties are improved with heat treatments to precipitated Mg_2Si , giving an increased hardness to the material. Often these alloys are exposed to work involving wear, but mainly due to its low hardness of these materials low wear resistance are found. To increase the microabrasive wear resistance often hard coatings are deposited on the surface of the material. In this work, the tribological performance of AA6101 T4 and AA6351 TF alloys coated with TiN ($T_s = 100^\circ C$) by electron beam technique deposition. The results indicate an increase of approximately 40% on microabrasive wear resistance for the samples coated with titanium nitride (TiN). The characterization tests were analysed by scanning electron microscopy (SEM), optical interferometry, atomic force microscopy (AFM) and ray X diffraction (XRD).

Keywords: tribology, wear resistance, AA6101, AA6351, e-beam process

SUMÁRIO

SUMÁRIO	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES	xiv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – ALUMÍNIO	3
2.1.1 – Ligas de Alumínio da série 6000	5
2.1.2 – Tratamento Térmico	6
2.1.2.1 – Solubilização	8
2.1.2.2 – Têmpera.....	9
2.1.2.3 – Precipitação ou envelhecimento	9
2.1.2.3 – Endurecimento das ligas de alumínio da série 6000	11
2.2 – FILMES FINOS	13
2.2.1 – Nitreto de titânio.....	17
2.3 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO.....	19
2.3.1 – Aquecimento Resistivo	20
2.3.2 – Aquecimento indutivo.....	20
2.3.3 – Deposição assistida por feixe de íons	21
2.3.4 – Defeitos associados à deposição de filmes finos	22
2.4 – TRIBOLOGIA	24
2.4.1 – Mecanismos de contato.....	24
2.4.2 – Desgaste	27
2.4.2.1 – Desgaste Adesivo.....	28
2.4.2.2 – Desgaste Abrasivo.....	29
2.4.2.3 – Partículas Abrasivas.....	33
2.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
2.5.1 – Desgaste Microabrasivo.....	37
2.5.1.1 – Distância de deslizamento	38
2.5.1.2 – Coeficiente de desgaste K	40
2.5.3 – Difração de Raio-X.....	42
2.5.4 – Microscopia de força atômica	44
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46

3.1 – MATERIAIS.....	46
3.2 – CARACTERIZAÇÃO.....	48
3.2.1 – Difração de Raios-X.....	48
3.2.2 – Desgaste Micro-Abrasivo.....	49
3.2.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	50
3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.2.5 – Dureza Brinell.....	53
3.2.6 – Interferometria Ótica.....	53
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 – DUREZA BRINELL.....	55
4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	56
4.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	57
4.4 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	62
4.5 – ENSAIO DE DESGASTE MICRO-ABRASIVO.....	64
5 – CONCLUSÕES.....	71
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição Química dos grupos de alumínio trabalháveis (forjados, laminados) [10].....	6
Tabela 2. Composição química das ligas de alumínio estudadas. [10]	46
Tabela 3. Resultados de rugosidade obtidos via AFM.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do alumínio - CFC [6].	3
Figura 2. Tratamento de solubilização e precipitação [14].	10
Figura 3. Tratamento térmico de solubilização e envelhecimento com precipitação da fase β numa matriz da fase α [25].	12
Figura 4. Etapas do crescimento de filmes finos [28].	14
Figura 5. Modelo de microestrutura para filmes finos [29]	15
Figura 6. Estrutura cristalina do TiN [34].	17
Figura 7. Esquema do sistema de deposição assistida por feixe de íons com evaporador por feixe de elétrons [48].	22
Figura 8. Representação esquemática dos elementos de um tribossistema [Norma DIN 50 320, 1977].	25
Figura 9. Mecanismos de contatos tribológicos. (a) Macromecânico, (b) Transferência de material, (c) micromecânico, (d) tribomecânico e (e) contato nanomecânico [26].	25
Figura 10. Formação da junção adesiva [61].	28
Figura 11. Desgaste Abrasivo [60]	30
Figura 12. Classificação dos processos de desgaste [62].	30
Figura 13. Abrasão a três corpos [Fonte: Autor]	31
Figura 14. Mecanismos de desgaste abrasivo [60]	32
Figura 15. Resistência ao desgaste relativa versus razão de dureza entre o material base e o abrasivo [60].	35
Figura 16. Efeito da dureza e da tenacidade da partícula abrasiva na eficiência como abrasivo [60].	36
Figura 17. Equipamento para ensaio de desgaste micro-abrasivo. 17-a: esfera fixa; 17-b: esfera livre. [45]	37
Figura 18. Dimensões e detalhes do eixo motor utilizado nos ensaios de desgaste micro-abrasivo. Fonte: Autor.	40
Figura 19. Representação do fenômeno de difração de raios X [66].	42
Figura 20. Espectro do TiN obtido por difração de raios X [31].	43
Figura 21. Esquema representativo da técnica de microscopia de força atômica [70].	45
Figura 22. Corpo-de-prova para ensaio de desgaste tribológico. Fonte: Autor.	47
Figura 23. Difratorômetro de raios-X. Fonte: Manual do equipamento.	48

Figura 24. Equipamento de Ensaio de Desgaste Micro-Abrasivo utilizado nos experimentos. Fonte: Autor.....	49
Figura 25. Tempo para aquisição de dados do ensaio de desgaste micro-abrasivo. Fonte: Autor.	50
Figura 26. Microscópio de Força Atômica (AFM), Departamento de Engenharia Elétrica. UnB. Fonte: Autor.	51
Figura 27. Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na caracterização. Fonte: Autor.	52
Figura 28. Medidor de Dureza Brinell. Laboratório de Materiais. Universidade de Brasília. Fonte: Autor.....	53
Figura 29. Equipamento para análise por interferometria ótica, Laboratório de Materiais (LABMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).	54
Figura 30. Dureza Brinell do alumínio.	55
Figura 31. Espectro de difração de raios-X da amostra de alumínio AA6101 com revestimento de TiN.....	56
Figura 32. Espectro de difração de raios-X da amostra de alumínio AA6351 com revestimento de TiN.....	57
Figura 33. Perfil tridimensional da amostra de alumínio AA6101 utilizado nos ensaios. ...	58
Figura 34. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6101 revestido com TiN depositado a 100 ^o C.	59
Figura 35. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6351.....	60
Figura 36. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6351 revestido com TiN depositado a 100 ^o C.	60
Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). a) Amostra de Alumínio AA6101 sem revestimento, 5000x; b) Amostra de Alumínio AA6101 com revestimento de TiN (Temperatura de deposição: 100 ^o C), 1000x.	62
Figura 38. Alumínio AA6101 revestido com nitreto de titânio (TiN); à direita um espectro pontual obtido via EDS.	63
Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). a) Amostra de Alumínio AA6351 sem revestimento, 5000x; b) Amostra de Alumínio AA6351 com revestimento de TiN (Temperatura de deposição: 100 ^o C), 500x.	63
Figura 40. Alumínio AA6351 revestido com nitreto de titânio (TiN); à direita um espectro pontual obtido via EDS.	64

Figura 41. Vista superior da cratera formada no ensaio de desgaste microabrasivo. À esquerda temos uma fotografia com escala de cores. À direita pode ser visualizada a direção de deslizamento.	65
Figura 42. Vista tridimensional da cratera formada no ensaio de desgaste microabrasivo.	65
Figura 43. Perfil da cratera.	66
Figura 44. Volume de material desgastado para o alumínio AA6101 e AA6351 com revestimento de TiN. Tempo total de ensaio: 26 minutos.	66
Figura 45. Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio. AA6101, temperatura de deposição do TiN: 100 ⁰ C.	67
Figura 46. Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio para as várias condições avaliadas neste trabalho.	68
Figura 47. Coeficiente de Desgaste Abrasivo em função da condição de deposição do TiN e liga de alumínio utilizada.	69
Figura 48. Comportamento de um material (substrato com baixa dureza e revestimento com elevada dureza) quando sujeito a um carregamento.	70

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

UnB: Universidade de Brasília

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina

N: Newtons

TiN: Nitreto de Titânio

PVD: Deposição Física de Fase Vapor

CrN: Nitreto de Crômio

ZrN: Nitreto de Zircônia

CFC: Cúbico de Faces Centradas

eV: Elétron-Volt

σ_e : Tensão de escoamento

MgZn₂: Zincato de magnésio

Mg₂Si: Silicato de magnésio

Al₂O₃: Óxido de Alumínio

CVD: Deposição Química de fase Vapor

N₂: Nitrogênio molecular

CH₄: Metano

O₂: Gás oxigênio

IBAD: Deposição Assistida por Feixe de Íons

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

PZT: Piezoelétrico

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia

1 – INTRODUÇÃO

Um melhor conhecimento sobre os mecanismos de contato e sobretudo dos fenômenos acerca da tribologia é de crucial importância para as indústrias e para a população em geral, visto que problemas graves devido a falhas causadas por desgaste dão um prejuízo anual de bilhões de dólares [1]. A abrasão é o mais comum mecanismo de desgaste. Estima-se que cerca de 50% dos problemas nas indústrias devido ao desgaste são causados pela abrasão [2].

A utilização das ligas de alumínio para aplicações estruturais tem aumentado continuamente nos últimos anos, devido principalmente à elevada relação entre resistência mecânica pelo peso a um custo razoável. As ligas de alumínio termicamente tratáveis Al-Mg-Si da série 6XXX são conhecidas por sua resistência de média a alta, por sua excelente formabilidade e boa resistência à corrosão, tornando-as mais apropriadas para determinadas aplicações que as ligas de Al-Zn da série 7XXX que possuem uma maior resistência [3].

Existem muitos estudos visando modificar a superfície para aumentar a resistência seja ao desgaste, a corrosão ou para incrementar propriedades óticas e térmicas. Dentre as técnicas de modificação superficial destaca-se a deposição física de vapor devido à versatilidade da técnica e bom controle de propriedades obtido a partir desta. Utiliza-se principalmente a deposição de nitretos (TiN, CrN e ZrN) devido à elevada dureza do filme depositado e boas propriedades no que diz respeito à corrosão.

O nitreto de titânio (TiN) é o mais comum dos revestimentos duros depositados via PVD, o qual é bem conhecido devido à sua resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção que pode eliminar a fadiga por fretting e o desgaste adesivo, além de promover uma operação mais suave para o movimento entre dois componentes, como junções submetidas ao carregamento cíclico [4].

Alguns trabalhos sugerem melhorar as propriedades de desgaste do alumínio através da deposição de uma camada de TiN, porém atenção especial deve ser dada visto que a diferença entre a dureza do revestimento e do substrato é muito grande o que pode ocasionar trincas no revestimento caso a peça seja solicitada mecanicamente e sofra alguma deformação.

Existem vários testes para avaliar a performance de um material/revestimento quanto às suas propriedades tribológicas. Dentre estes se destacam os ensaios que avaliam a resistência ao desgaste e a adesão entre o revestimento e o substrato.

A resistência de um material quanto à abrasão pode ser avaliado no ensaio de desgaste micro-abrasivo, no qual ao final se obtém a resistência ao desgaste no tribosistema específico (material da esfera, partícula abrasiva da lama e concentração da mesma).

Em algumas ocasiões o alumínio é utilizado em situações em que há esforços que causam desgastes dos tipos abrasivo e adesivo. É o caso de cabos e grampos utilizados na rede de alta tensão feitos a partir de ligas de alumínio da série 6000, AA6101 para cabos e AA6351 para grampos, que foram cedidos pela empresa Forjasul S/A para realização deste trabalho.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência do filme de nitreto de titânio (TiN) na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de alumínio da série 6000, AA6101 e AA6351.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ALUMÍNIO

O alumínio, que é o terceiro metal mais abundante da crosta terrestre, possui uma combinação atrativa de propriedades, como baixa densidade, boa resistência mecânica, facilidade de fabricação. O controle da microestrutura durante o processamento é importante tanto para fabricação quanto para as propriedades de engenharia desejadas no produto final. O método de fabricação influencia nas propriedades desejadas, onde se consegue alterar as propriedades controlando o processo de fabricação. Ligas e processos de fabricação têm sido desenvolvidos para melhorar as propriedades seja através de adições de elementos de liga ou com otimizações de parâmetros de fabricação e tratamentos térmicos.

Uma vez que o alumínio possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), figura 1, a sua ductilidade é mantida até mesmo a baixas temperaturas. A principal limitação do alumínio está na sua baixa temperatura de fusão, algo em torno de 660 °C, o que restringe a temperatura máxima em que o alumínio pode ser utilizado [5].

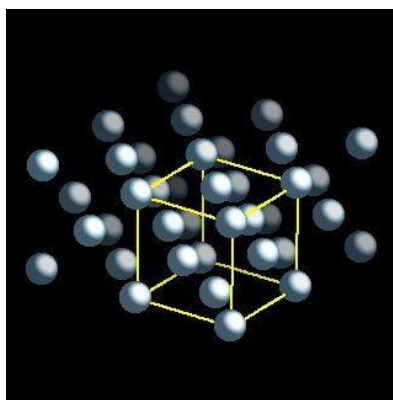


Figura 1. Estrutura cristalina do alumínio - CFC [6].

Alumínio com elevada pureza (em torno de 99,999%) é um material inapropriado para construção [7], tendo uma tensão de escoamento de 20 N/mm² e uma temperatura de recristalização de -60 a -40 °C, tornando impossível melhorar as propriedades mecânicas através do trabalho a frio [8].

A adição de 0,01% na composição da liga de alumínio de alguns elementos como o Fe, Si e Ti modificam a temperatura de recristalização para acima de 200 °C. Com o

aumento da impureza na liga (99,5% de pureza) têm-se o incremento das propriedades mecânicas como a tensão de escoamento ($\sigma_e = 25 \text{ N/mm}^2$), a tensão de ruptura ($\sigma_r = 70 \text{ N/mm}^2$) e na dureza da liga, reduzindo ao mesmo tempo a capacidade de deformação plástica do material, mesmo no estado recozido [8]. As razões para este aumento na resistência são o refinamento dos grãos da estrutura, que é especialmente causado pelas pequenas quantidades de titânio e boro, e também devido aos elementos que dissolvidos nos cristais, como o ferro, o cobre e o silício, melhoram consideravelmente a resistência mecânica da liga.

Os principais elementos utilizados para melhorar as propriedades mecânicas das ligas de alumínio são o cobre, o manganês, o magnésio, o silício e o zinco. Algumas ligas de alumínio não são tratáveis termicamente e consiste em apenas uma fase, nestas o aumento na resistência é obtido através do endurecimento por solução sólida. Já em outras ligas, os elementos de liga as tornam termicamente tratáveis, em várias destas o endurecimento por precipitação é devido à precipitação de dois elementos, nenhum deles o alumínio, para formar um composto intermetálico, tal como o Mg_2Si ou o MgZn_2 [5,7,8].

De forma geral, as ligas de alumínio são classificadas como fundidas ou trabalháveis (forjadas, laminadas). As composições para ambos os tipos são designadas por um número com quatro dígitos, o qual indica quais principais impurezas estão presentes e, em alguns casos o nível de impurezas. Para as ligas forjadas existe uma vírgula decimal localizada entre os dois últimos dígitos. Após esses dígitos, existe um hífen e a designação de revenimento básica – uma letra e um número de um a três dígitos, que indica o tratamento mecânico e/ou térmico ao qual a liga foi submetida [5].

O alumínio pode formar ligas resistentes quando adicionados alguns elementos de liga específicos. Os valores de resistência destas ligas podem ser incrementados através de um ajuste no tratamento térmico, podendo formar precipitados, considerando os efeitos de solubilidade destes elementos [8].

Os elementos de liga em menor ou maior grau influenciam nas propriedades da liga de alumínio. O magnésio, por exemplo, reduz a extrudabilidade, aumentando significativamente a pressão máxima de extrusão, independente do teor de silício. O magnésio também aumenta a sensibilidade à têmpera e diminui a ductilidade e a tenacidade.

O silício reduz a extrudabilidade quando em excesso e possui uma influência menor na sensibilidade à têmpera. Ajuda no incremento da dureza em teores superiores a 0,40% [7].

O ferro em baixas concentrações melhoram a ductilidade e a tenacidade da liga, enquanto que para maiores concentrações a tenacidade diminui.

O cobre geralmente é mantido em concentrações inferiores a 0,10% e é tratado como um elemento secundário onde que para estas concentrações tem um efeito pouco significativo na extrudabilidade e também em outras propriedades como a sensibilidade a têmpera, resistência, ductilidade ou tenacidade. Em concentrações elevadas influencia fortemente nas propriedades da liga [9].

2.1.1 – Ligas de Alumínio da série 6000

As ligas de alumínio como as ligas da série 6000 são comumente utilizadas em aplicações onde é necessário uma baixa densidade, boas propriedades mecânicas e resistência contra corrosão [10]. A elevada resistência à corrosão das ligas de alumínio é proporcionada devido à formação de uma camada óxida (passiva) protetora que se desenvolve normalmente quando exposta ao ambiente. A camada óxida consiste majoritariamente de Al_2O_3 amorfa. Óxidos de alguns elementos podem ser incorporados na camada de alumina e podem melhorar as propriedades desta camada óxida natural [8].

Tabela 1. Composição Química dos grupos de alumínio trabalháveis (forjados, laminados) [10]

Grupo da liga	Composição Química Nominal (%p)										
	Mg	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr	Outros
1XXX (Al > 99,00%)	0,006 - 0,25	0,006 - 0,70	0,002 - 0,06	0,01 - 0,03	0,002 - 0,05	0,006 - 0,60	-	0,006 - 0,35	0,006 - 0,05	-	-
2XXX (Cu)	0,02 - 0,80	0,10 - 1,30	0,02 - 0,30	0,05 - 0,20	0,05 - 1,30	0,12 - 1,30	0,05 - 2,30	0,80 - 6,80	0,10 - 0,80	0,05 - 0,50	-
3XXX (Mn)	0,05 - 1,30	0,30 - 1,80	0,05 - 0,10	0,05 - 0,40	0,05 - 1,80	0,10 - 1,00	0,05	0,05 - 0,50	0,05 - 1,00	0,10 - 0,50	-
4XXX (Si)	0,05 - 2,00	0,80 - 13,50	0,04 - 0,30	0,05 - 0,25	0,03 - 1,50	0,20 - 1,00	0,15 - 1,30	0,05 - 1,50	0,05 - 0,25	-	-
5XXX (Mg)	0,20 - 5,60	0,08 - 0,70	0,05 - 0,20	0,05 - 0,35	0,03 - 1,40	0,10 - 0,70	0,03 - 0,05	0,03 - 0,35	0,05 - 2,80	-	-
6XXX (Mg + Si)	0,05 - 1,50	0,20 - 1,80	0,08 - 0,20	0,03 - 0,035	0,03 - 1,00	0,08 - 1,00	0,2	0,10 - 1,20	0,05 - 2,40	0,05 - 0,20	-
7XXX (Zn)	0,10 - 3,70	0,10 - 0,50	0,03 - 0,15	0,04 - 0,35	0,02 - 1,50	0,10 - 0,70	0,1	0,05 - 2,60	0,80 - 8,70	0,05 - 0,18	-
8XXX (outros elementos)	0,02 - 1,40	0,10 - 1,00	0,08 - 0,20	0,01 - 0,20	0,02 - 1,00	0,10 - 2,00	0,20 - 1,30	0,03 - 2,20	0,03 - 1,80	0,04 - 0,16	Li, B, Sn, Ga

Quando, ao sistema binário Al-Si, se adiciona Mg, forma-se o sistema pseudo-binário Al-Mg₂Si, onde o precipitado Mg₂Si é o responsável pelo endurecimento da liga [11].

Em ligas com excesso de silício, o teor em peso de Mg₂Si pode ser calculado com o auxílio da equação 1.

$$\% \text{Mg}_2\text{Si} = 1,578 \times \% \text{Mg} \quad (1) \quad [12]$$

Esta relação resulta diretamente nas proporções em que combinam o Mg e o Si para formação do Mg₂Si. O silício disponível para a formação do Mg₂Si é influenciado pela quantidade de manganês e ferro, uma vez que estes elementos tem uma maior facilidade de se associarem com o silício que o magnésio [12]. Esta quantidade de silício disponível pode ser expressa pela equação 2:

$$\text{Si (disponível para formação de Mg}_2\text{Si)} = \% \text{Si} - 0,25 \times (\% \text{Fe} + \% \text{Mn}) \quad (2)$$

As ligas da série 6000 (Al-Mg-Si) são facilmente extrudadas, e em conjunto com a boa soldabilidade, bom acabamento superficial e baixo preço as tornam extremamente atrativas para variadas aplicações [7].

2.1.2 – Tratamento Térmico

As ligas de alumínio da série 6000 (Al-Mg-Si) são tratáveis termicamente. Quando a liga contém baixas quantidades de magnésio pode haver a manutenção de silício na forma elementar estando presente como partículas de segunda fase [13]. Com o incremento do magnésio, partículas de silício e a fase hexagonal Mg_2Si estão presentes. A altas quantidades de magnésio, apenas a fase Mg_2Si está presente. Quando estas ligas são envelhecidas naturalmente ou artificialmente há a formação do precipitado Mg_2Si [8].

Para as ligas termicamente tratáveis de alumínio existe uma simbologia para facilitar a interpretação da condição da liga:

- T1: Esfriada de uma temperatura elevada de um processo de conformação mecânica e envelhecida naturalmente;
- T2: Recozida (ligas de fundição);
- T3: Tratada termicamente para solubilização e então trabalhada a frio;
- T4: Tratada termicamente para solubilização e então envelhecida a temperatura ambiente;
- T5: Envelhecida artificialmente (sem tratamento térmico). Apenas esfriado do estado de fabricação;
- T6: Tratado por solubilização e então envelhecido artificialmente;
- T7: Tratado por solubilização e então estabilizado;
- T8: Tratado por solubilização, trabalho a frio e envelhecido artificialmente;
- T9: Tratado por solubilização, envelhecido artificialmente e encruado por trabalho a frio;
- T10: Envelhecido artificialmente (sem tratamento prévio) e trabalhado a frio.

Basicamente, os tratamentos térmicos das ligas de alumínio consistem nas etapas de solubilização, têmpera e envelhecimento.

Estes tratamentos térmicos podem ser divididos em três partes:

1. Tratamento térmico por solubilização: através do aquecimento a altas temperaturas (abaixo da temperatura de fusão da fase que possui a menor temperatura para ocorrer a fusão) é possível dissolver alguns elementos de liga em solução sólida no alumínio [7].

2. Têmpera: através do resfriamento rápido (por exemplo, em água) mantem-se os elementos de liga em solução sólida.
3. Envelhecimento: através do envelhecimento (a temperatura ambiente ou com moderado aquecimento), têm-se o desenvolvimento de precipitados oriundos de uma solução sólida supersaturada, levando a um incremento na resistência a tração e na dureza. Estes precipitados ocorrem para o envelhecimento natural (temperatura ambiente) coerentemente com a solução sólida, já com um aquecimento moderado há o desenvolvimento de algumas fases metaestáveis. Com o envelhecimento artificial (100 – 200 °C) a precipitação é acelerada. Envelhecimento a altas temperaturas, assim como com elevados tempos de tratamento podem auxiliar na formação de fases incoerentes reduzindo assim a resistência da liga [7,14].

2.1.2.1 – Solubilização

Em uma liga metálica, quando há solubilidade parcial do soluto na rede cristalina do solvente e esta aumenta com a temperatura, pode apresentar quando em temperaturas relativamente altas uma única fase supersaturada em átomos de soluto, ou seja, todos os átomos de soluto estão inseridos na rede cristalina do solvente. Durante o resfriamento, em determinada temperatura, que é dependente da composição da liga, o limite de solubilidade é alcançado fazendo com que esta fase única não seja mais estável, havendo assim a precipitação de partículas de segunda fase. Esta segunda fase pode ser constituída por uma solução sólida de átomos de solvente na rede cristalina do soluto, como por exemplo o composto intermetálico típico nos tratamentos térmicos das ligas de alumínio da série 6000, Mg_2Si [14].

Ao se resfriar lentamente uma liga a partir de uma temperatura em que apenas uma fase supersaturada de soluto está presente, se tem a precipitação de partículas de segunda fase preferencialmente nos contornos de grão da fase primária (α) ao se alcançar a temperatura em que o limite de solubilidade é atingido, pois esta é a região de mais alta energia, o que contribui para que a energia de ativação necessária para a nucleação da fase β seja alcançada. O fato da nucleação ocorrer a temperaturas relativamente altas, durante a transformação em equilíbrio há a formação de precipitados grosseiros devido à alta taxa de

difusão associada e estas partículas estarão localizadas preferencialmente nos contornos de grãos da fase α . Este tipo de estrutura formada por grãos grosseiros de fase β nos contornos de grãos da fase α não leva a uma melhoria nas propriedades mecânicas da liga.

Para obtenção de um incremento nas propriedades mecânicas pela precipitação de partículas de segunda fase estas devem estar finamente distribuídas no interior dos grãos. Sendo este, portanto, o objetivo do tratamento térmico de solubilização e precipitação.

2.1.2.2 – Têmpera

Foi discutido anteriormente que o incremento nas propriedades mecânicas de uma liga pode ser obtida através da precipitação de partículas de segunda fase finamente distribuídas pelos grãos da fase primária. Para que esta condição seja alcançada, a liga deve ser aquecida a uma temperatura tal, e nesta deve ser mantida pelo tempo necessário para que ocorra a solubilização total e a existência de uma estrutura monofásica seja atinjida (fase α).

Após a completa solubilização é necessária a etapa de resfriamento rápido, ou têmpera para que esta estrutura (fase α supersaturada de soluto) seja mantida, porém esta permanecerá na forma metaestável, fora do equilíbrio termodinâmico.

Esta têmpera pode ser realizada em diversos meios (ao ar, em água, em óleo) sendo dependente da temperabilidade da liga e da geometria da peça.

2.1.2.3 – Precipitação ou envelhecimento

A partir da liga solubilizada pode-se provocar uma precipitação controlada da fase β (figura 2), fora do equilíbrio termodinâmico, evitando assim a sua formação nos contornos de grão da fase α fazendo com que estas partículas precipitadas se formem distribuídas no interior desses grãos.

A fase α supersaturada à temperatura ambiente apresenta um equilíbrio metaestável havendo uma tendência a precipitar a fase β , através do processo de nucleação e

crescimento, para se atingir o equilíbrio termodinâmico. Porém, para a transformação do estado metaestável para um estado mais estável é necessário que se atinja a energia de ativação do sistema, que pode ser conseguido aumentando a temperatura do material e permanecendo nesta por certo tempo.

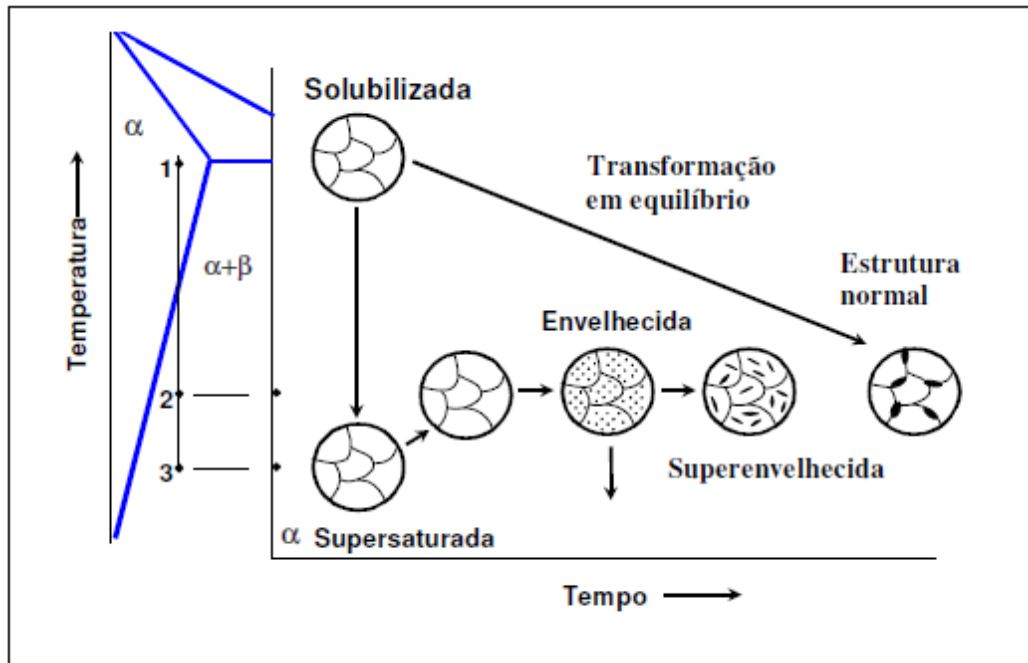


Figura 2. Tratamento de solubilização e precipitação [14].

Os pontos 1, 2 e 3 presentes na figura 2 representam temperatura de solubilização, temperatura de precipitação e temperatura mínima de têmpera, respectivamente.

A temperatura de solubilização é escolhida de tal modo que a velocidade de nucleação seja alta, a velocidade de crescimento seja baixa e os movimentos de difusão sejam de curto alcance para a obtenção de partículas finamente distribuídas na matriz primária. Mantendo o material na temperatura referente ao ponto 2 por um tempo suficiente ocorre a precipitação de partículas finas da fase β distribuídas no interior dos grãos da fase α , esta etapa de precipitação é também chamada de envelhecimento [14].

Inicialmente, há a formação de regiões ricas soluto no interior da rede do solvente, que constitui a matriz. Essas regiões ao crescerem tendem a formar precipitados intermediários com uma rede cristalina gradativamente distinguindo-se da rede da matriz, que podem ser coerentes ou semicoerentes com a rede do solvente. Por final, depois de certo tempo, formam-se, a partir destes precipitados metaestáveis intermediários, os precipitados da fase de equilíbrio, que em geral são incoerentes com a rede do solvente.

Em relação às propriedades mecânicas, um incremento maior é alcançado com precipitados metaestáveis intermediários.

Ao se atingir uma distribuição adequada e um tamanho ótimo deve-se interromper o processo, resfriando novamente o material pois com a continuidade do crescimento do precipitado pode resultar em partículas grosseiras com a consequente redução da resistência mecânica. Esta etapa indesejável é conhecida como superenvelhecimento.

Os mecanismos de aumento de resistência devido à precipitação de partículas de segunda fase estão relacionados com a maior ou menor facilidade de movimentação das discordâncias na estrutura. Assim sendo, quando a segunda fase concentra-se em partículas grosseiras nos contornos de grãos da fase primária, as discordâncias podem mover-se facilmente no interior do grão. Por outro lado, quando a segunda fase está distribuída na forma de pequenas partículas no interior dos grãos, essas partículas provocam tensões internas na rede constituindo obstáculos ao movimento das discordâncias, aumentando assim a dureza e a resistência mecânica.

2.1.2.3 – Endurecimento das ligas de alumínio da série 6000

O endurecimento por precipitação é utilizado objetivando promover a formação densa de precipitados finamente distribuídos numa matriz de fase primária.

Cada classe de ligas apresenta um tipo diferente de microestrutura devido às diferenças de composição química e de processamento. No caso das ligas da série 6000 o aumento da resistência mecânica é obtido através da precipitação do composto intermetálico Mg_2Si .

As ligas Al-Mg-Si são normalmente envelhecidas a $170^\circ C$ e processo de precipitação é dos mais complexos de todas as ligas endurecidas através deste mecanismo. A sequência geral de precipitação, figura 3, no sistema Al-Mg-Si pode ser representada por:

Solução Sólida Super Saturada \longrightarrow Aglomerados independentes de Mg e Si
 \longrightarrow Zonas GP \longrightarrow Fase rica em silício $\longrightarrow \beta'(Mg_2Si)$ $\longrightarrow \beta-Mg_2Si$ [15-18]

Inicialmente, há a formação de aglomerados (*clusters*) de átomos de silício, uma vez que a solubilidade do silício no alumínio é menor que a do magnésio. Esses aglomerados são distribuídos homogeneamente através da matriz [19-22]. Aos poucos, os átomos de magnésio difundem-se para estes aglomerados de silício e ao se ligarem a estes formam as chamadas zonas de Guinier-Preston (zonas GP). Estas zonas possuem formato ligeiramente esférico e à medida que crescem, transformam-se em precipitados com forma de agulhas, conhecidos na literatura como Beta [23,24]

O endurecimento por precipitação nas ligas da série 6000 é possível pelo decréscimo na solubilidade sólida dos compostos intermetálicos Mg_2Si conforme a temperatura diminui. Através do envelhecimento artificial, partículas intermetálicas Mg_2Si tendem a se distribuir uniformemente por toda a estrutura, incrementando a resistência mecânica da liga, figura 3.

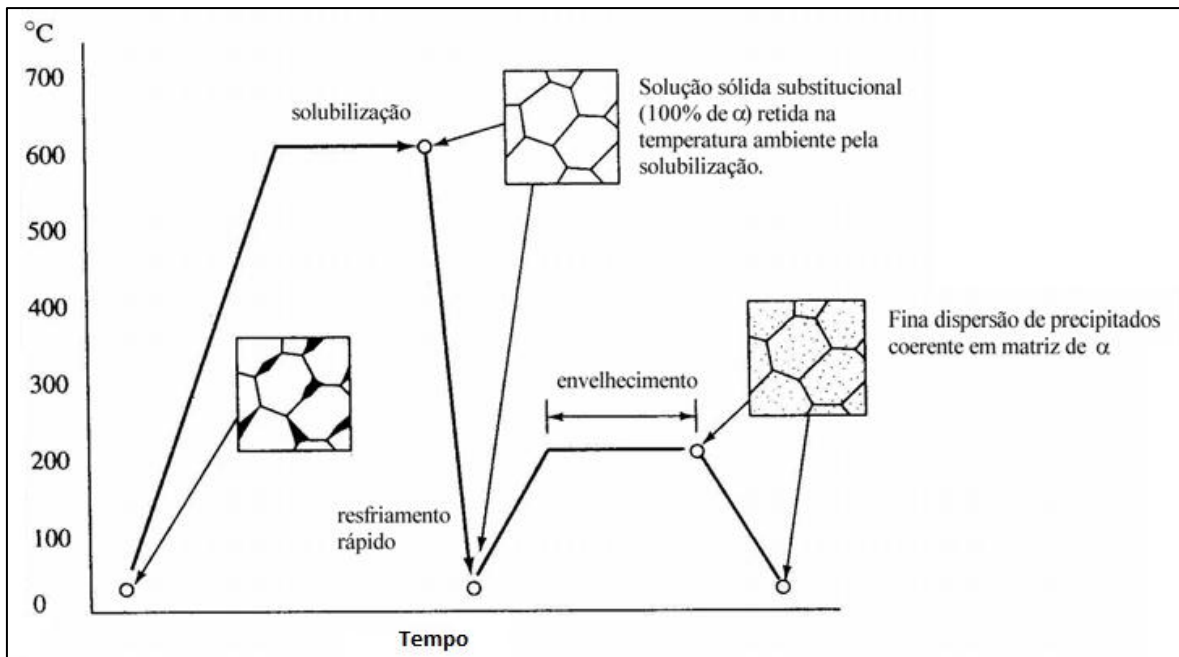


Figura 3. Tratamento térmico de solubilização e envelhecimento com precipitação da fase β numa matriz da fase α [25].

2.2 – FILMES FINOS

Há alguns anos existe um grande interesse em estudar o revestimento de superfícies com filmes finos para proteção contra desgaste e redução do coeficiente de fricção tanto na comunidade científica quanto nas indústrias [26]. O principal objetivo destes estudos é promover um maior entendimento dos mecanismos de contato existentes entre superfícies nos níveis macro, micro e nano.

Camadas protetoras são promissoras para aumentar a performance em várias áreas incluindo as áreas de injeção, farmacêutica e biomédica, usos militares e, eventualmente, na área esportiva e de alimentos [1].

Vários avanços foram obtidos devido a busca por melhores propriedades através da utilização de novos métodos de deposição ao longo dos últimos anos. Alguns destes revestimentos são capazes de desempenhar suas funções em temperaturas tão elevadas quanto 500°C quando expostos ao ar e 1300°C sob vácuo [1].

Características do revestimento, assim como do substrato devem ser avaliadas para buscar uma melhor combinação revestimento/substrato que incremente a performance do sistema ou peça. Em muitos casos, os revestimentos modelados como filmes finos possuem propriedades elásticas diferentes do substrato [1].

Para um bom entendimento sobre os fenômenos que ocorrem quando duas superfícies estão em contato e há um movimento relativo entre elas, deve-se analisar alguns fatores, como a geometria do contato, nos níveis macroscópico e microscópico, as propriedades baseadas na composição química e estrutura das diferentes peças envolvidas além do meio no qual o processo ocorre. Além destes fatores existem outros não menos importantes como o carregamento, a velocidade do ensaio, a força tangencial e a temperatura.

Em filmes finos, como o filme de TiN, a influência da porosidade e de defeitos na forma de microtrincas pode gerar tensões residuais nestas regiões reduzindo assim a coesão e a adesão na interface, afetando negativamente o módulo elástico [27].

Em um estudo tribológico em que duas superfícies estão em contato e existe movimento relativo, mudanças físicas e químicas ocorrem obedecendo as interações entre as propriedades das mesmas. Um processo tribológico, quando visualizado em função do

tempo, causa modificação tanto na geometria quanto na composição, onde parte da energia oriunda do processo ocasiona fricção, desgaste, temperatura, som, dentre outras.

Normalmente os filmes são formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. O mecanismo de fixação é denominado de adsorção química quando ocorre transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se isto não ocorrer. A energia de ligação associada à adsorção química é de 8 a 10 eV e a associada à adsorção física gira em torno de 0,25 eV [28].

Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos formando núcleos, este processo é denominado nucleação. À medida que mais átomos interagem os núcleos crescem e quando se encontram uns com os outros ocorre a coalescência resultando em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos no substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo [28], figura 4.

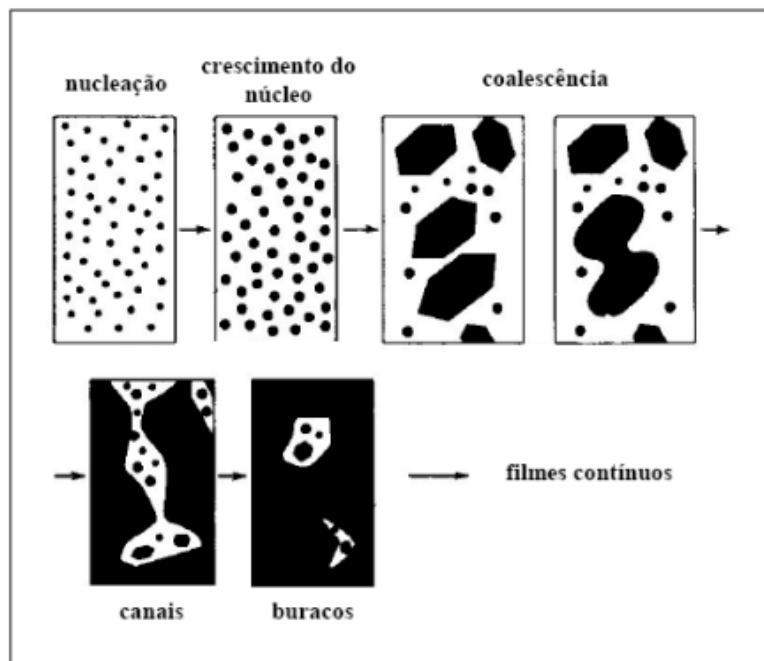


Figura 4. Etapas do crescimento de filmes finos [28].

Geralmente os filmes são formados por grãos monocristalinos. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos

maiores estão associados a temperaturas maiores de processamento e a rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos. Deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos [28].

O comportamento tribológico do filme depende de microestrutura, que é determinada pela técnica de deposição e as variáveis de processo. O crescimento de filmes durante a deposição ocorre geralmente por meio da formação de grãos colunares. Durante o crescimento do filme poderá haver a maior ou menor incorporação de defeitos ao filme. Alguns modelos de formação de filmes finos foram desenvolvidos em meados de 1970. No modelo proposto por Thornton [29] existe uma relação entre a temperatura do substrato, a temperatura de fusão do material de recobrimento (T_m), a pressão do gás no interior do reator (P_{Ar}) e a estrutura do filme, figura 5. Na figura 5 quatro zonas podem ser visualizadas.

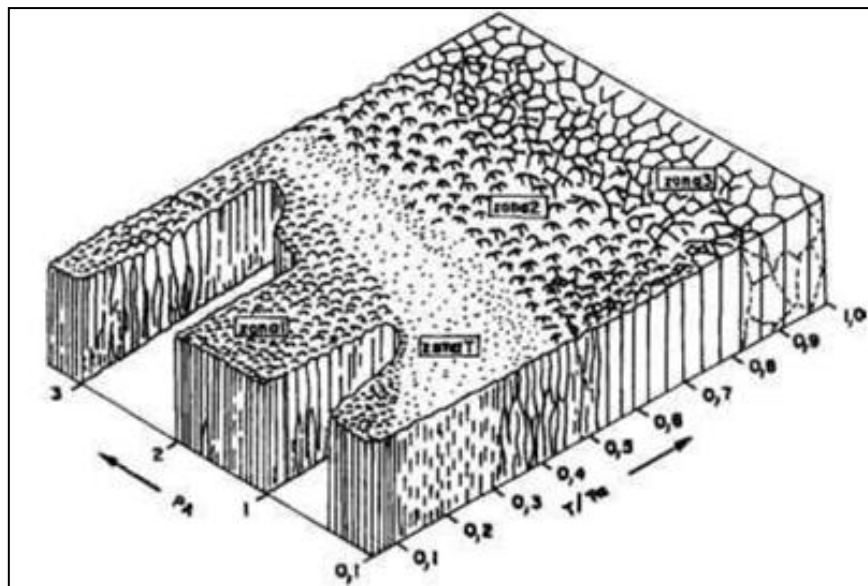


Figura 5. Modelo de microestrutura para filmes finos [29]

A zona 1 é formada por grãos colunares finos, contendo uma grande quantidade de poros nos contornos de grão. A zona 2 é formada por grãos colunares grandes e fortemente direcionados. Na zona de transição, zona T, têm uma estrutura constituída por um arranjo denso de grãos na forma de fibra e ausência de poros nos contornos de grão, é composta de grãos densamente empacotados. Os filmes formados na zona T são mais densos e menos rugosos apresentando melhores propriedades tribológicas. Já a zona 3 é formada por uma estrutura com grãos recristalizados. A obtenção de estruturas com melhores propriedades

pode ser promovida no processamento em baixa temperatura utilizando baixas pressões de gás no reator e alta tensão de aceleração de íons.

Nos processos usuais de revestimentos de filmes finos produzidos em vácuo tem-se temperaturas baixas nos substratos em relação ao ponto de fusão do filme fino, por exemplo, para o TiN utiliza-se normalmente T/T_m aproximadamente de 0,23 para os processos de PVD. A utilização de baixas temperaturas no substrato durante a deposição é importante visto que, durante o processo de deposição de filmes finos não se deseja modificar as propriedades metalúrgicas dos substratos, uma vez que o objetivo é que somente a superfície atinja as propriedades tribológicas desejadas.

A modificação superficial de materiais abrange diversos setores de interesse da indústria, como metal-mecânica, medicina, odontologia, indústria alimentícia dentre outras. Os filmes finos de nitretos cerâmicos têm recebido grande atenção industrial por aliar a dureza das cerâmicas com alta estabilidade térmica e mecânica, tornando estes materiais adequados para revestimentos protetores de ferramentas e peças em geral pois proporcionam aumento de desempenho em suas propriedades físico-químicas e mecânicas [30,31].

2.2.1 – Nitreto de titânio

O nitreto de titânio (TiN) é um revestimento industrialmente popular devido a sua elevada dureza, baixo coeficiente de fricção, boa resistência ao desgaste, à alta temperatura e à oxidação. Todas estas propriedades o faz um candidato ideal para várias aplicações tribológicas, como em ferramentas de corte, revestimento de rolamentos e em vários componentes mecânicos [32,33]. Para desempenhar suas atribuições mecânicas o revestimento deve estar bem aderido e a coesão intrínseca do substrato ser suficiente [33].

O nitreto de titânio é um material cerâmico de cor dourada com uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, figura 6. Este composto pode ser obtido através da deposição física de vapor, técnica esta muito utilizada visando a melhoria da performance de ferramentas e componentes no geral.

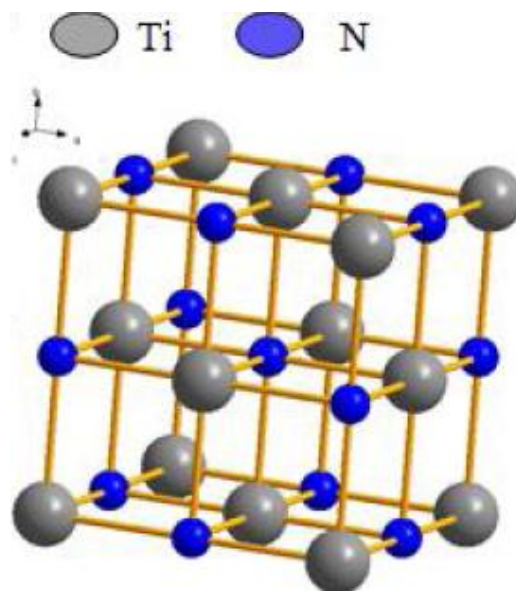


Figura 6. Estrutura cristalina do TiN [34].

Ferramentas de corte nas quais o TiN é depositado exibem um incremento no tempo de vida em serviço de mais de duas vezes quando comparadas com ferramentas similares sem revestimento [35].

O TiN tem propriedades interessantes ocasionadas por este composto exibir características de ligação metálica e covalente. Devido à sua não usual combinação de propriedades como boa condutividade elétrica, extrema dureza (2300 a 2600 HV), inércia química, os nitretos de metais de transição são utilizados como revestimentos duros para melhorar propriedades mecânicas, elétricas e químicas [36].

A espessura do filme de TiN influencia diretamente no coeficiente de fricção e consequentemente no tempo de vida de componentes revestidos com nitreto de titânio [37-39].

Os filmes de TiN são muito frágeis; devido à esta característica estes tem grande tendência à fratura e delaminação do substrato durante o desgaste, especialmente em substratos com baixa dureza [39]. Esta tendência aumenta com o incremento da carga aplicada e com a redução da espessura do filme.

Os processos de obtenção do revestimento de TiN podem ser categorizados em duas técnicas distintas: deposição química de fase vapor (CVD) e deposição física de fase vapor (PVD). Partindo do princípio de que alta temperatura é requerida para o processo convencional de CVD, este processo não é indicado para deposição em substratos sensíveis a temperatura, como o alumínio. Já os processos de deposição por PVD são bem aplicados para substratos que requerem baixa temperatura de deposição [35].

A dureza e a adesão de filmes de TiN podem ser relatadas por alguns parâmetros fundamentais como a orientação preferencial, a fração N/Ti, a tensão residual, e a composição química na região de interface [35], além da forte ligação (predominantemente covalente) entre os átomos de nitrogênio e titânio. Estudos previamente realizados utilizando a técnica de difração de raios X [40, 41] para caracterizar revestimentos de TiN revelam que os filmes possuem diferentes orientações preferenciais ($\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$).

2.3 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Existem dois motivos principais para o uso dos conhecimentos a cerca da engenharia de superfície para aplicações tribológicas: para incrementar a resistência ao desgaste da superfície do material, e para modificar propriedades de fricção [42]. Características da superfície podem ser alteradas sem haver modificação da composição do material através da alteração na sua microestrutura.

Há duas metodologias distintas para incrementar as propriedades tribológicas da superfície de um material: ou através da modificação superficial (com ou sem modificação na composição química), ou através do revestimento superficial.

Dentre os métodos utilizados para revestir a superfície de uma peça, existem dois processos largamente utilizados nos quais o revestimento é formado através de uma fase vapor, o processo de deposição química de vapor (CVD) e o processo de deposição física de vapor (PVD).

A principal diferença entre estes dois métodos de deposição está na reação química (CVD) ou na sua ausência (PVD) entre a superfície do substrato e o revestimento que está sendo depositado. Devido ao processo de PVD não haver praticamente reação química entre o material depositado na forma de filme e o substrato, a temperatura deste durante o processo é baixa, tornando este processo atrativo para materiais que não resistem à altas temperaturas, como o alumínio e o magnésio por exemplo.

Alguns revestimentos obtidos pelo método de PVD (TiN, CrN, ZrN, dentre outros) tem sido extensivamente usado para melhorar as propriedades de desgaste e proteção contra corrosão e estes revestimentos tem sido muito difundido nas produções visando reduzir os custos de produção e aumentar a produtividade, tudo que é essencial para que seja competitivo industrialmente [43].

Embora possamos utilizar uma definição geral para processos de deposição física de fase vapor (PVD) existem diversas variações do processo em função do meio de obtenção do vapor ou mesmo da existência ou não de reações químicas durante o processo. Muitas vezes em PVD, um gás reativo (N_2 , CH_4 , O_2) é introduzido no processo a fim de promover reações químicas com espécimes evaporadas para a obtenção de compostos [44,45].

Nos processos de PVD espécimes do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), e com o vapor na forma atômica, molecular ou iônica se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. Adicionalmente, podem ocorrer reações químicas na superfície do substrato. Como a temperatura do substrato é normalmente menor que em processos de CVD (geralmente de 50 a 500°C), os processos PVD são mais indicados para substratos sensíveis ao calor [44,45].

Existem vários tipos sistemas de evaporação, que se diferem principalmente pelo método de aquecimento. Entre os mais comuns, podemos citar: resistivo (efeito Joule), indutivo e por feixes de energéticos (como o feixe de elétrons).

2.3.1 – Aquecimento Resistivo

Nesta técnica, o material base é depositado em um suporte que é aquecido, e por efeito Joule o suporte é aquecido fundindo o material base. Embora seja muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta várias restrições:

- Metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão/evaporação;
- Evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- Não se consegue controlar com precisão a espessura do filme;
- Não é possível controlar a composição de ligas.

2.3.2 – Aquecimento indutivo

O aquecimento é produzido por uma fonte de radio frequência. O cadinho que suporta o material base normalmente é de Nitreto de Boro, envolto por uma bobina resfriada à qual se aplica o sinal de radio frequência. Este sistema não produz radiação ionizante mas tem a desvantagem do contato direto entre o material fonte e o cadinho, o que pode provocar a contaminação do filme depositado [27].

2.3.3 – Deposição assistida por feixe de íons

Ao longo de décadas, houve um avanço significativo nos processos de revestimento e no desenvolvimento de materiais para estas aplicações. Uma mudança dos processos de deposição química de fase vapor (CVD) para os processos de deposição física de fase vapor (PVD) seguiram esta mesma linha. Os processos de revestimentos por PVD utilizam menores temperaturas de deposição que os processos de CVD. Contudo, com baixas temperaturas de deposição há uma redução no grau de adesão entre o substrato e o revestimento, o qual às vezes causa a delaminação do filme. Para compensar esta baixa ligação entre o revestimento e o substrato, processos de bombardeamento iônico foram explorados em muitos processos de revestimento por PVD [46].

Inicialmente, o material do alvo (elemento a ser depositado) é evaporado através do feixe de elétrons que colide com o mesmo. Estes átomos são depositados sobre a superfície do substrato (deposição por feixe de elétrons) e, posteriormente, moléculas de gases adicionadas na câmara são ionizadas e aceleradas contra a superfície do substrato a ser depositado. Através da reação entre os átomos depositados e os íons que colidem com o substrato, e que possuem elevada energia, ocorre a formação das moléculas constituintes do filme.

O bombardeamento iônico ocasiona alta concentração de defeitos pontuais no substrato nos primeiros instantes do processo. Estes defeitos funcionam como núcleos de crescimento e tem como consequência direta a alta tensão intrínseca de compressão, além de dar ao filme fino uma melhor aderência [47].

No método de deposição assistida por feixe de íons (“*ion beam assisted deposition*”, *IBAD*), figura 7, a deposição a vácuo de material sobre um substrato é combinada com bombardeamento simultâneo por íons. Íons com uma energia de centenas de eV até dezenas de keV penetram no substrato e chocam-se com átomos depositados sobre este, impelindo-os da superfície para dentro; em seguida é formada dentro do substrato uma nova fase intermediária mista de elementos do substrato, íons incidentes e átomos depositados [48]. A formação desta nova fase aumenta a aderência do filme depositado.

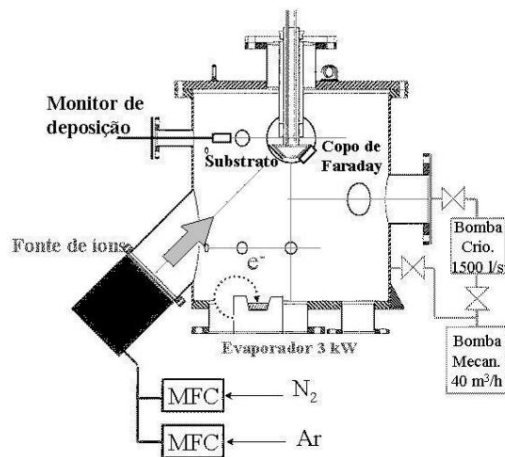


Figura 7. Esquema do sistema de deposição assistida por feixe de íons com evaporador por feixe de elétrons [48].

O bombardeamento de íons durante a deposição física de vapor (IBAD) possui parâmetros mais independentes que técnicas clássicas baseadas em plasma [49]. O processo de deposição exerce influências na orientação cristalográfica, morfologia, topografia e densificação dos filmes.

A adesão, estrutura e durabilidade dos revestimentos em vários substratos podem ser substancialmente melhoradas pela irradiação do substrato e condensamento do filme com íons e nêutrons energéticos com muitos elétron-volts.

As principais características do método de deposição assistida por feixe de íons são:

- Boa aderência, por não existir nenhuma interface descontínua entre o substrato e o filme;
- Aplicabilidade a substratos termicamente sensíveis [49];
- Facilidade de modificação e controle das características físicas e químicas (dureza, densidade, tensão interna, morfologia, estequiometria), e propriedades cristalográficas (nucleação, densidade de nucleação, estrutura cristalina) de filmes finos com os controles independentes dos parâmetros de deposição [50-53].

2.3.4 – Defeitos associados à deposição de filmes finos

Superfícies revestidas contêm defeitos esporádicos como picos e crateras. Crescimento de defeitos é inerente ao revestimento de filmes duros via PVD. A densidade

de defeitos pode ser reduzida pelo próprio pré-tratamento do substrato e seleção otimizada de parâmetros de deposição, entretanto é difícil eliminá-los por completo.

Os tipos mais comuns de crescimento de defeitos são defeitos nodulares. A origem destes defeitos são irregularidades na superfície do substrato maiores que $0,1 \mu\text{m}$ (asperezas, inclusões, impurezas) e especialmente as partículas de tamanho submicrométrico nas quais permanecem na superfície depois do procedimento de limpeza ou gerados durante o processo de deposição. Pequenas partículas nucleiam defeitos quando a superfície é recoberta [54].

A formação de defeitos nodulares em revestimentos obtidos por PVD é causado por efeitos de sombreamento iniciados por partículas (sementes) ou asperezas na superfície do substrato durante o processo de deposição devido aos processos de evaporação e sputtering possuírem linha de visão. Nos defeitos, as nucleações e crescimento são aceleradas em relação à matriz. O diâmetro dos nódulos, que são cônicos ou possuem forma parabólica, aumenta com a espessura do revestimento.

O sistema de deposição é, às vezes, um grande gerador de partículas pequenas que pode contaminar o revestimento em crescimento. Para obtenção de revestimentos com pouca aspereza superficial devem-se eliminar as partículas no ambiente de produção. O mais importante procedimento para um revestimento de alta qualidade é a limpeza do substrato.

Partindo deste ponto de vista, uma limpeza periódica de todos os componentes do forno a vácuo é muito importante. Dispositivos que venham a minimizar a possibilidade de turbulência no fluxo de gás devem ser utilizados. Quanto mais randômico for a direção do fluxo de gás menor será o número e o tamanho dos furos.

Uma grande concentração de defeitos tem efeitos negativos nas propriedades mecânicas e nas resistências ao desgaste e à corrosão. O crescimento de defeitos atuam no aumento de tensão no filme, incrementam o coeficiente de fricção e a permeabilidade à gases e diminuem a resistência à corrosão e ao desgaste do revestimento.

2.4 – TRIBOLOGIA

Tribologia é a ciência e tecnologia da interação entre superfícies em movimento relativo [1]. Este termo foi utilizado pela primeira vez na Inglaterra em meados de 1960, e combinava os campos da fricção, lubrificação e desgaste.

Muitos dos problemas atuais aplicados na tribologia requerem conhecimentos de várias áreas da ciência: ciência da superfície, química dos lubrificantes, design e características de máquinas, ciências dos materiais, reologia, mecânica dos fluidos, entre outras [1].

2.4.1 – Mecanismos de contato

Para se analisar um processo tribológico como um todo deve-se levar em consideração simultaneamente fricção, desgaste e mecanismos de deformação em diferentes níveis o que torna a análise complexa. Devido à esta complexidade, para um real entendimento de todo o processo tribológico deve-se separar as modificações tribológicas em quatro tipos: efeitos mecânicos nas escalas macro e micro, os efeitos químicos e a transferência de material, conforme figura 9.

Ao se analisar um contato envolvendo superfícies em movimento relativo deve-se levar em consideração alguns fatores como a geometria do contato, nas escalas macro e micro, as propriedades dos materiais e os parâmetros do ambiente envolvido no tribossistema. Outros fatores como o carregamento normal, velocidade, força tangencial e temperatura também são de extrema importância na análise [26]. Como uma função do tempo, o processo tribológico pode causar mudanças tanto na geometria quanto na composição química e a energia presente no sistema se transforma em: fricção, desgaste, variação na velocidade, temperatura, som, entre outros fenômenos.

A resistência ao desgaste pode ser considerada como parte de um sistema tribológico em que muitas variáveis influenciam na taxa de desgaste, incluindo as características do projeto, condições de operação, tipo de abrasivo e propriedades do material [55].

Usualmente, um sistema tribológico (figura 8) é constituído por quatro elementos:

- Corpo sólido;
- Contra-corpo;
- Elemento interfacial;
- Ambiente.

O contra-corpo pode ser um sólido, um líquido, um gás ou mesmo uma mistura destes. O elemento interfacial são os lubrificantes e a poeira no estado sólido.

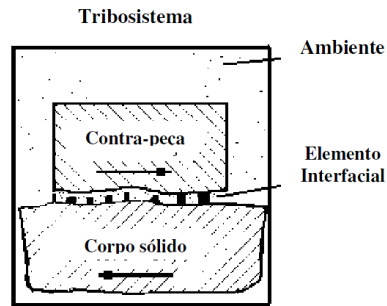


Figura 8. Representação esquemática dos elementos de um tribossistema [Norma DIN 50 320, 1977].

Um maior entendimento sobre os mecanismos existentes nos contatos tribológicos são necessários para otimizar as superfícies em contato aumentando assim a sua performance. Existem estudos tribológicos que sugerem algumas regras para modelamento de designs assistindo a escolha do material, os tratamentos superficiais e o revestimento durante os estágios iniciais do desenvolvimento do design.

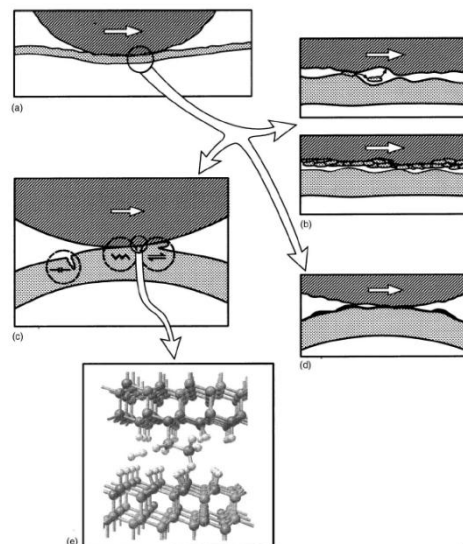


Figura 9. Mecanismos de contatos tribológicos. (a) Macromecânico, (b) Transferência de material, (c) micromecânico, (d) tribomecânico e (e) contato nanomecânico [26].

Um dos fatores que influenciam nos mecanismos de fricção e desgaste é a força que uma superfície aplica sobre a outra (superfícies em contato). Trabalhos numéricos como o de Holmberg e Matthews foram desenvolvidos para avaliar o campo de tensão e deformação em superfícies revestidas [56]. Em meados dos anos 90, Ramalingam e Zheng [57] utilizaram uma aproximação matemática para calcular as tensões na interface revestimento/substrato oriundas da deposição de filmes duros em substratos com menor dureza. Soluções numéricas foram obtidas para diferentes distribuições de tensões na superfície revestida. Eles mostraram como a tensão trativa na interface tende a separar o revestimento do substrato, e como isto pode ser resolvido através do ajuste da espessura do revestimento e mudanças nas condições de revestimento.

Por outro lado, alta tensão compressiva na superfície reduz a rugosidade superficial e reduz a taxa de desgaste para 5 – 20% das superfícies livres de tensão residual compressiva [57].

Um importante parâmetro é a dureza do revestimento e sua relação com a dureza do substrato. Revestimentos com baixa dureza como a prata e o ouro pode desempenhar a função de reduzir a origem de tensão trativa na superfície de deslizamento, o que contribui para a não formação de trincas internas e subsequentemente a severidade do desgaste [26]. Revestimentos duros em substratos “moles” podem reduzir a fricção e desgaste pela prevenção da riscagem tanto na micro quanto na macroescala. Estes revestimentos tipicamente exibem tensões residuais compressivas que podem prevenir que tensões trativas ocorram.

A espessura do revestimento influencia na riscagem do componente de fricção, enquanto que para superfície áspera afeta o grau de penetração da superfície rugosa a qual há um movimento relativo. Revestimentos duros em substratos moles são susceptíveis a fratura devido a deformação do substrato [26].

Vale ressaltar que partículas abrasivas podem estar presentes quando duas superfícies com movimento relativo estão em contato, estas partículas podem ser oriundas do ambiente ou ter sido geradas pelo processo de desgaste. A influência destas partículas no processo de fricção e desgaste pode ser considerado em algumas condições de contato, dependendo do diâmetro da partícula, espessura do revestimento, rugosidade das partículas e do revestimento e a relação entre dureza do substrato e do revestimento.

Para um real entendimento dos fenômenos envolvidos no desgaste que podem ser visualizados no nível macroscópico deve-se observar esta região em que o desgaste ocorre em nível microscópico. Os mecanismos tribológicos em nível micro descrevem a geração e propagação de trincas, a liberação de material e formação de material devido a atuação de tensões.

Cisalhamento e fratura são dois mecanismos básicos para a nucleação de uma trinca e para sua propagação até resultar em liberação de material e formação de marcas de desgaste e partículas de desgaste. Vários estudos têm sido realizados para um melhor entendimento deste fenômeno porém ainda não há muito conhecimento sobre estes fenômenos.

Alguns estudos a cerca do fator de intensidade de tensão indicam que tensões compressivas no revestimento tendem a prevenir a propagação de trincas [58]. Existe uma grande influência entre o carregamento de fratura e a carga de fratura padrão devido à diferença entre as propriedades elásticas do revestimento e do substrato, sendo que com variações nas propriedades e espessura do revestimento o carregamento de fratura pode alterar em dez vezes [59].

2.4.2 – Desgaste

Desgaste é usualmente associado com perda de material na zona de contato quando os corpos estão submetidos a movimentos relativos [60]. Genericamente, dois grupos de mecanismos de desgaste podem ser identificados. O primeiro grupo compreende aqueles dominados pelas características mecânicas dos materiais, e o segundo compreende aqueles definidos pela natureza química dos materiais. Em quase todas as situações é possível identificar o mecanismo de desgaste dominante, o qual é geralmente determinado por características mecânicas e estabilidade química do material, temperatura na zona de contato e condições operacionais.

São identificados quatro tipos diferentes de desgaste: abrasivo, adesivo, corrosivo e por fadiga de contato.

2.4.2.1 – Desgaste Adesivo

Desgaste adesivo está invariavelmente associado com a formação de uma junção adesiva na interface entre dois corpos, figura 10.

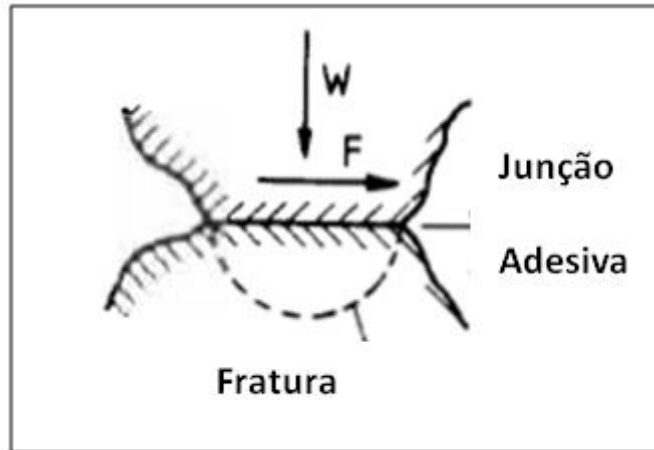


Figura 10. Formação da junção adesiva [61].

Para uma junção adesiva ser formada, as superfícies dos materiais devem estar intimamente em contato. A tensão destas junções depende em grande parte da natureza físico-química das superfícies em contato. Um número de etapas principais bem definidas para formação de partículas de desgaste adesivo podem ser identificadas:

1. Deformação das irregularidades das superfícies em contato;
2. Remoção de filmes superficiais;
3. Formação da junção adesiva, figura 10;
4. Falha das junções e transferência de material;
5. Modificação de fragmentos transferidos;
6. Remoção de fragmentos transferidos e criação de partículas de desgaste soltas.

O volume do material removido pelo processo de desgaste adesivo pode ser estimado através de uma equação proposta por Archard [61], equação 3.

$$V_a = k \frac{W}{H} L, \quad (3)$$

Onde k é o coeficiente de desgaste, L é a distância de escorregamento e H é a dureza do material com dureza inferior em contato.

O coeficiente de desgaste é uma função de várias propriedades dos materiais em contato. A equação 3 é válida apenas para contatos a seco. Nos casos em que se utilizam lubrificantes nos contatos, onde o desgaste é uma possibilidade real, algumas modificações na equação de Archard's são necessárias.

Enquanto a formação de uma junção adesiva é o resultado da adesão interfacial pegando locais pontuais de contato íntimo entre superfícies rugosas, o mecanismo de falha destas junções não é bem definido. Existem razões para imaginar que o mecanismo de fratura desempenhe um importante mecanismo de falha na junção adesiva. É conhecido que adesão e fratura são muito sensíveis à contaminações superficiais e ao ambiente, entretanto, é extremamente difícil encontrar uma relação entre o desgaste adesivo e as propriedades do material. Entretanto, é conhecido que o desgaste adesivo é influenciado pelos parâmetros abaixo que caracterizam os corpos em contato:

- Estrutura eletrônica;
- Estrutura cristalina;
- Orientação cristalina;
- Tensão coesiva.

2.4.2.2 - Desgaste Abrasivo

Desgaste por abrasão é uma forma de desgaste causada pelo contato entre um partícula e um material sólido. O desgaste abrasivo é a perda de material pela passagem de partículas duras sobre uma superfície. A abrasão é uma forma extremamente rápida e severa de desgaste e pode resultar em significantes custos se não for adequadamente controlada.

O desgaste abrasivo, figura 11, ocorre sempre que um objeto é carregado sobre partículas de um material que tem igual ou maior dureza. Basicamente, sobre a ação de uma carga normal, as irregularidades da superfície mais dura penetra a superfície menos dura produzindo deformações plásticas. Quando um movimento tangencial é introduzido, o material é removido da superfície menos dura pela ação combinada de micro-adesão e micro-corte [61]. A maior dificuldade na prevenção e controle do desgaste abrasivo é que o termo “desgaste abrasivo” não descreve precisamente os mecanismos de desgaste

envolvidos. Há, de fato, variados mecanismos diferentes de desgaste atuando ao mesmo tempo, todos com diferentes características.

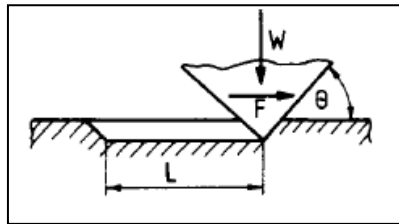


Figura 11. Desgaste Abrasivo [60]

Existe uma relação íntima entre as propriedades do material e a resistência ao desgaste, e em particular:

- Tratamento térmico de ligas usualmente incrementa sua resistência ao desgaste abrasivo;
- Existe uma relação linear entre resistência ao desgaste e dureza para materiais não metálicos de elevada dureza [61].

Os processos de desgaste abrasivo podem ser classificados pelos modos de desgaste. Estes modos podem variar entre deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e escoamento e basicamente dependem dos diferentes fenômenos que ocorrem na interface de um corpo sólido, em função do movimento das superfícies e/ou das partículas abrasivas, figura 12 [62].

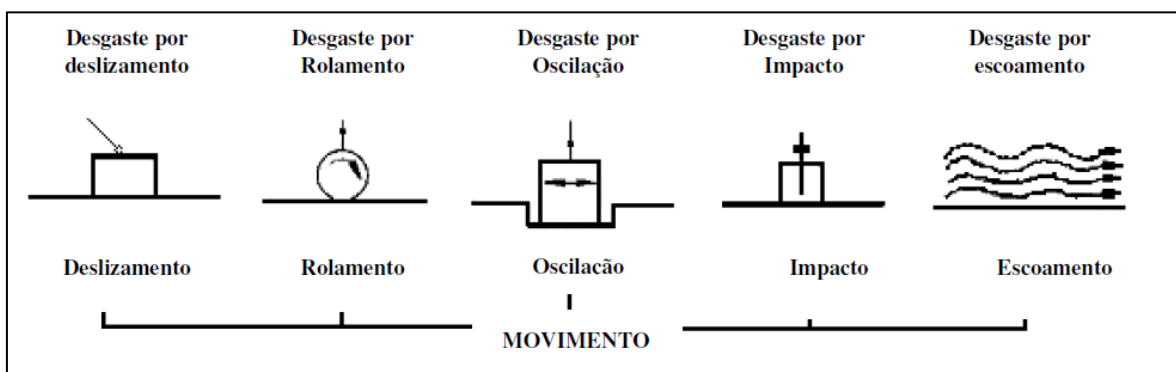


Figura 12. Classificação dos processos de desgaste [62]

Os movimentos de rolamento, deslizamento ou impacto que atuam na superfície podem resultar em tensões cíclicas alternadas.

O processo de desgaste abrasivo geralmente se dá segundo um sistema contendo três corpos, onde partículas estão presentes entre dois corpos que estejam em movimento relativo. Caso estas partículas tenham elevada dureza, as mesmas tendem a removerem material da superfície, o que pode ser chamado de desgaste abrasivo entre três corpos, figura 13. Desgastes originalmente ditos como entre dois corpos podem conter contaminantes, sujeira na superfície ou até mesmo partículas arrancadas durante o desgaste prematuro ocasionando assim o desgaste entre três corpos [44].

Taxas de desgaste devido a abrasão entre três corpos são geralmente menores que aquelas ocasionadas pela abrasão entre dois corpos, embora os vários mecanismos de remoção de material nos dois casos se diferem mais na importância que na natureza [44].

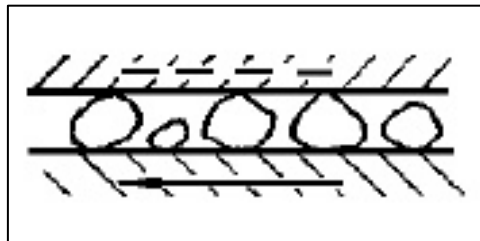


Figura 13. Abrasão a três corpos [Fonte: Autor]

Partículas duras podem ser geradas localmente por oxidação ou desgaste dos componentes do sistema tribológico; partículas arrancadas de Al_2O_3 , por exemplo, podem ser produzidas por desgaste por deslizamento de ligas de alumínio, podendo, então, causar mais danos por abrasão.

2.4.2.2.1 – Mecanismos de desgaste abrasivo

As partículas abrasivas podem remover material por microcorte, microfratura, destacamento de grãos individuais ou por fadiga acelerada por repetidas deformações. Estes mecanismos estão ilustrados na figura 14.

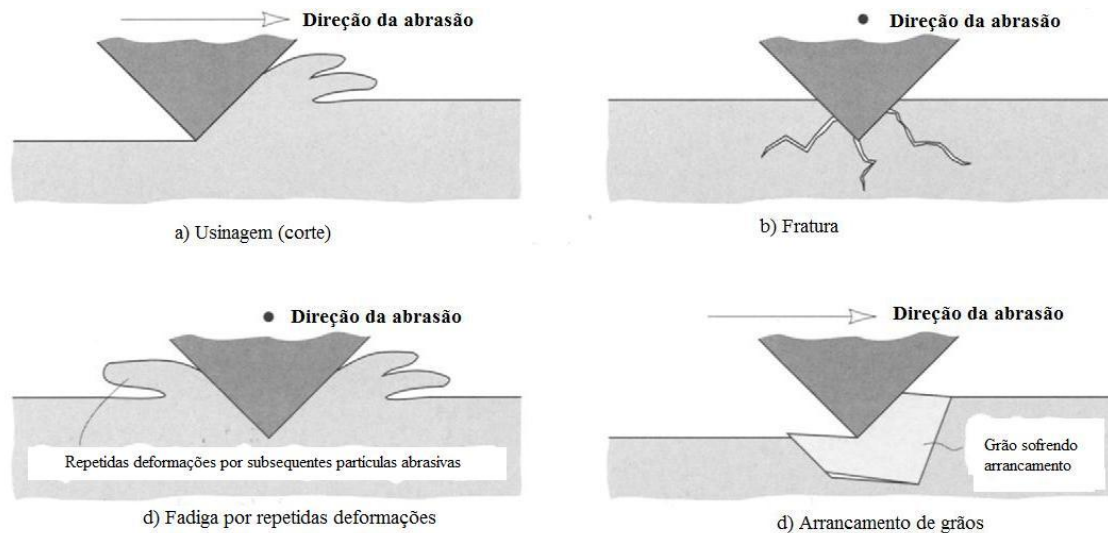


Figura 14. Mecanismos de desgaste abrasivo [60]

O primeiro mecanismo ilustrado na Figura 14, corte, representa o modelo clássico onde a ferramenta de corte ou a aspereza com elevada dureza corta uma superfície macia. O material que é cortado é removido como sobras de desgaste. Quando o material que sofre abrasão é frágil, por exemplo uma cerâmica, pode ocorrer a fratura superficial. Nesta situação, sobras de desgaste são resultados de convergência de trincas. Quando um material com elevada ductilidade é sujeito à abrasão por uma partícula abrasiva, ao invés do corte há uma deformação na superfície. Neste caso restos de desgaste é resultado da fadiga do metal.

O último mecanismo ilustrado na figura 14 representa o destacamento de grão. Este mecanismo se aplica principalmente para cerâmicas onde o contorno entre grãos é relativamente fraco, neste caso grãos são perdidos como restos de desgaste.

Com o desenvolvimento de modernas técnicas de caracterização, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), houve um avanço significativo no entendimento dos mecanismos envolvidos no desgaste abrasivo.

A presença de um lubrificante é um fator relativamente importante visto que pode promover o corte com auxílio de partículas abrasivas, devido ao lubrificante servir como um carreador de partículas abrasivas.

2.4.2.3 – Partículas Abrasivas

2.4.2.3.1 – Dureza das Partículas

A dureza das partículas envolvidas nos processos de abrasão influenciam diretamente na taxa de desgaste. Quanto maior for a dureza da partícula maior será o desgaste envolvido no processo.

Através do estudo dos mecanismos de contato existentes entre uma partícula abrasiva e uma superfície plana pode se visualizar duas situações distintas. Caso a partícula abrasiva tenha uma dureza superior à dureza da superfície e a pressão desta sobre a superfície exceda o limite de escoamento do material haverá a penetração da partícula na superfície caso a mesma não venha a fraturar. Caso a partícula frature ou deforme não poderá ser notada qualquer deformação sobre a superfície.

Em termos gerais, é observado experimentalmente que partículas abrasivas de qualquer formato podem causar scratching se $H_a/H_s > 1,2$. Em relação à abrasão, caso a relação $H_a/H_s > 1,2$, ocorre uma abrasão mais acentuada enquanto que para valores abaixo de 1,2 para esta mesma relação a abrasão é considerada moderada [42].

A observação de que existe um mínimo valor de relação entre as durezas da partícula abrasiva e da superfície para que um material risque outro é a base física para uma escala de dureza desenvolvida pelo mineralogista australiano Mohs em 1824. Mohs ordenou em sequência de dureza dez minerais, sendo que quanto maior o seu número na escala Mohs, maior é a dureza e este pode riscar os materiais com dureza Mohs inferior. O material com maior dureza segundo a escala Mohs é o diamante, correspondendo à dureza 10 na escala Mohs.

2.4.2.3.2 – Formato das Partículas

Muitas partículas responsáveis por desgastes abrasivos e erosivos são ligeiramente aquixiais, mas podem conter variações consideráveis na sua angularidade dependendo da sua origem.

As taxas de desgaste dependem fortemente do formato das partículas abrasivas, onde se tem maiores taxas de desgaste quando se utiliza partículas com formatos irregulares que para partículas com formato mais arredondado.

2.4.2.3.3 – Tamanho das Partículas

O tamanho da partícula geralmente é designado por um range. As que são responsáveis pela maior parte dos desgastes abrasivos e erosivos estão entre 5 e 500 μm de diâmetro.

Para partículas menores que 100 μm , em geral a taxa de desgaste diminui com o decréscimo do tamanho médio de partícula. Isto pode ser observado pela utilização de métodos de remoção de partículas de um sistema, ou por filtragem ou por métodos de centrifugação, que removem partículas maiores reduzindo efetivamente as taxas de abrasão e de erosão do sistema.

2.4.2.3.4 – Abrasividade das partículas

Uma partícula é usualmente definida como um abrasivo quando esta pode causar rápido ou eficiente desgaste abrasivo. Em muitos casos, a dureza do material chega a ser menos que 0,8 da dureza da partícula para que ocorra uma rápida abrasão. Tem sido observado, entretanto, que um limite de desgaste abrasivo e de dano para a superfície ocorre mesmo que a tensão de escoamento do material exceda a da partícula. Um desgaste abrasivo lento persiste até quando a dureza do abrasivo e do material base forem iguais. Alguns materiais, com fases “macias” podem absorver algum desgaste até mesmo quando sua dureza seja mais alta que a do abrasivo, até 1,2 a 1,4 vezes a dureza do abrasivo. Um gráfico conceitual da resistência ao desgaste versus a razão entre a dureza do material pela dureza do abrasivo pode ser visualizado na figura 15.

É complicado mensurar a medida dos cerâmicos, visto que, em sua maioria constituem uma mistura. Mistura esta contendo fases com diferentes durezas, o que torna a medição por métodos convencionais como o de dureza Brinell ou Rockwell difíceis de

serem aplicados. Os métodos mais aplicados em tais verificações de dureza são a dureza Knoop e Vicker, ambas utilizando baixo carregamento.

O carbeta de silício, um mineral artificial, possui uma dureza extremamente elevada quanto 3000 HV. O quartzo (1100 HV) e outros minerais com elevada dureza são os principais causadores de problemas de desgaste abrasivo em metais, estes possuem uma dureza em torno de 800 HV.

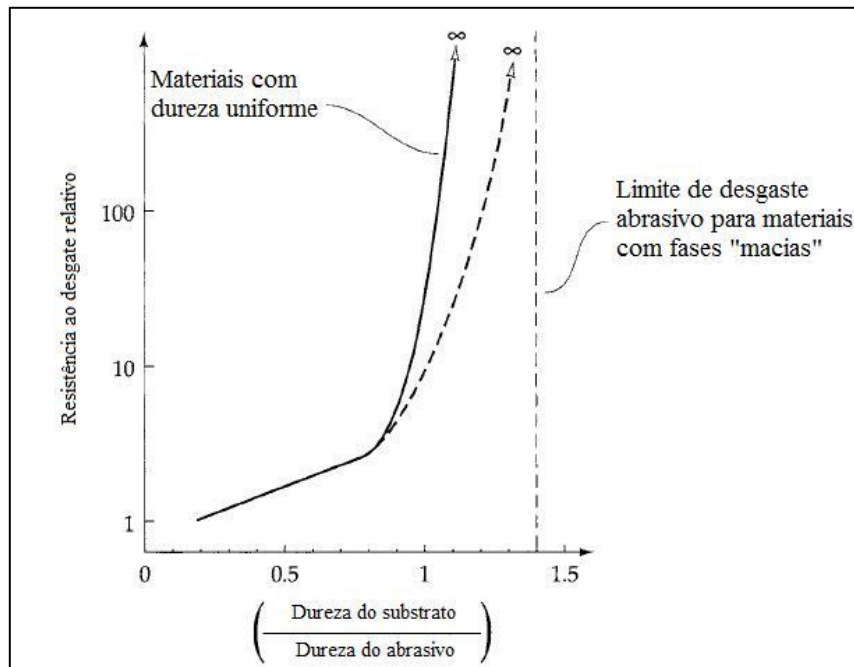


Figura 15. Resistência ao desgaste relativa versus razão de dureza entre o material base e o abrasivo [60].

Em uma visão mais complexa da dureza das partículas abrasivas pode-se verificar algumas situações, conforme pode ser visualizado na figura 16. Caso as partículas abrasivas forem extremamente frágeis estas podem quebrar em partículas menores, minimizando assim o desgaste. Se o abrasivo possuir uma elevada tenacidade este pode não quebrar em partículas menores o que é necessário para geração de novas faces cortantes o que ocasionaria um rápido desgaste. De modo geral, as faces das partículas mais dúcteis tendem a se tornar arredondadas reduzindo a eficiência abrasiva quando comparadas com partículas anguladas.

Outro fator de extrema importância no controle da abrasividade de uma partícula é o seu tamanho e geometria. O tamanho de uma partícula é usualmente definido como o mínimo tamanho de uma esfera que consegue penetrar um sítio com dimensões conhecidas, por exemplo uma peneira com sucessivas malhas. Esta quantidade pode ser

mensurada facilmente através de peneiras com furos de diâmetros conhecidos. A geometria de uma partícula abrasiva é importante para definição de como a forma da partícula difere de uma esfera ideal e como muitas extremidades ou cantos estão presentes na partícula abrasiva.

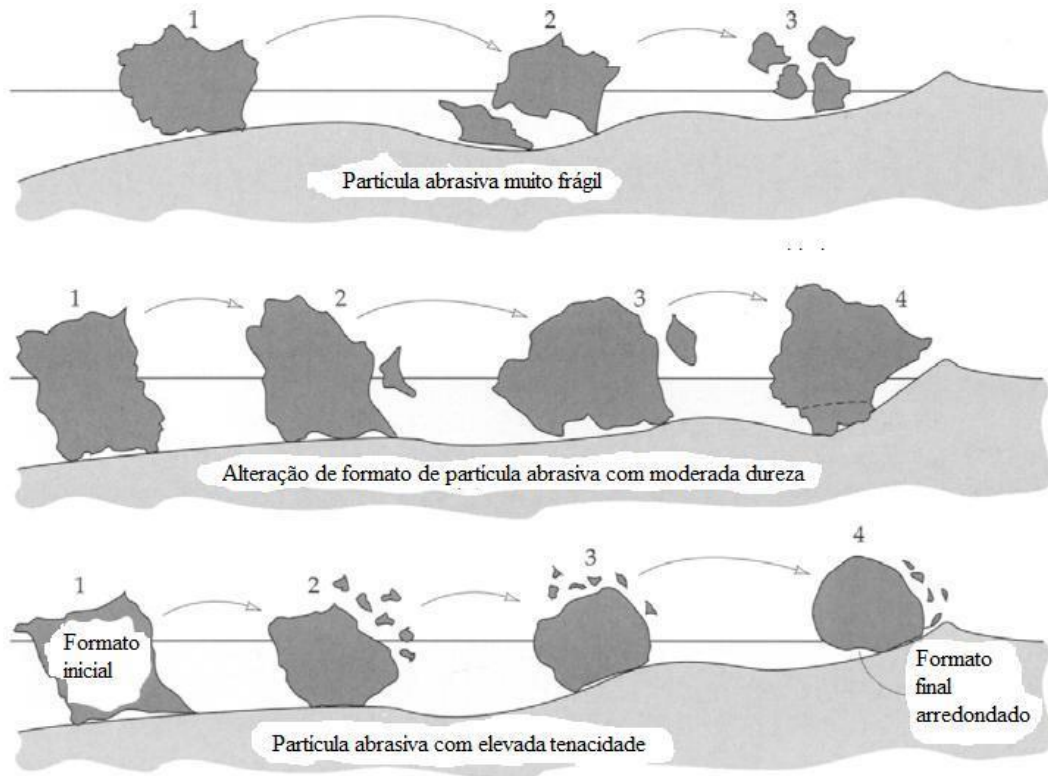


Figura 16. Efeito da dureza e da tenacidade da partícula abrasiva na eficiência como abrasivo [60].

A base da resistência ao desgaste abrasivo do material é a dureza, e é geralmente encontrado que materiais com elevada dureza possuem baixas taxas de desgaste abrasivo quando comparados com materiais mais macios.

2.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 – Desgaste Microabrasivo

No ensaio de desgaste micro abrasivo, uma esfera rotativa exerce certa força sobre a amostra testada, na presença de uma “lama” abrasiva, características de desgaste são analisadas com base nas dimensões da cratera formada na superfície da amostra durante o teste [63].

Este tipo de ensaio tem sido aplicado no estudo de desgaste abrasivo de materiais metálicos e não metálicos, e dependendo da configuração do equipamento é possível aplicar uma força normal (F_N) de 0,01 a 5 N e velocidade de rotação da esfera (n) acima de 525 rpm [63].

Dois modos de desgaste são observados durante o ensaio de desgaste micro-abrasivo: resultante da abrasão por rolamento quando partículas abrasivas rolam entre a esfera e a amostra ensaiada (na região de contato); já abrasão por deslizamento é observado quando as partículas abrasivas escorregam na região de contato. Adicionalmente, abrasão por rolamento e por grooving podem ocorrer simultaneamente. O tipo de modo de desgaste tem um efeito significativo na taxa de desgaste de um sistema tribológico [63].

Dois equipamentos são rotineiramente utilizados para ensaios de desgaste micro-abrasivo:

- Um equipamento com esfera fixa (figura 17 – a);
- Equipamento com esfera livre (figura 17 – b).

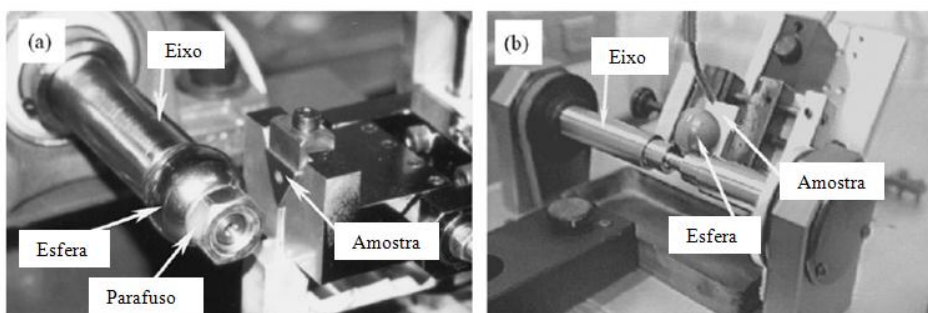


Figura 17. Equipamento para ensaio de desgaste micro-abrasivo. 17-a: esfera fixa; 17-b: esfera livre. [45]

Na configuração do equipamento utilizando a esfera fixa é eliminado o movimento relativo entre o eixo (responsável pela rotação) e a esfera e, teoricamente, impõe restrições mecânicas para o movimento da esfera na direção paralela à força normal.

A repetibilidade e uniformidade da abrasão tipo rolamento entre três corpos não é rapidamente alcançada sobre uma grande gama de condições de teste tipicamente exploradas com diferentes mecanismos de abrasão com diferentes materiais [64]. Estes resultados em medições incertas de desgaste tornam complicadas as comparações entre os resultados obtidos sobre diferentes condições de teste ou para diferentes revestimentos.

Em termos gerais, para se utilizar testes de desgaste micro-abrasivos para avaliar a resistência à abrasão de um sistema, é essencial assegurar que um único mecanismo de abrasão ocorra no teste.

Os mecanismos de abrasão dependem da natureza do movimento das partículas abrasivas na região de contato entre a esfera e a amostra [64]. O fenômeno de abrasão entre três corpos ocorre quando as partículas rolam na região de contato entre o substrato e a esfera e abrasão entre dois corpos é observada quando as partículas escorregam e não entram na região de contato.

Na configuração de ensaio de desgaste micro-abrasivo que utiliza uma esfera rotativa livre a força normal é definida pelo peso da esfera e pelo ângulo de inclinação do corpo-de-prova em relação ao eixo motor.

Os principais resultados obtidos por estes ensaios são a distância de deslizamento, o volume desgastado e o coeficiente de desgaste do material (K).

2.5.1.1 – Distância de deslizamento

A distância de deslizamento (L) pode ser definida para cada de desgaste através de uma expressão analítica, para L em milímetros.

$$L = \frac{19,95 n_2 \phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (4)$$

Onde: n_2 é o número de voltas realizadas pelo eixo motor do equipamento de ensaio e ϕ é o diâmetro da esfera utilizada no ensaio em milímetros.

Para obtenção desta equação deve-se levar em conta algumas considerações. O eixo motor do equipamento transmite seu movimento de rotação integralmente para a esfera fazendo com que esta deslize e desgaste a amostra analisada. Para efeitos de cálculo, será considerada as dimensões do equipamento de desgaste micro-abrasivo da marca Calowear com as seguintes dimensões: eixo motor (comprimento de 10 mm e diâmetro de 12,7 mm).

Deve-se considerar também as seguintes variáveis para uma modelagem da problemática:

- L_1 : distância de deslizamento de uma esfera qualquer de raio $R_1 = \phi/2$;
- L_2 : distância percorrida pelo eixo motor;
- n : número de voltas feitas pela esfera;
- n_1 : número de voltas da esfera;
- R_1 : raio da esfera;
- R_2 : raio do eixo motor.

Sendo que a distância de deslizamento L da esfera pode ser definida como:

$$L = n\pi\phi \quad (5)$$

Sabendo que:

$$L_1 = L_2 \leftrightarrow n_1 2\pi R_1 = n_2 2\pi R_2 \quad (6)$$

E que:

$$n = n_1 \quad (7)$$

E substituindo (6) em (7) têm-se que:

$$n = \frac{n_2 2\pi R_2}{2\pi R_1} \leftrightarrow n = n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (8)$$

Através da substituição de (8) em (5) temos:

$$L = \pi\phi n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (9)$$

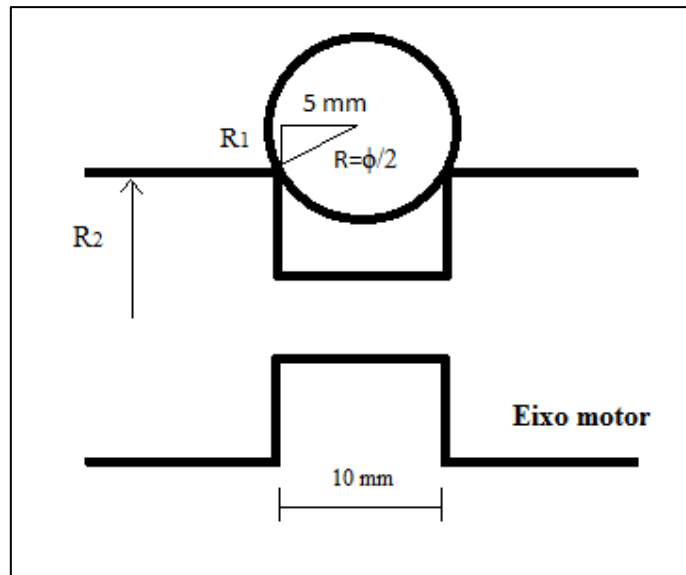


Figura 18. Dimensões e detalhes do eixo motor utilizado nos ensaios de desgaste micro-abrasivo. Fonte: Autor.

Com a substituição dos dados apresentados na figura 18 têm-se:

$$\frac{\phi^2}{4} = R_1^2 + 25 \quad (10)$$

Substituindo (10) em (9) obtêm-se:

$$L = \frac{\pi R_2 n_2 \phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (11)$$

Para o exemplo utilizado o raio R_2 é igual a 6,35 mm, a distância deslizada (L) pela esfera sobre a superfície da amostra pode ser escrita da forma abaixo:

$$L = \frac{19,95 n_2 \phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (12)$$

2.5.1.2 – Coeficiente de desgaste K

Sinteticamente, o coeficiente pode ser expresso como:

$$k = \frac{V}{LF_N} \quad (13)$$

Onde: F_N é a força normal em relação à amostra; L é a distância de deslizamento; V é o volume de material removido e k é o coeficiente de desgaste.

Para se deduzir a equação 13, inicialmente será definido o volume de desgaste. A equação que pode expressar o volume de desgaste é:

$$V \cong \frac{\pi b^4}{32\phi} \quad \text{para } b \ll \phi \quad (14)$$

Onde b é o diâmetro da calota de desgaste e ϕ é o diâmetro da esfera utilizada no ensaio.

Substituindo (12) em (11) se obtém:

$$k = \frac{\frac{\pi b^4}{32\phi}}{LF_N} \quad (15)$$

Através do rearranjo das equações pode se obter o coeficiente de desgaste conforme está ilustrado na equação abaixo.

$$k = \frac{\pi b^4}{32\phi LF_N} \quad (16)$$

Com o auxílio da equação (14) o coeficiente de desgaste abrasivo pode ser determinado com facilidade.

2.5.3 – Difração de Raio-X

É uma técnica que permite estudar o estado cristalino do sólido. Através desta técnica se consegue analisar a microestrutura, obter informações sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, identificação de fases, entre outras possibilidades [65].

Em seu princípio, uma radiação – X monocromática incide na amostra e a interferência construtiva da radiação refletida ou difratada nos planos cristalográficos presentes na amostra geram um pico de difração. Este fenômeno de interferência construtiva ocorre quando as ondas espalhadas, por planos sucessivos de átomos em um cristal, estão em fase. O esquema da difração pode ser representado pela figura 19.

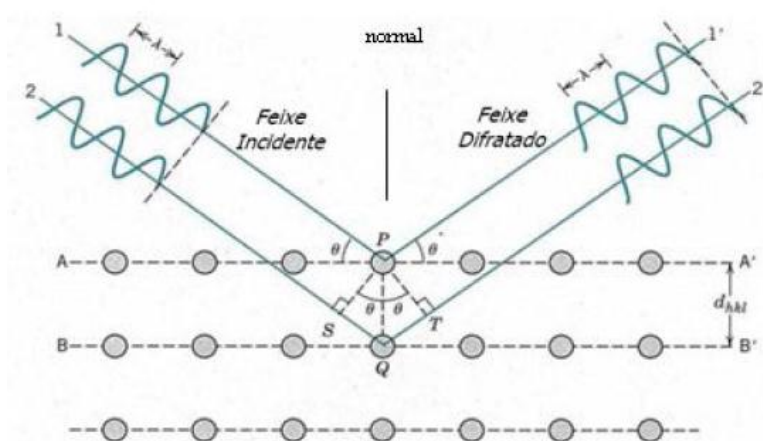


Figura 19. Representação do fenômeno de difração de raios X [66].

Através da figura 19 pode se observar que os feixes de raios X 1 e 2, monocromáticos, paralelos e coerentes, incidem nos planos A – A' e B – B'. Estes planos estão separados por um espaço interplanar correspondente a uma distância d_{hkl} , onde h , k e l são os índices de Miller. Os feixes espalhados pelos átomos P e Q da rede cristalina 1' e 2' sofreram interferência construtiva.

Com o auxílio da técnica de difração de raios X se consegue analisar camadas superficiais utilizando a técnica de incidência rasante. Neste tipo de medida, o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos rasos, de 1 a 10 graus, obtendo uma

penetração menos profunda do feixe. Esta técnica é utilizada para medidas em filmes finos depositados sobre um substrato, ou para medidas superficiais.

Basicamente, o método consiste na difração de raios X monocromáticos pelos planos cristalinos da amostra. A diferença no caminho percorrido pelas ondas dentro do cristal ($2d \sin\theta$) deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda [67]. Esta condição é atendida quando um conjunto de planos cristalográficos deste cristal obedecem a lei de Bragg, equação 17.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (17)$$

Onde:

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de difração;

n é o número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ é o comprimento de onda.

Na aferição se define o ângulo total de varredura 2θ , e o ensaio nos fornece um difratograma com a intensidade da radiação em todos os ângulos da análise. Na figura 20 temos um espectro do nitreto de titânio que foi depositado sobre o aço AISI D9.

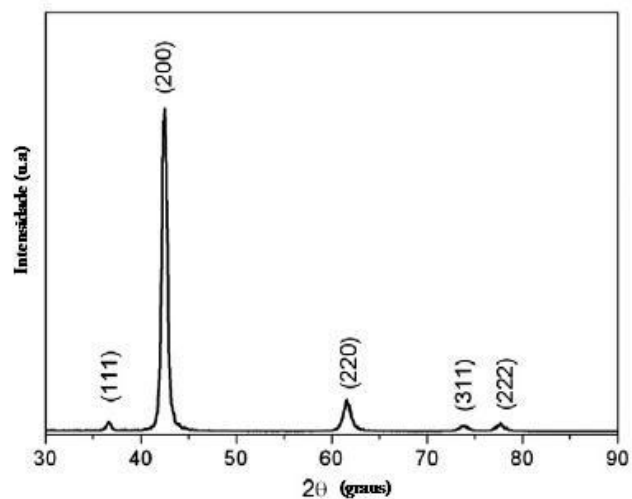


Figura 20. Espectro do TiN obtido por difração de raios X [31].

2.5.4 – Microscopia de força atômica

As superfícies de filmes finos as vezes apresentam certa rugosidade durante o processo de deposição. Esta rugosidade desenvolvida não apenas influencia a aparência dos filmes mas também tem importante impacto nas propriedades óticas, elétricas e mecânicas de peças revestidas por filmes finos [68]. Logo, importante atenção deve ser dada quanto a aspectos superficiais de filmes finos. A microscopia de força atômica (AFM) é uma importante técnica utilizada na caracterização de filmes finos.

Basicamente, um típico sistema de AFM consiste de um cantilever com uma ponteira extremamente fina montada num atuador piezoelétrico (PZT) e um detector foto sensível à posição para receber um feixe de laser refletido da ponteira do cantilever. O princípio da operação do AFM é escanear através da ponteira a superfície de uma amostra com mecanismos de feedback que habilitam o atuador PZT a manter a ponteira a uma força constante, ou altura constante acima da superfície da amostra [69]. Como as ponteiros responsáveis pela varredura da superfície da amostra, movimentam segundo o eixo z contornando a superfície da amostra, o feixe de laser deflete do cantilever promovendo medições de diferença na intensidade da luz entre regiões com diferentes altitudes. No modo de força constante, o transdutor PZT monitora em tempo real o desvio de altura. No modo contato, a força de deflexão na amostra é obtida.

Tipicamente, o sistema do micro-cantilever pode ser operado em três modos distintos:

- Modo não contato;
- Modo contato;
- Modo intermitente.

As imagens obtidas por esta técnica são geradas em consequência das interações entre átomos da ponteira e os átomos da superfície. O esquema que representa a técnica está disposto na figura 21.

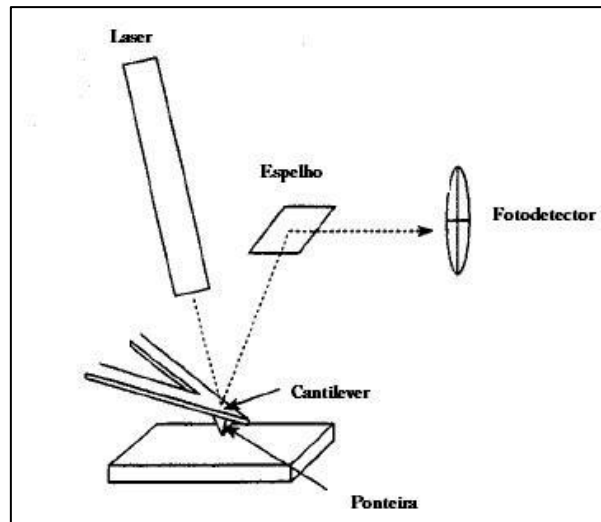


Figura 21. Esquema representativo da técnica de microscopia de força atômica [70].

Esta técnica permite obter imagens tridimensionais com ampliações da ordem de 10^9 vezes da superfície da amostra.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS

No presente trabalho foram estudadas duas ligas distintas de alumínio da série 6000, as ligas AA 6101 e AA 6351 utilizadas em aplicações para condução elétrica e estruturais respectivamente. O material foi cedido pela empresa FORJASUL e faz parte de um estudo acerca do fenômeno de fadiga por *fretting*. A liga AA 6101 foi fornecida com o perfil retangular (barra chata) e tratamento térmico de solubilização + envelhecimento, T4. E a liga AA 6351 foi fornecida com perfil redondo trefilada a frio.

As composições químicas das ligas estudadas estão dispostas na tabela 2.

Tabela 2. Composição química das ligas de alumínio estudadas. [10]

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
Alumínio 6351	0,70 - 1,30	0,50	0,10	0,40 - 0,80	0,40 - 0,80	0,2	0,2	Balanço
Alumínio 6101	0,30 - 0,70	0,50	0,10	0,03	0,35 - 0,80	0,1	-	Balanço

O tratamento térmico T-4, ao qual a liga AA6101 foi submetida consistiu em:

- Tratamento térmico de solubilização em uma temperatura de $525 \pm 5^\circ\text{C}$, seguido de têmpera em água;
- Envelhecimento à temperatura ambiente, onde partículas intermetálicas, como por exemplo, Mg_2Si , tendem a se precipitarem na matriz de alumínio, conferindo a esta incremento na resistência mecânica.

A liga de alumínio AA6351 não foi submetida a nenhum tratamento térmico adicional. Durante o processamento, esta liga foi trefilada a frio, sendo constituída por uma matriz de alumínio com partículas intermetálicas, possivelmente Mg_2Si , precipitadas preferencialmente nos contornos de grãos.

Foram usinadas 23 amostras de cada composição química com 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, figura 22.

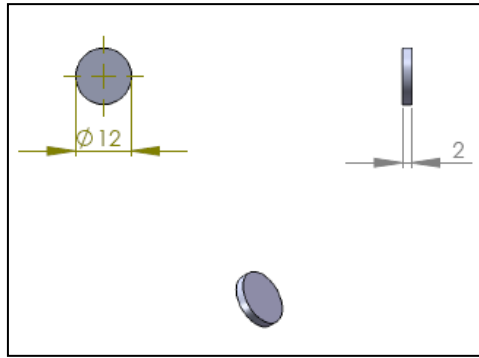


Figura 22. Corpo-de-prova para ensaio de desgaste tribológico. Fonte: Autor.

Após a usinagem, as amostras foram polidas e 20 unidades de cada composição foram enviadas para deposição de nitreto de titânio para posterior avaliação das propriedades tribológicas.

A deposição das amostras foi efetuada em um forno tipo eletrôn-beam no CTA-ITA em São José dos Campos – SP.

Os parâmetros utilizados no processo de deposição foram:

- Quantidade: 4 amostras por condição de deposição;
- Tempo de evaporação do titânio (Ti) antes da abertura do gás nitrogênio (N): 5 minutos;
- Tempo de evaporação do titânio (Ti) após a abertura do gás nitrogênio (N): 20 minutos;
- Corrente: 0,1 Ampére (A);
- Voltagem: 26 kV;
- Vazão do gás nitrogênio (N): 45 sccm (padrão de cm^3/min);

Para cada composição de liga foi efetuada a deposição de nitreto de titânio em 100°C . Esta temperatura foi escolhida visando não influenciar os tratamentos térmicos que estas ligas foram submetidas.

Os parâmetros utilizados no processo de deposição foram os mesmos para as duas composições de alumínio utilizadas no presente estudo devido ao caráter comparativo do trabalho.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 – Difração de Raios-X

Foi utilizado um equipamento de difração de raios-X, modelo D8Focus Bruker, do Departamento de Química da Universidade de Brasília para identificação/confirmação da presença de Nitreto de Titânio (TiN) sobre o substrato de alumínio. O equipamento utilizado pode ser visualizado na figura 23, e operou com alvo de cobre e monocromador colocado na frente do detector para filtragem da linha de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54184^\circ$).

Os parâmetros utilizados no ensaio de difração de raios X foram:

- Velocidade de varredura angular: $0,02^\circ/\text{min}$;
- Intervalo de varredura: $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$;
- Tempo de ensaio: 18 horas;



Figura 23. Difratorômetro de raios-X. Fonte: Manual do equipamento.

3.2.2 – Desgaste Micro-Abrasivo

Para avaliação das propriedades tribológicas foi realizado o ensaio de desgaste micro-abrasivo num tribômetro CALOWEAR, da marca CSEM, tipo *ball on disc* com a configuração de esfera rotativa livre, figura 24. Este equipamento pertence ao Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

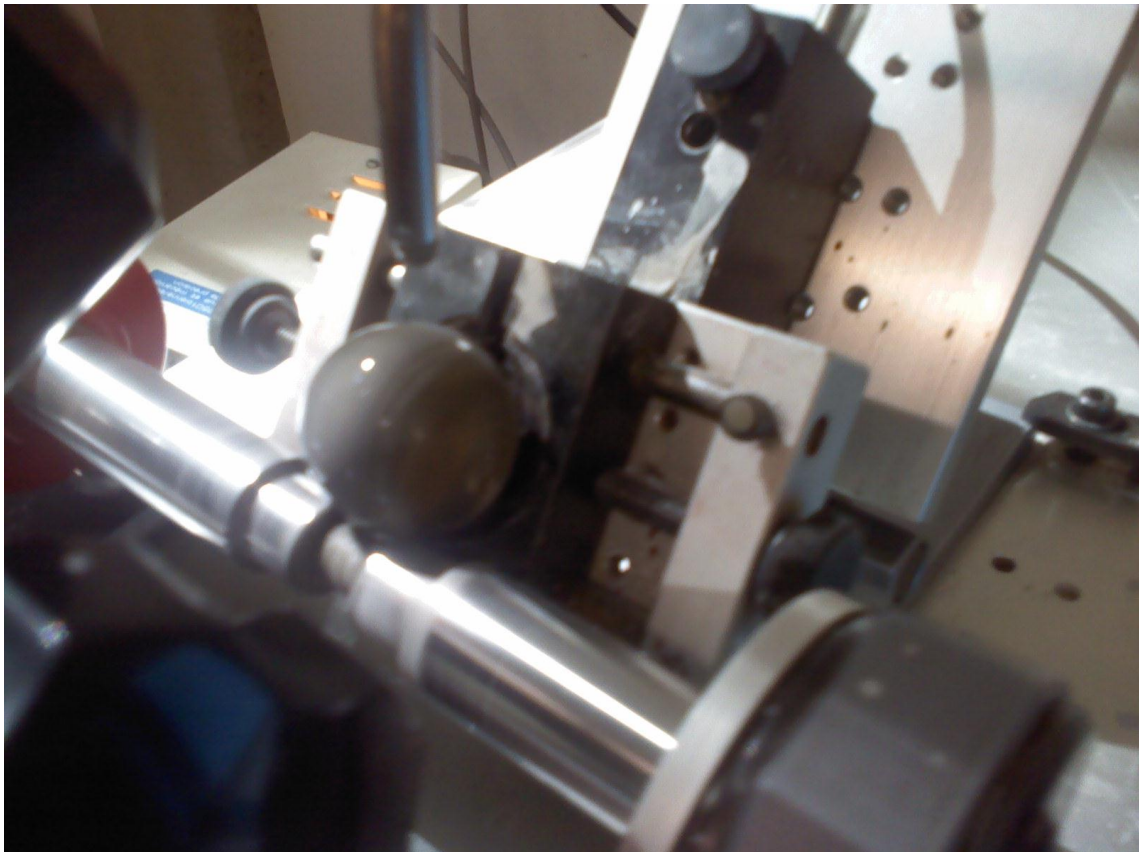


Figura 24. Equipamento de Ensaio de Desgaste Micro-Abrasivo utilizado nos experimentos. Fonte: Autor.

A partir deste ensaio é encontrado o coeficiente de desgaste, k , do material obtido a partir de uma série de equações para determinação desta propriedade.

Os principais parâmetros utilizados neste ensaio de desgaste foram:

- Esfera utilizada: Esfera em Aço 52100 com diâmetro de 1 polegada (25,4 mm);
- Inclinação da amostra: 60° , o que corresponde a uma força normal (F_n) de aproximadamente 0,30 N;
- Lama abrasiva: 1 gota a cada 3 segundos;

- Rotação da esfera: ~ 180 rpm.

O material utilizado no ensaio como partícula abrasiva é a alumina (Al_2O_3), com tamanho de partícula D90 de 10 μm . Como carreador foi utilizado água destilada e a concentração de soluto na solução foi de 10% em massa. Foi escolhida a alumina como partícula abrasiva devido a este material reproduzir condições práticas de desgaste envolvendo ligas de alumínio.

Os dados foram coletados a partir de uma luneta graduada em milímetros, onde se mensurava o diâmetro da calota formada interrompendo o ensaio a cada tempo pré-determinado, figura 25.

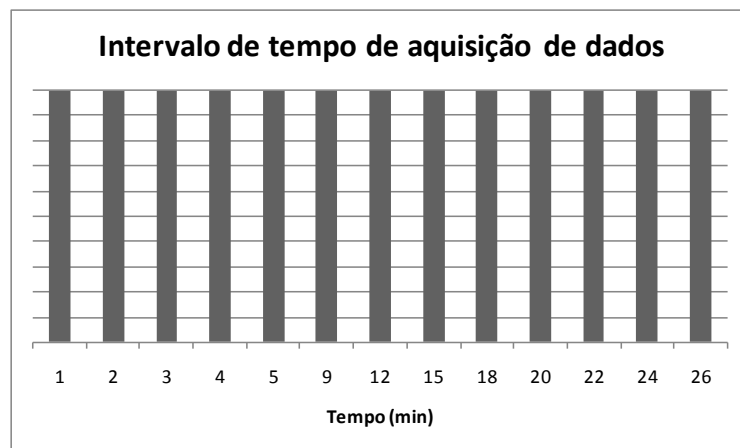


Figura 25. Tempo para aquisição de dados do ensaio de desgaste micro-abrasivo. Fonte: Autor.

Após obtenção dos dados, os mesmos são trabalhados matematicamente, e a partir destes são obtidos dados de desgaste e, posteriormente é gerado um gráfico de desgaste x tempo de ensaio. Através dos dados do coeficiente de desgaste se verifica o tempo em que a taxa de desgaste tende a um valor constante (chamado de “regime permanente”) nas condições de ensaio empregadas.

3.2.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

O ensaio de microscopia de força atômica foi realizado nas amostras de alumínio revestidas e não revestidas visando a obtenção do perfil 3D da superfície e a rugosidade superficial.

O equipamento utilizado foi um Microscópio de Força Atômica (AFM) da marca Veeco – Innova no modo contato. Este equipamento, figura 26, pertence ao Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília.

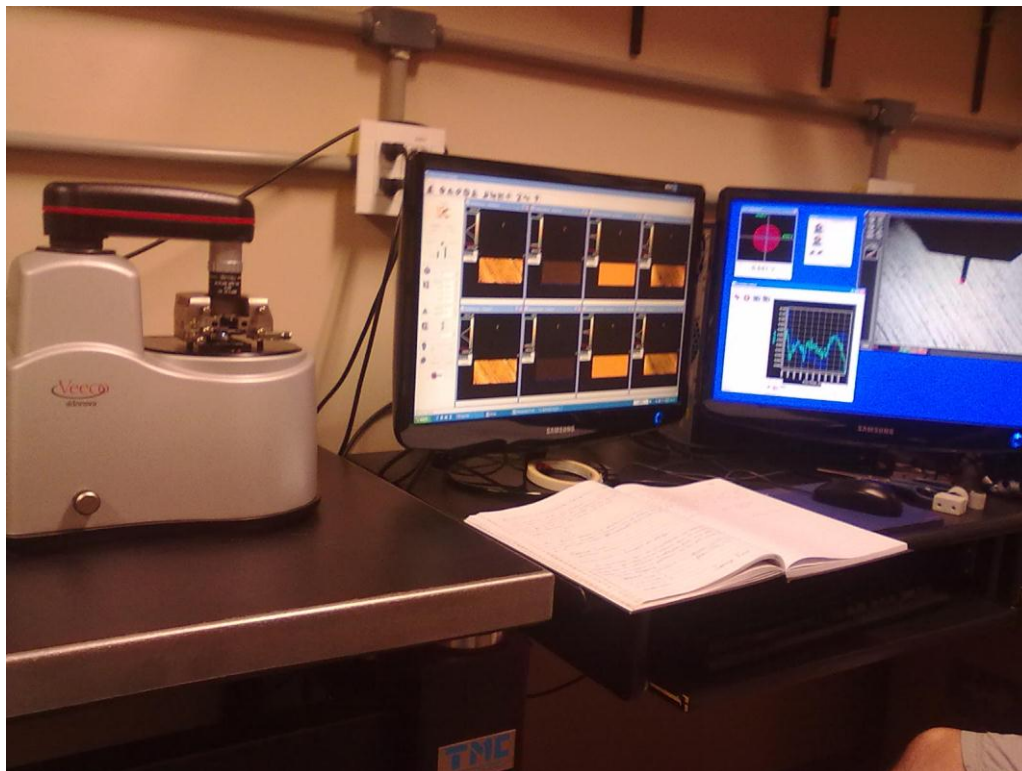


Figura 26. Microscópio de Força Atômica (AFM), Departamento de Engenharia Elétrica. UnB. Fonte: Autor.

A área superficial analisada neste ensaio foi de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$. E, a partir dos dados, foram traçadas três retas randômicas para medição da rugosidade R_a .

3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras depositadas foram seccionadas transversalmente com auxílio de uma cutt-off de precisão refrigerada com um velocidade de corte baixa visando evitar deformações do substrato ou quebra do revestimento. Após o corte as amostras foram embutidas com resina de alta dureza com intuito de facilitar a metalografia do material.

O ataque das amostras foi realizado com auxílio de uma solução (10 m) [71] contendo:

- 1 gota HF (40%)

- 25 mL HCl (38%)
- 20 mL HNO₃ (70%)
- 25 mL CH₃OH

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Biologia da Universidade de Brasília, figura 27.



Figura 27. Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na caracterização. Fonte: Autor.

A análise foi efetuada com o intuito de avaliar a microestrutura do alumínio e do revestimento de nitreto de titânio e análises químicas pontuais foram realizadas com auxílio de uma sonda EDS acoplada ao equipamento.

3.2.5 – Dureza Brinell

Foram efetuadas medidas de dureza Brinell em três amostras de alumínio de cada composição utilizada no presente trabalho. Foi utilizado um durômetro WPM tipo HPO 250 (figura 28) com uma carga de 62,5 gf.



Figura 28. Medidor de Dureza Brinell. Laboratório de Materiais. Universidade de Brasília. Fonte: Autor.

3.2.6 – Interferometria Ótica

O ensaio de interferometria ótica foi realizado nas amostras após desgaste micro-abrasivo com o intuito de obter o perfil 3D da calota de desgaste formada.

O equipamento utilizado no ensaio é da marca Bruker, modelo D8Focus, figura 29, pertencente ao Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.



Figura 29. Equipamento para análise por interferometria ótica, Laboratório de Materiais (LABMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão agrupados os resultados e discussões obtidos pelos experimentos realizados. Os resultados são definidos para todas as composições e temperatura utilizada na deposição da camada de Nitreto de Titânio na superfície das amostras.

4.1 – DUREZA BRINELL

O ensaio de dureza teve como principal função analisar as durezas das ligas de alumínio AA 6101 e AA6351 conforme recebida para teste.

Foram realizadas medições em seis amostras, e os resultados encontram-se dispostos na figura 30.

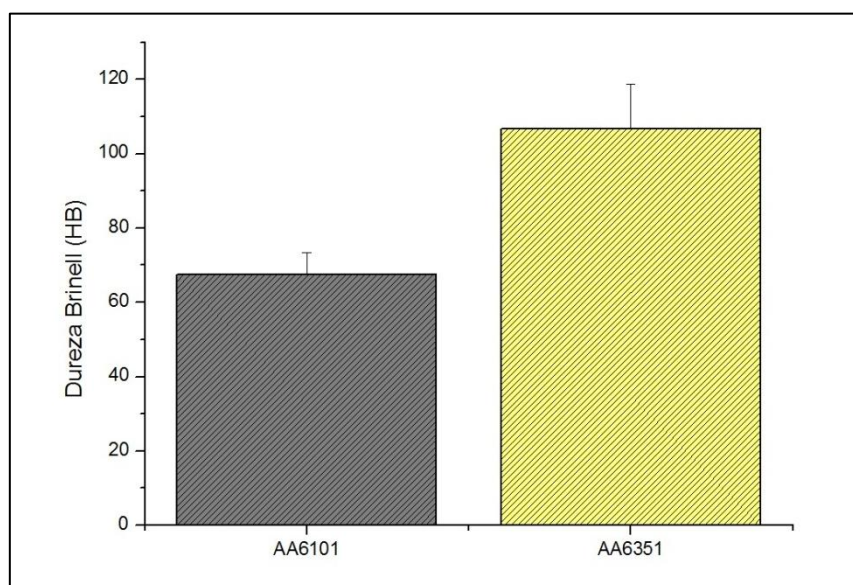


Figura 30. Dureza Brinell do alumínio.

O valor de dureza Brinell encontrado para o alumínio AA6351 foi aproximadamente 58% maior que o valor encontrado para a outra composição. Este resultado é coerente com as aplicações destes dois materiais, visto que o alumínio da composição AA6351 é utilizado principalmente em aplicações estruturais, onde uma média a alta resistência mecânica é exigida, enquanto o alumínio AA6101 é utilizado para aplicações estruturais que exigem moderada resistência e alta condutividade elétrica.

4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de difração raios-X foram realizados com o intuito principal de identificar as fases presentes no revestimento realizado via PVD. Os resultados obtidos estão dispostos através de gráficos de intensidade versus ângulo de varredura (2θ). Para a identificação das fases presentes de nitreto de titânio (TiN) se utilizou como padrão um difratograma característico deste material (ver figura 20). Neste espectro os ângulos de varredura correspondentes às fases de TiN são: $\sim 37^\circ$ – TiN (111); $\sim 43^\circ$ – TiN(200); $\sim 62,5^\circ$ – TiN(220); 74° – TiN(311); e $\sim 77,5^\circ$ – TiN(222) [32].

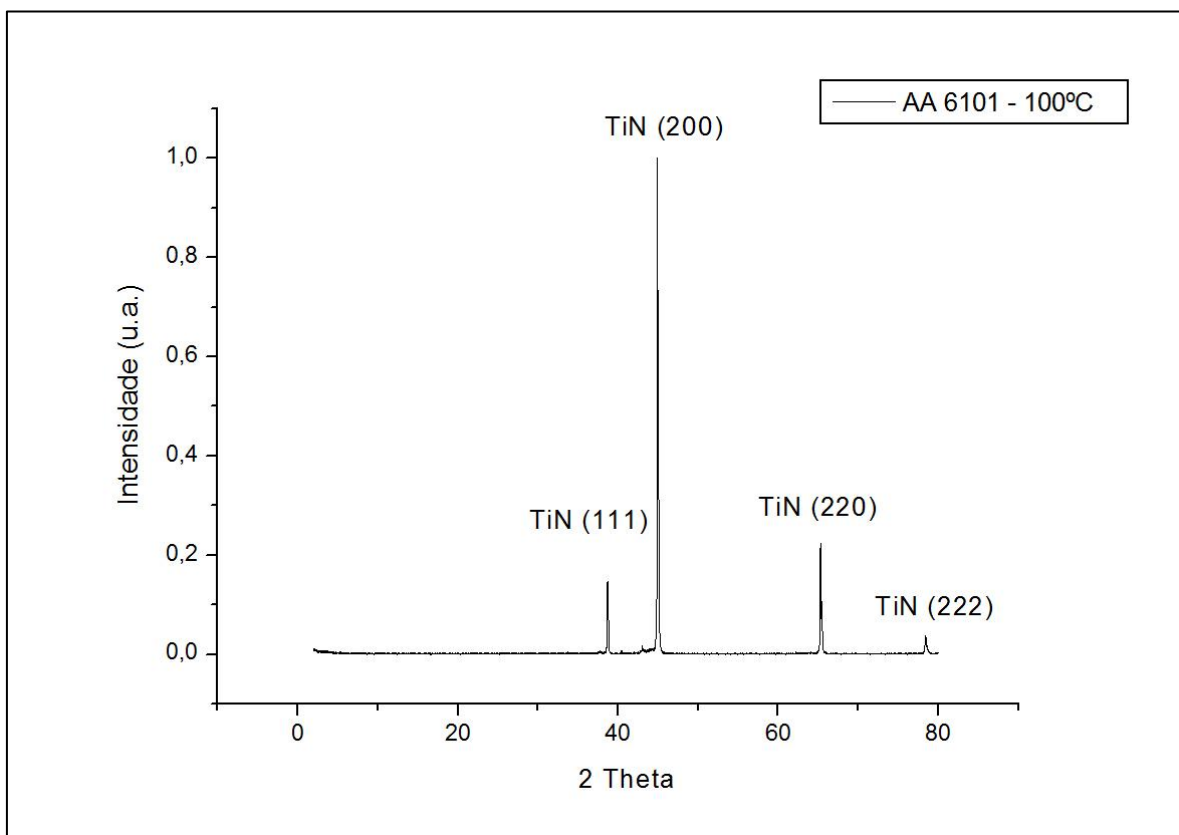


Figura 31. Espectro de difração de raios-X da amostra de alumínio AA6101 com revestimento de TiN.

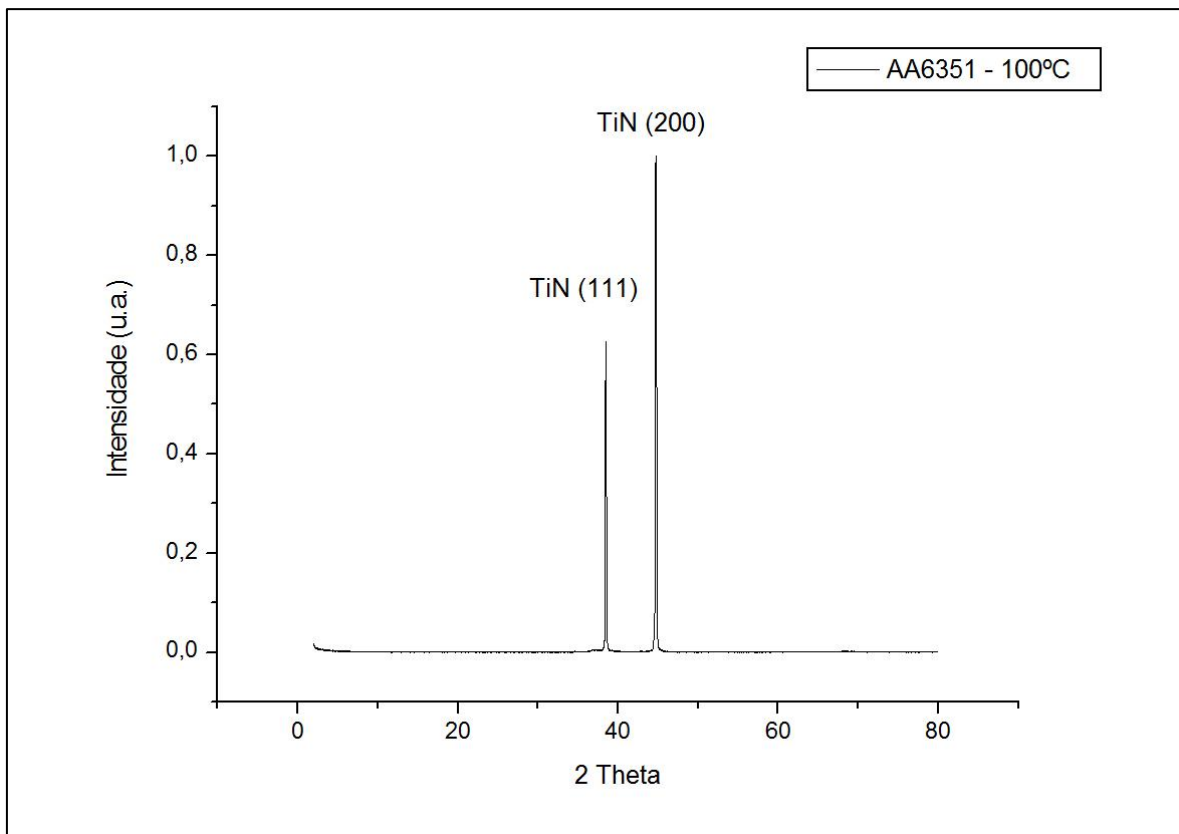


Figura 32. Espectro de difração de raios-X da amostra de alumínio AA6351 com revestimento de TiN.

Através da análise dos espectros de raios-X das amostras revestidas com TiN, figuras 31 e 32, fica evidenciado picos proeminentes referentes principalmente aos planos (111) e (200) do nitreto de titânio. O espectro apresentado na figura 31, referente à deposição de TiN em alumínio AA6101 apresentou além dos picos referentes às orientações TiN(111) e TiN(200) dois picos de menor intensidade referentes ao plano (220) em aproximadamente $2\theta = 62,5^\circ$ e ao TiN (222) em $\sim 2\theta = 78^\circ$.

4.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica de caracterização de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para obtenção do perfil tridimensional da camada de TiN que foi depositada via PVD e sua rugosidade média quadrática, R_a .

O local para realização das medidas foi escolhido de forma aleatória, visando não tendenciar o resultado de rugosidade.

Os perfis tridimensionais de cada superfície analisada posteriormente no ensaio de desgaste micro-abrasivo estão dispostos nas figuras 33 – 36.

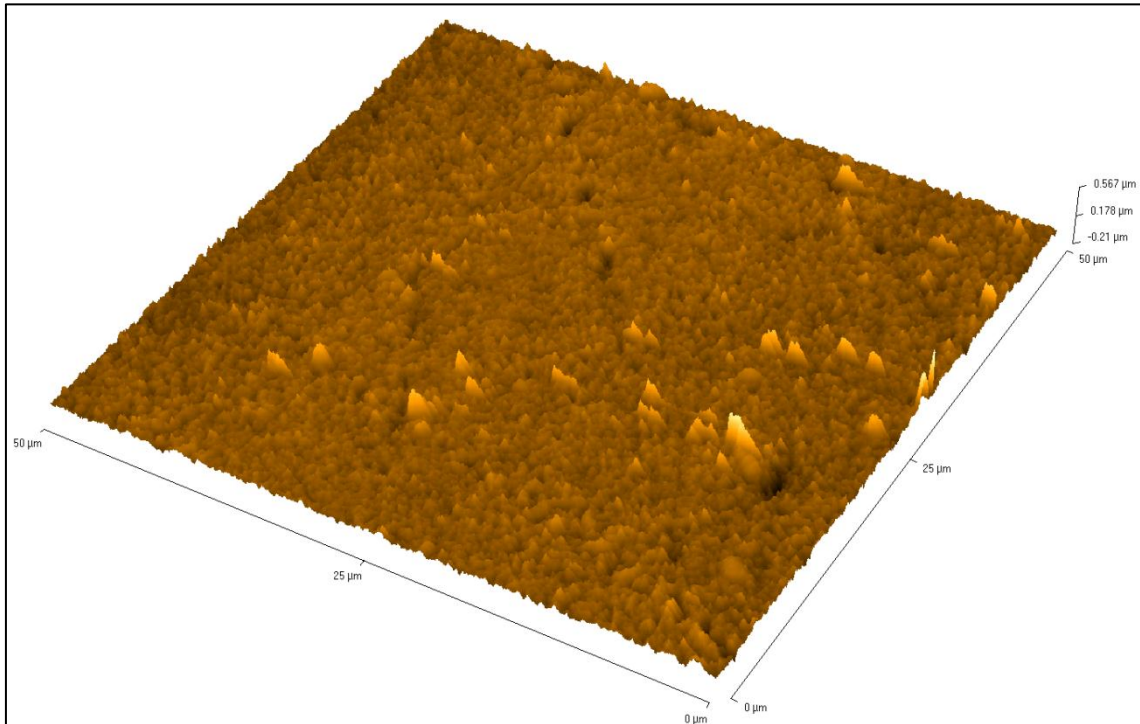


Figura 33. Perfil tridimensional da amostra de alumínio AA6101 utilizado nos ensaios.

A figura 33 apresenta uma superfície contendo alguns defeitos como picos e alguns buracos. Filmes finos depositados via PVD estão sempre sujeitos a defeitos superficiais, que podem ser ocasionados devido a defeitos presentes na superfície antes da deposição do filme ou durante o próprio processo de deposição do filme.

Os parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes por feixe de íons podem ocasionar elevada rugosidade superficial. Uma possível explicação para estes defeitos é a interação do feixe de íons altamente energético com o substrato de alumínio com baixa dureza superficial. Durante a colisão dos íons enérgicos do material do revestimento, defeitos tipo buracos e picos podem ser formados.

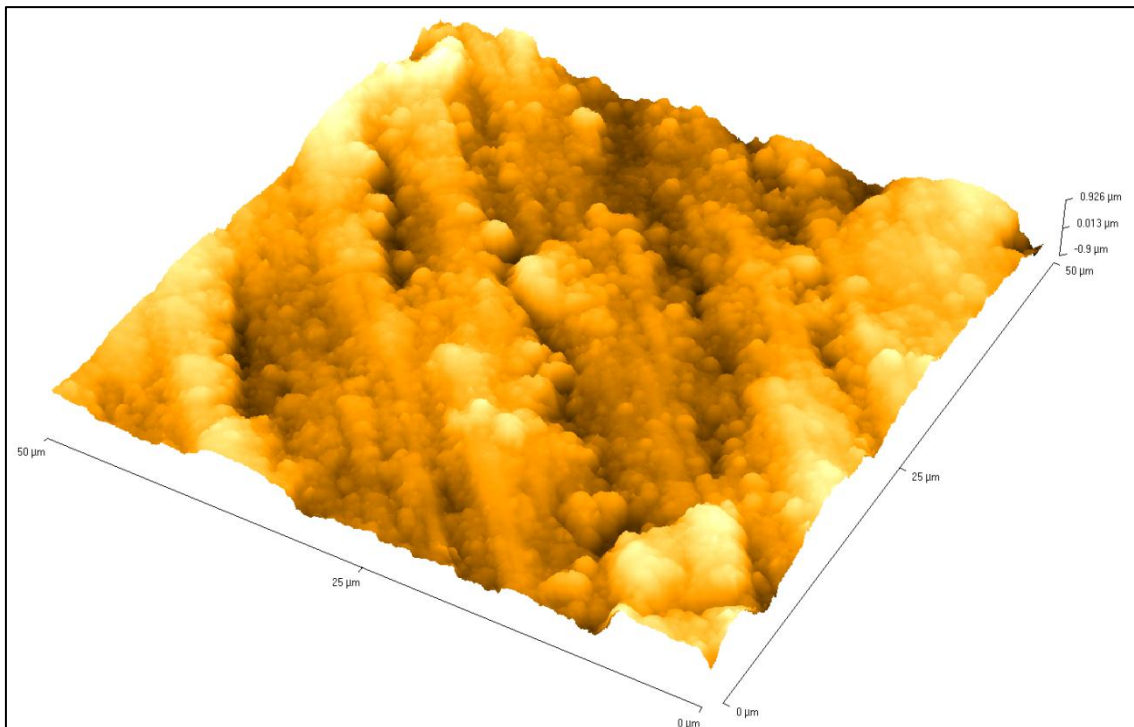


Figura 34. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6101 revestido com TiN depositado a 100°C.

Analisando o aspecto topográfico da amostra AA6101 revestida com nitreto de titânio a 100°C (figura 34), nota-se uma rugosidade excessiva com aspecto de sulcos/arado.

Segundo Panjan et al. [72, 73], superfícies revestidas sempre apresentam defeitos como sulcos, poros e vazios, que se formam durante o processo de deposição. Seus tamanhos, formas e quantidade dependem das condições de deposição. Estes defeitos no revestimento podem ser induzidos ou potencializados pelos parâmetros utilizados no processo de deposição, assim como na preparação das amostras para deposição, polimento/limpeza.

Devido à preparação das amostras referentes às figuras 33 e 34 terem sido similares, a maior rugosidade para o alumínio AA6101 está relacionado possivelmente à interação entre os íons com elevada energia provenientes do processo de deposição e a superfície do material, tendo em vista que o alumínio AA6351 possui uma dureza 58% maior que o AA 6101 nas condições em que foram testadas.

A rugosidade na superfície pode incrementar a adesão entre revestimento e substrato, pois estes defeitos superficiais servem como sítios de ancoramento. Porém, rugosidade excessiva tende a dificultar a obtenção de um filme contínuo devido à

dificuldade de cobertura e à fácil incorporação de vazios internos na estrutura do filme fino depositado.

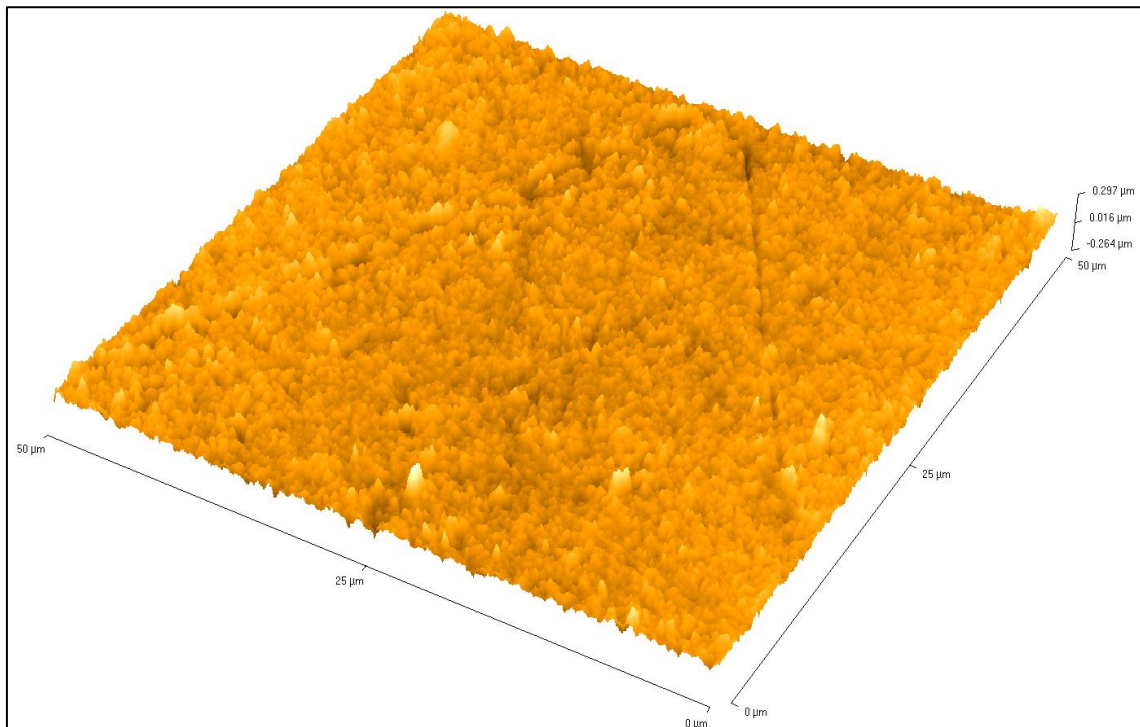


Figura 35. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6351.

A figura 35 dispõe a amostra de alumínio AA6351 sem revestimento. Sobre esta superfície foi posteriormente avaliado a resistência ao desgaste microabrasivo.

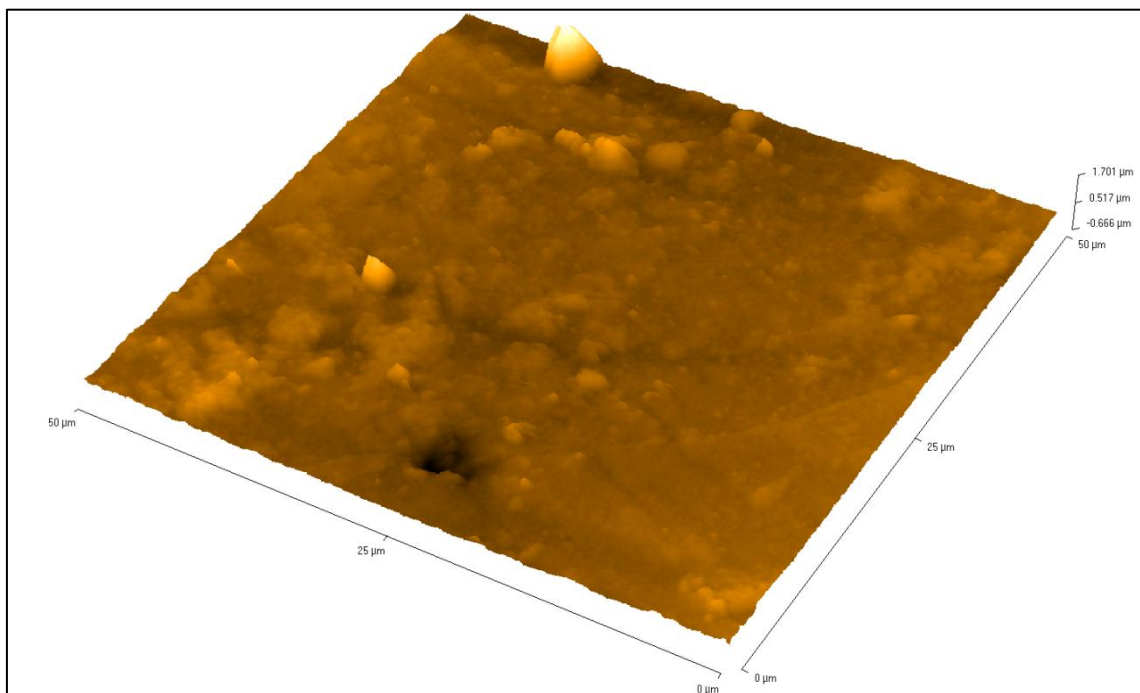


Figura 36. Perfil tridimensional da superfície de alumínio AA6351 revestido com TiN depositado a 100°C.

Através da análise do alumínio AA6351 revestido com nitreto de titânio a 100°C, figura 36, é verificado um filme praticamente contínuo com aspecto liso. Alguns defeitos podem ser notados neste filme, como alguns picos (protuberâncias) e um vazio. Defeitos tipo protuberâncias podem ser ocasionados por partículas estranhas que podem ter contaminado o substrato durante a deposição do revestimento [71]. Em um ensaio de desgaste estas protuberâncias podem ser facilmente arrancadas incrementando o potencial de desgaste da lama abrasiva devida à sua dureza elevada.

Após a obtenção das imagens tridimensionais que revelaram a topografia da superfície foi realizada a medição da rugosidade R_a nestas áreas. Os resultados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados de rugosidade obtidos via AFM.

Rugosidade R_a (μm)		
Temperatura de Deposição do TiN	Alumínio 6351	Alumínio 6101
100°C	0,0742	0,2164
Sem Revestimento	0,0254	0,024

Através das análises dos resultados de rugosidade obtidos via AFM ficou evidenciado que os revestimentos depositados na liga de alumínio AA6351 possuem uma rugosidade bem inferior à rugosidade dos revestimentos depositados na liga AA6101.

Em geral, neste trabalho, as amostras revestidas possuem uma rugosidade superior à superfície sem revestimento. Um incremento na rugosidade pode ser causado por diversos fatores, entre eles:

- Preparação da amostra/rugosidade do substrato;
- Limpeza ineficiente da superfície;
- Parâmetros de deposição.

Segundo Ashrafizadeh [74] e trabalhos publicados por outros autores [72,73], o substrato deve ser polido e desengordurado adequadamente antes da deposição para obtenção de uma superfície com baixa rugosidade.

As amostras foram limpas após a preparação (lixamento e polimento) em ultrassom durante 10 minutos em solução de álcool 90% em volume. Tendo em vista que as

condições utilizadas nas preparações das amostras foram as mesmas, para o AA6101 e AA6351, uma possível explicação para o aumento de rugosidade nos filmes é que o processo de deposição tenha causado um incremento na rugosidade. Conforme relatado anteriormente na revisão bibliográfica, revestimentos de elevada dureza nunca estão isentos de defeitos, e estes defeitos podem ter sido ocasionados pelos parâmetros de deposição (e interação dos íons com o substrato) ou mesmo por sujeira dentro da câmara de deposição.

4.4 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

As amostras foram seccionadas transversalmente e embutidas para a preparação metalográfica. A amostra foi atacada com auxílio do reagente 10m [60] por 5 – 10 segundos visando revelar a microestrutura.

As figuras 37 – 40 apresentam os resultados das análises obtidas por microscopia electrónica de varredura.

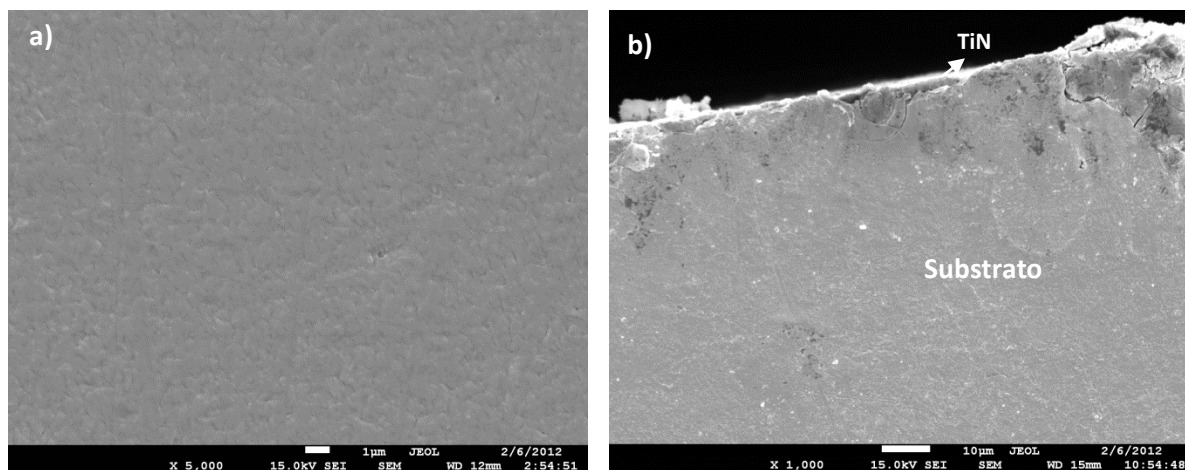


Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). a) Amostra de Alumínio AA6101 sem revestimento, 5000x; b) Amostra de Alumínio AA6101 com revestimento de TiN (Temperatura de deposição: 100°C), 1000x.

Analisando a figura 37 b), se observa que o revestimento de nitreto de titânio (TiN) é pouco contínuo e quebradiço, com aproximadamente 3 µm de espessura. Este aspecto quebradiço pode ser devido à grande diferença de dureza entre o substrato e o revestimento, onde, no momento do corte da secção transversal pode ter deformado o substrato ocasionando a quebra do filme. Mesmo com ataque provocado pelo reagente 10m, não se nota partículas precipitadas dispersas na matriz de alumínio. Uma análise de

composição química pontual foi realizada com auxílio de uma sonda EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia).

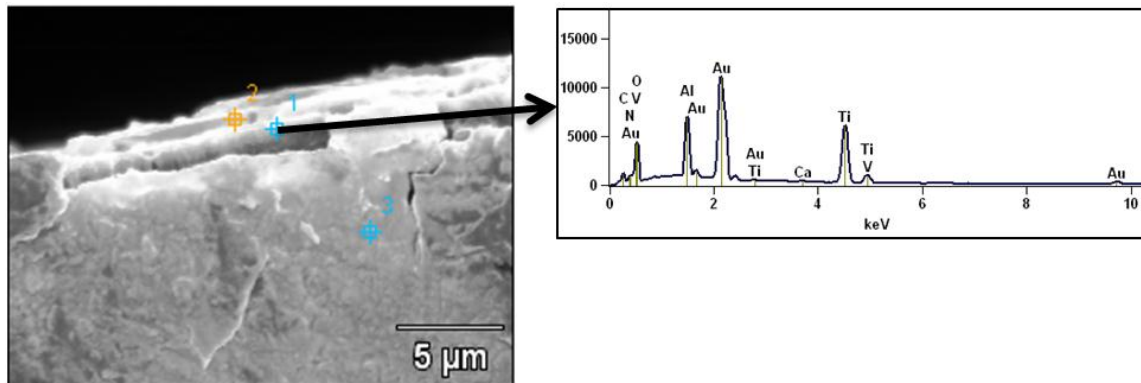


Figura 38. Alumínio AA6101 revestido com nitreto de titânio (TiN); à direita um espectro pontual obtido via EDS.

No espectro obtido por EDS presente na figura 38, a presença de titânio e nitrogênio em conjunto com os resultados obtidos no ensaio de DRX sugere que esta região seja constituída por TiN. O pico referente ao ouro (Au) está presente devido ao revestimento depositado nas amostras que tem como objetivo conduzir corrente elétrica, condição necessária para realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

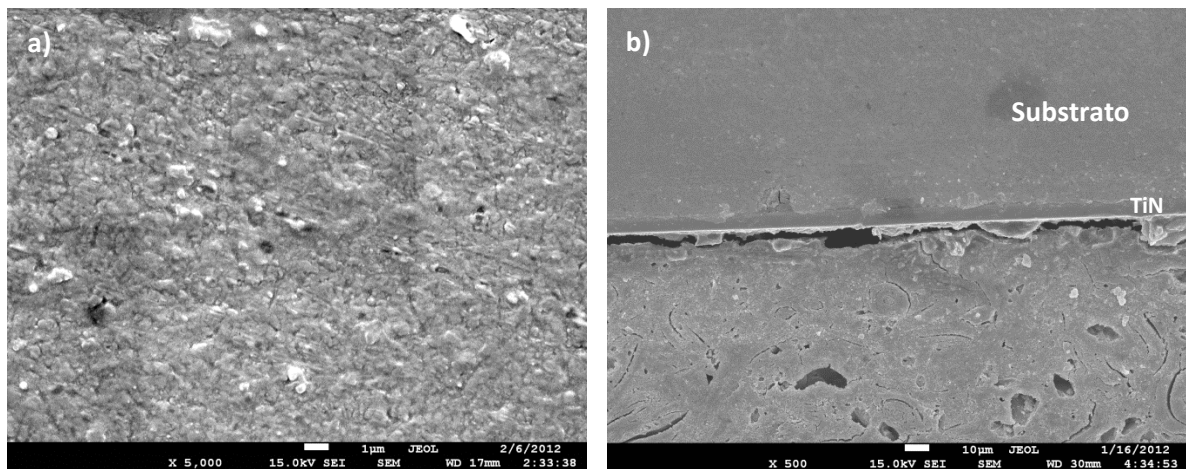


Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). a) Amostra de Alumínio AA6351 sem revestimento, 5000x; b) Amostra de Alumínio AA6351 com revestimento de TiN (Temperatura de deposição: 100°C), 500x.

Ao se analisar a figura 39 a) nota-se a presença de precipitados na matriz de alumínio AA6351. Pela composição da liga, as partículas precipitadas na matriz de alumínio são possivelmente de Mg_2Si comuns nestas ligas da série 6000 e estes podem ser uniformemente precipitados na matriz de alumínio por tratamentos térmicos de solubilização seguido de precipitação por envelhecimento. A liga AA6351 utilizada nos estudos não foi tratada termicamente, sendo que esta foi apenas trefilada a frio. Precipitados em Mg_2Si tem como principal característica o endurecimento do material

devido à alta dureza do mesmo. A quantidade de Mg_2Si é proporcional à quantidade de silício na liga, devido a baixa solubilidade desse composto intermetálico na presença de excesso de magnésio. No filme depositado não há evidência da presença de trincas e vazios na interface substrato/revestimento e, especificamente no filme fino.

Segundo o modelo proposto por Thornton [29], o filme de nitreto de titânio desenvolvido para as condições de deposição utilizadas ($T/T_m=0,034$) considerando a temperatura de fusão do TiN como $2930^\circ C$ e a temperatura do substrato no momento da deposição em $100^\circ C$. Para esta razão T/T_m , o filme cresce em forma de grãos colunares finos com certa porosidade nos contornos de grãos (ver figura 5).

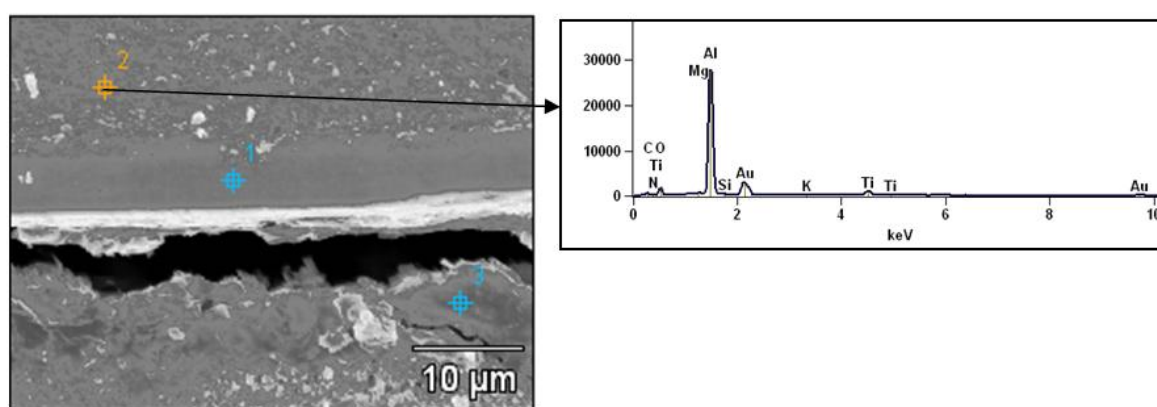


Figura 40. Alumínio AA6351 revestido com nitreto de titânio (TiN); à direita um espectro pontual obtido via EDS.

Através do espectro obtido via EDS, à direita da figura 40, observa-se um pico proeminente pertencente ao Mg/Al, outros elementos foram encontrados nesta análise química, Ti, Si, N porém com baixa intensidade. Ao se analisar a composição química via EDS das partículas dispersas na microestrutura do alumínio AA6351, não é possível afirmar que estes precipitados sejam Mg_2Si , pois através deste ensaio se detecta apenas os elementos presentes e não os compostos formados.

4.5 – ENSAIO DE DESGASTE MICRO-ABRASIVO

O ensaio de desgaste micro-abrasivo tem como principal finalidade avaliar a alteração da resistência ao desgaste abrasivo das ligas estudadas em função da deposição de TiN a diferentes temperaturas.

O coeficiente de desgaste abrasivo, k , que é o principal resultado deste ensaio é de extrema importância para comparar as resistências quanto ao desgaste abrasivo dos materiais. Neste ensaio há muitas variáveis o que torna a comparação entre resultados um trabalho bastante difícil, pois se há a alteração do abrasivo utilizado, os resultados podem ser completamente diferentes.

Para que as equações presentes no procedimento experimental possam ser utilizadas para os cálculos das propriedades tribológicas do material, coeficiente de desgaste abrasivo, k , o perfil da cratera formada durante o ensaio deve ser esférico. Este perfil da cratera de desgaste foi obtida com auxílio da interferometria ótica e os resultados para uma das condições ensaiadas está disposto nas figuras 41 a 43.

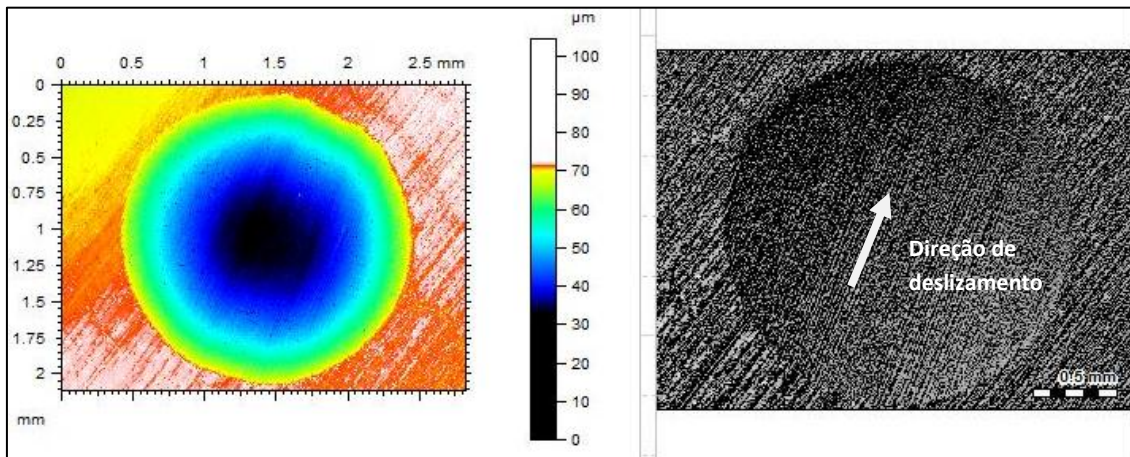


Figura 41. Vista superior da cratera formada no ensaio de desgaste microabrasivo. À esquerda temos uma fotografia com escala de cores. À direita pode ser visualizada a direção de deslizamento.

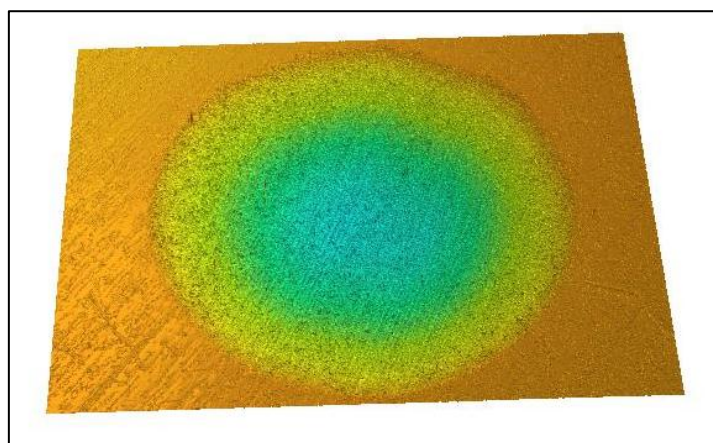


Figura 42. Vista tridimensional da cratera formada no ensaio de desgaste microabrasivo.

O perfil da cratera gerada durante o ensaio de desgaste microabrasivo pode ser visualizado através de um corte na secção transversal, figura 43. Devido a este perfil esférico, comprovado por

esta figura, os resultados obtidos através das equações presentes no procedimento experimental podem ser utilizados como resultados de desgaste.

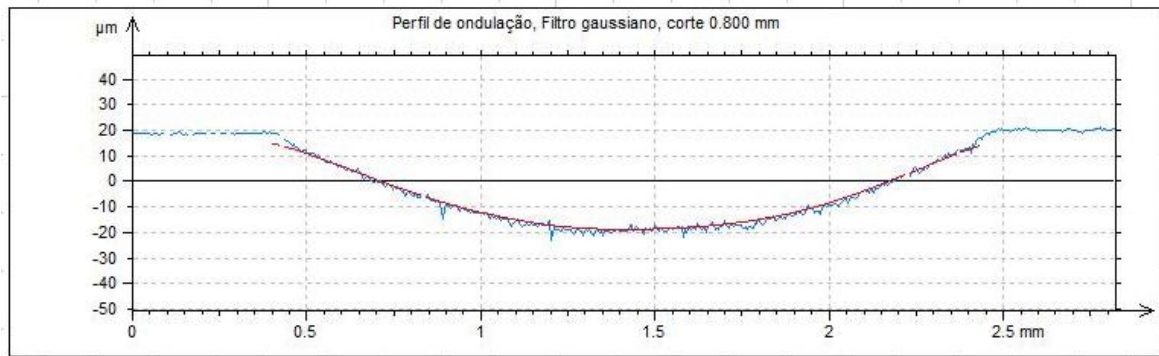


Figura 43. Perfil da cratera.

Com auxílio da equação 14, foi calculado o volume de desgaste médio para as condições estudadas. Para as amostras de alumínio AA6101 e AA6351 sem revestimento não foi possível obter este valor para o tempo de 26 minutos pois a calota formada ficou maior que o limite máximo da luneta graduada. Os resultados do volume de desgaste das amostras estão dispostos na figura 44.

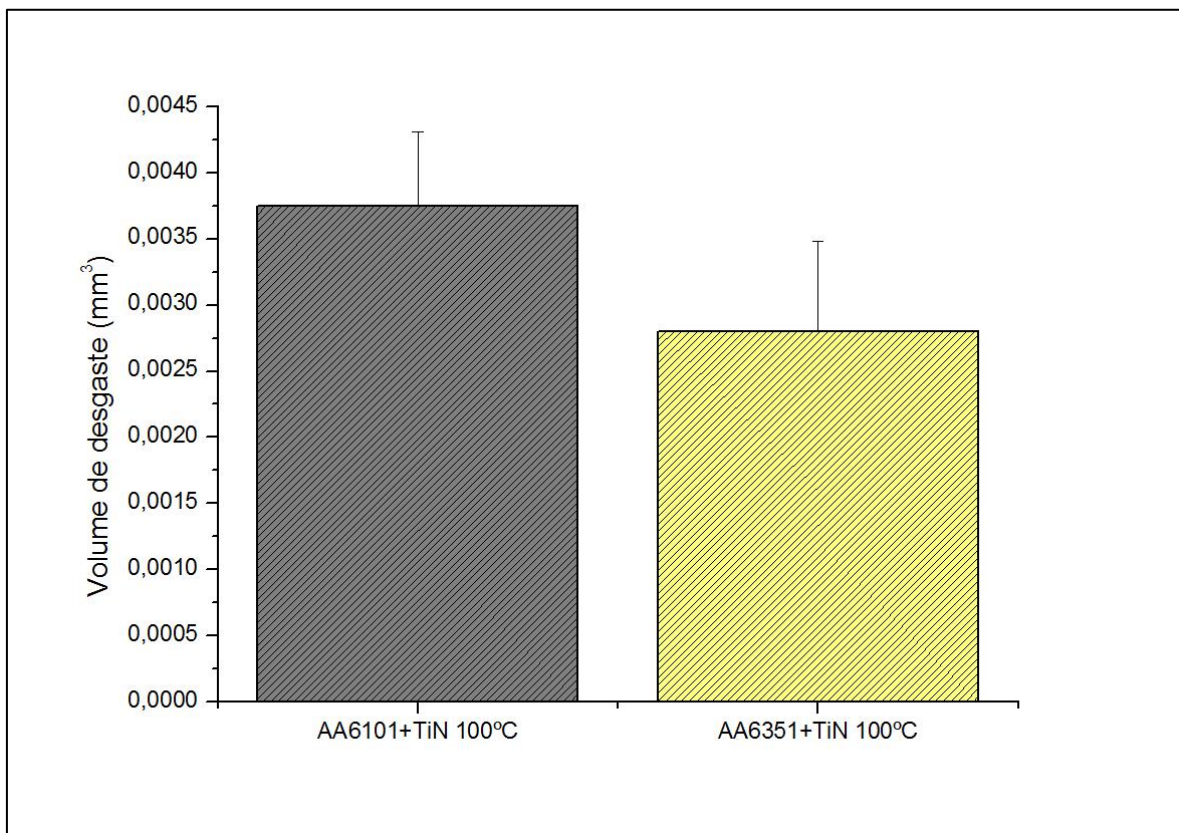


Figura 44. Volume de material desgastado para o alumínio AA6101 e AA6351 com revestimento de TiN. Tempo total de ensaio: 26 minutos.

Na média, as amostras de alumínio AA6101 revestidas com TiN se desgastaram mais que as amostras AA6351 com nitreto de titânio. Este melhor resultado pode ser explicado pelo revestimento mais uniforme e contínuo, para o alumínio AA6351 além da maior dureza do substrato ocasionada pela distinta composição química e tratamentos térmicos para precipitação de partículas intermetálicas, como Mg_2Si .

O coeficiente de desgaste foi calculado com base nos dados coletados nas análises e os resultados são extraídos de curvas similares à presente na figura 45.

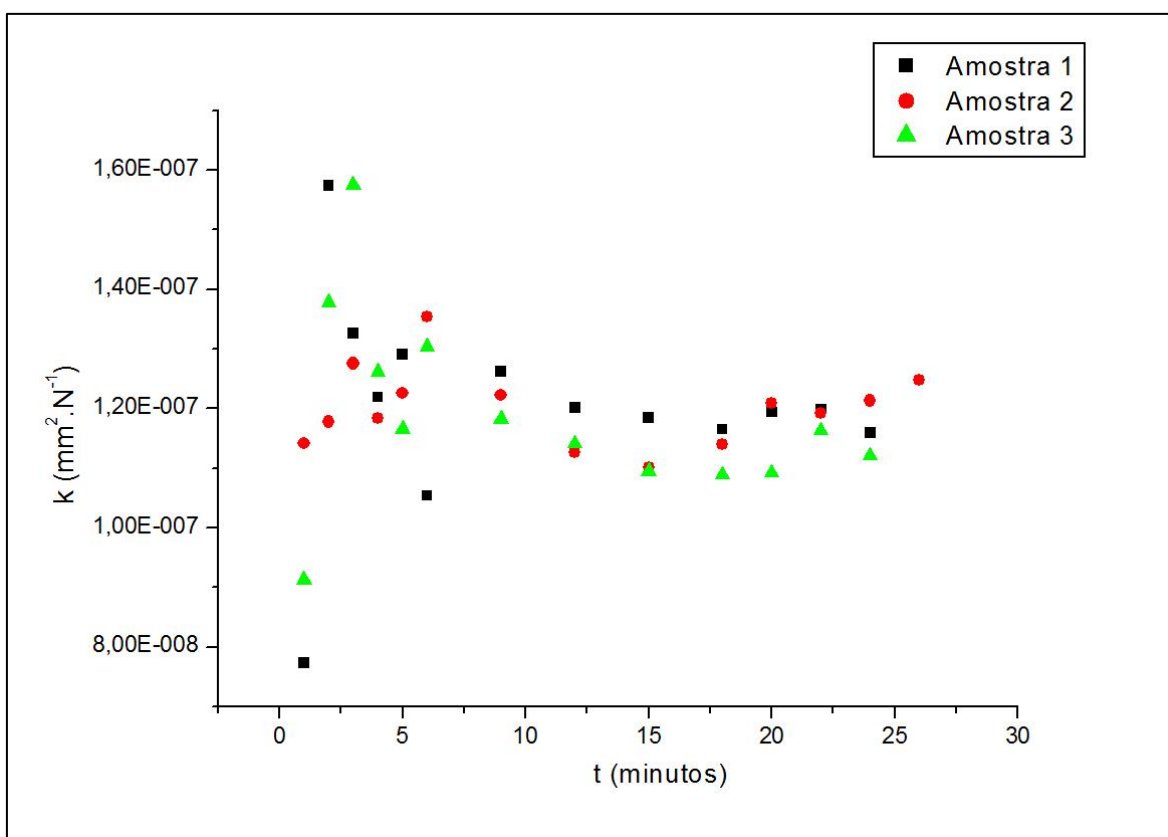


Figura 45. Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio. AA6101, temperatura de deposição do TiN: 100°C.

A figura 46 dispõe todas as condições ensaiadas no mesmo gráfico visando facilitar a comparação entre os vários coeficientes de desgaste, k , avaliados.

Devido à instabilidade do ensaio nota-se um acentuado desvio padrão. Esta dispersão nos resultados pode ter sido originada por erros associados à obtenção dos resultados necessário para levantar a curva de desgaste, em específico o diâmetro da cratera formada. Por ser um processo manual, erros podem estar inseridos nos resultados,

porém vale ressaltar que a tendência se mantém, a curva tende para um regime permanente, onde se atinge um valor praticamente constante de k com o aumento do tempo.

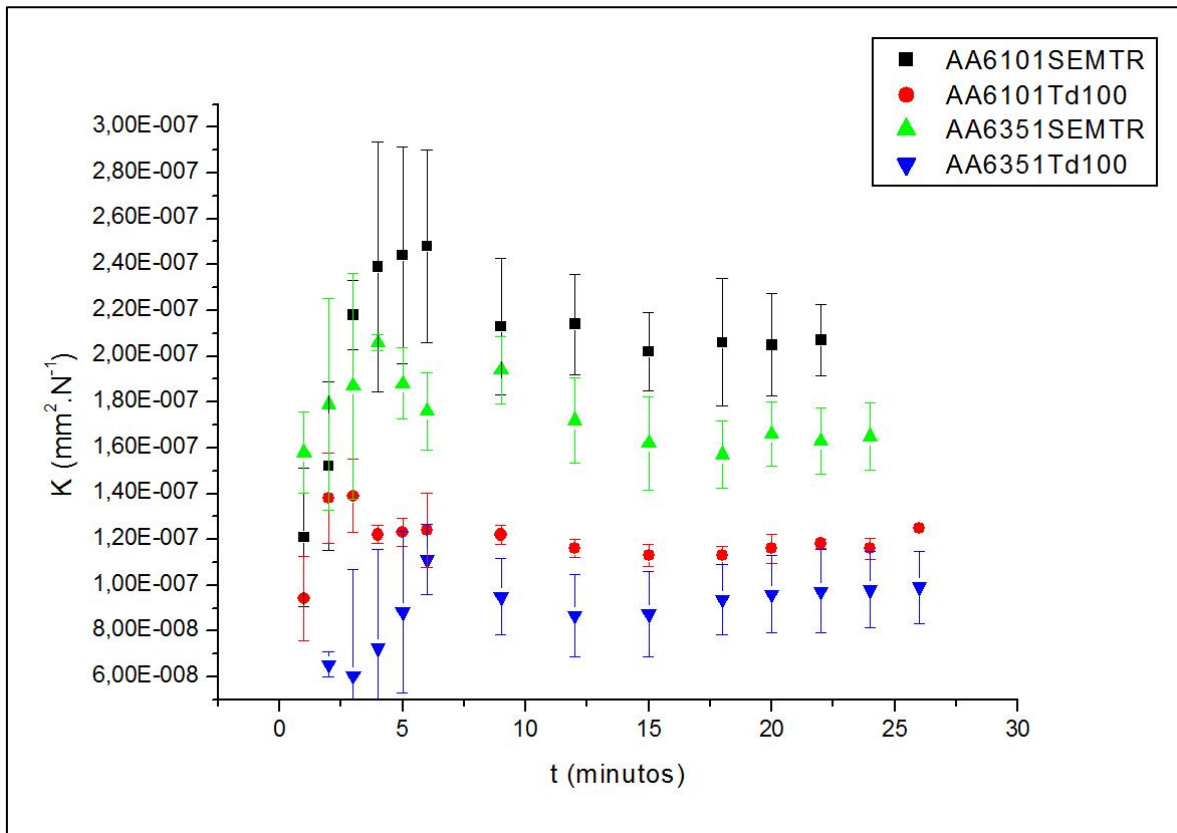


Figura 46. Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio para as várias condições avaliadas neste trabalho.

Para um tempo de ensaio de 26 minutos a distância total de deslizamento, L , foi de 95,23 metros.

Os resultados do coeficiente de desgaste podem também ser expressos em forma de gráfico de barras, figura 47, para facilitar comparação entre os diferentes valores de coeficiente de desgaste encontrado nos ensaios.

Ao se analisar as figuras 46 e 47 nota-se que a composição de alumínio AA6351 apresentou, na média, um menor coeficiente de desgaste por micro abrasão, ao se comparar o material sem revestimento assim como para as amostras revestidas com nitreto de titânio (TiN). O fato do alumínio AA6351 apresentar uma maior resistência ao desgaste é devido, principalmente à sua maior dureza, quando comparado com o alumínio AA6101, cerca de 58% maior. Esta maior dureza, conforme já explicado, tem relação com a diferente composição química, onde a liga AA6351 possui um maior percentual de silício (Si),

requisito necessário para uma maior formação de precipitados intermetálicos (Mg_2Si), partículas estas responsáveis pela elevação da resistência mecânica das ligas da série 6000.

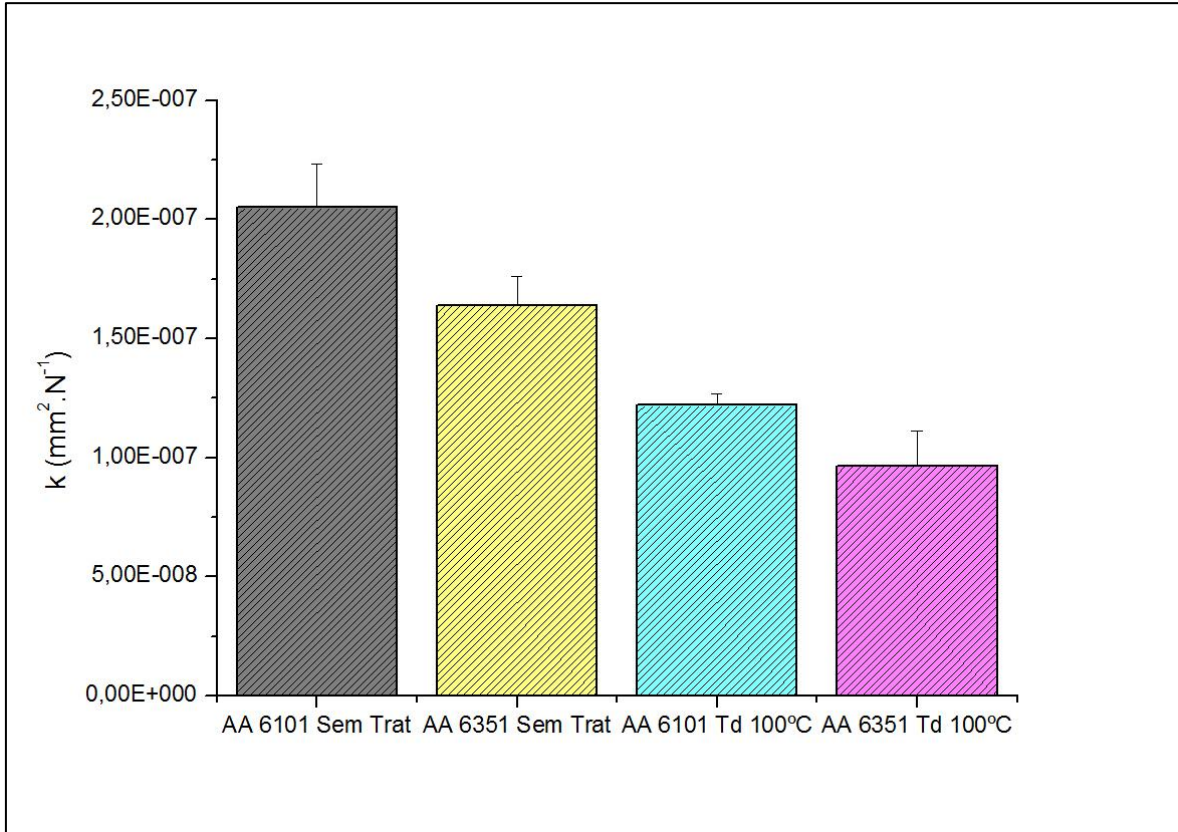


Figura 47. Coeficiente de Desgaste Abrasivo em função da condição de deposição do TiN e liga de alumínio utilizada.

Devido às condições similares de deposição do nitrato de titânio (TiN) espera-se um comportamento também similar frente ao desgaste, já que o ensaio de desgaste em peças revestidas ocorre em sua totalidade sobre o filme. Porém, durante a deposição do revestimento de nitrato de titânio no alumínio AA6101 houve a incorporação de defeitos no revestimento, principalmente do tipo sulco. Estes defeitos podem ter sido ocasionados por diversos fatores, conforme discutido em 4.3. Somando estes defeitos com o fato de o substrato ser mais macio, fator este que potencializa a quebra do revestimento, figura 48, as amostras de AA6101 apresentaram uma resistência ao desgaste abrasivo inferior à obtida pelo AA6351 nas mesmas condições de deposição e ensaio.

Ao se comparar o mesmo material com e sem revestimento fica evidenciado uma melhoria na resistência ao desgaste microabrasivo nas amostras revestidas com nitrato de titânio. Esta melhoria foi de aproximadamente 40% ao se comparar amostras sem e com

revestimento de TiN e se deve exclusivamente às propriedades do filme fino depositado, principalmente a sua elevada dureza e à sua elevada inércia química, reduzindo a possibilidade de interação química entre a peça e as partículas responsáveis pelo desgaste do material.

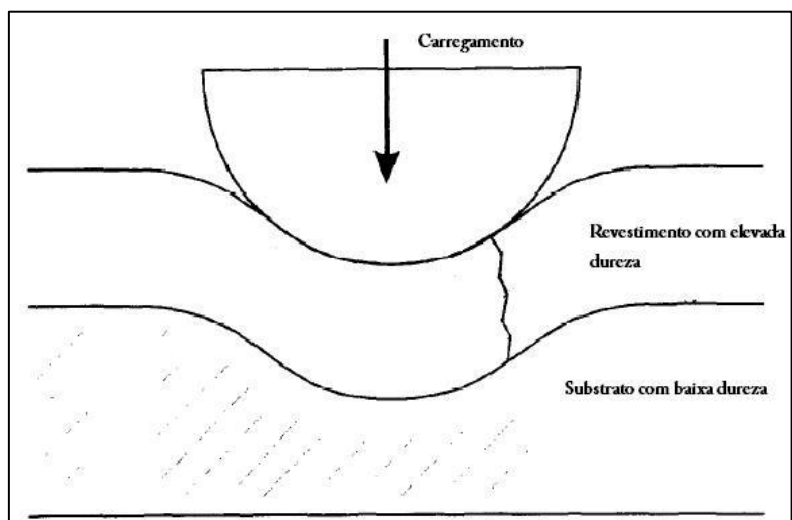


Figura 48. Comportamento de um material (substrato com baixa dureza e revestimento com elevada dureza) quando sujeito a um carregamento.

5 – CONCLUSÕES

Para o desenvolvimento deste trabalho foi necessária a participação de diversas universidades brasileiras e as conclusões obtidas durante os ensaios realizados encontram-se dispostas abaixo.

Entre as ligas de alumínio, a que possui a maior resistência ao desgaste micro-abrasivo foi a liga AA6351, devido principalmente à sua maior dureza em relação à liga AA6101. Esta maior dureza da liga de alumínio AA6351 pode ser explicada pela diferença na composição química (maiores teores de Si, Mn, Zn e a presença de titânio), tendo em vista que maiores quantidades de silício indicam maiores quantidades de precipitados intermetálicos Mg_2Si que podem ser formados, responsáveis pela dureza dessas ligas de alumínio da série 6000. Estas partículas intermetálicas são precipitadas durante os tratamentos térmicos aos quais estas ligas foram submetidas (T4 para a liga AA6101 e TF para a liga AA6351) com a finalidade de aumentar a resistência mecânica e conseqüentemente aumentar a dureza. A diferença de dureza reflete diretamente na aplicação desses materiais, enquanto a liga AA6101 é utilizada principalmente devido à sua alta condutividade elétrica, a liga AA6351 é utilizada também para fins estruturais, mancais por exemplo.

O filme fino de TiN depositado no alumínio AA6101 apresentou uma superfície com alta rugosidade quando comparado ao substrato sem deposição e com as amostras de alumínio AA6351 com e sem revestimento. Mesmo com um filme fino mais rugoso, com defeitos e com uma espessura menor (aproximadamente 3 μm), a resistência ao desgaste abrasivo aumentou acentuadamente (em torno de 40%) quando são comparados resultados de desgaste micro-abrasivo das amostras com e sem revestimento de TiN. Ao comparar a melhoria em valores absolutos das ligas com e sem revestimento, a liga de alumínio AA6101 teve uma melhoria mais acentuada quando comparada à liga AA6351. Tendo em vista que defeitos foram incorporados ao filme depositado, a busca por parâmetros de deposição que minimizem estes defeitos podem incrementar ainda mais a resistência ao desgaste microabrasivo para a liga AA6101.

Para o revestimento de TiN depositado sobre a liga de alumínio AA6351 em que se utilizou 100°C de aquecimento no substrato houve a formação de um filme contínuo com uma espessura média de 5 μm . O coeficiente de desgaste encontrado para essa condição foi

o mais baixo entre as condições testadas, $9,8 \times 10^{-8} \pm 5 \text{ mm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$. Tendo em vista que as condições de deposição de TiN utilizadas em ambos os substratos foram as mesmas, se esperava um coeficiente de desgaste similar, visto que praticamente todo o ensaio de desgaste ocorre no filme. Porém, outros fatores influenciam na resistência ao desgaste do revestimento, como a dureza do substrato (alumínio AA6351 tem uma dureza 58% maior que a liga de alumínio AA6101) e defeitos incorporados no filme que podem reduzir a aderência entre filme e substrato além de aumentar a rugosidade (R_a). Maiores rugosidades tendem a gerar um maior arrancamento de partículas dos filmes durante o ensaio de desgaste micro-abrasivo incrementando o potencial abrasivo da solução utilizada.

Ao se comparar o coeficiente de desgaste das amostras de alumínio sem revestimento uma maior resistência ao desgaste micro-abrasivo é obtido para a amostra de alumínio AA6351 devido à fatores microestruturais, um maior teor de silício na liga proporciona possivelmente uma maior formação de precipitados de Mg_2Si , constituinte intermetálico que aumenta a dureza e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste desta liga.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a liga de alumínio AA 6351 depositar sucessivas camadas de revestimento (com diferentes materiais) buscando a obtenção de um menor gradiente de dureza.

Avaliar a influência das partículas abrasivas utilizadas no ensaio de desgaste microabrasivo (distribuição de tamanho de partícula x dureza x concentração em massa) para comprovação do abrasivo mais indicado para ensaio de cada classe de material.

Realizar diferentes tratamentos térmicos na liga AA6351 avaliando a variação microestrutural (dispersão de partículas de Mg_2Si) e relacionando esta com a resistência ao desgaste microabrasivo.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tichy, J. A., Meyer, D. M.. Review of solid mechanics in tribology. *International Journal of Solids and Structures* 37 (2000) 391-400.
- [2] Eyre, T.S. Wear characteristics of metals. *Tribology international*, 10 (1976), 203 – 212.
- [3] Gracio, J.J., Barlat, F., Rauch, E.F., Jones, P.T., Neto, V.F., Lopes, A.B. Artificial aging and shear deformation behavior of 6022 aluminium alloy. *International Journal of Plasticity*, 20 (2004), 427 – 445.
- [4] Oskouei, R.H., Ibrahim, R.N., The effect of a heat treatment on improving the fatigue properties of aluminium alloy 7075-T6 coated with TiN by PVD. *Procedia Engineering*, 10 (2011) 1936 – 1942.
- [5] Callister, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC, 5ª edição, 2002.
- [6] W. Witt, *Z. Naturforsch. A*, 1967, **22A**, 92.
- [7] Martins, M.M.M. Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082. Dissertação Universidade de Aveiro, 2008.
- [8] Lugscheider, E., Kramer, G., Barimani, C., Zimmermann, H., PVD coatings on aluminium substrates. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 497 – 502.
- [9] Sheppard, T. *Extrusion of Aluminum Alloys*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999, 19 – 83.
- [10] ASM Handbook Volume 20: *Materials Selection and Design*, 1997.
- [11] Siddiqui, R.A., Abdullah, H.A., Al-Belushi, K.R. Influence of aging parameters on the mechanical properties of 6063 aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 102 (2000), 234 – 240.
- [12] Totten, George, Mackenzie, Scott, *Handbook of Aluminum*, Volume 1, USA. 2003.
- [13] Ezuber, H., El-Houd, A., El-Shawesh, F., A study on the corrosion behavior of aluminium alloys in seawater. *Materials and Design*, 2008, 801 – 805.

- [14] Santos, R. G. Transformações de fases em materiais metálicos. Editora Unicamp, 2006.
- [15] Edwards, G.A., Stiller, K., Dunlop, G.L., Couper, M.J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. *Acta mater.* Vol. 46, No 11, 1998, 3893 – 3904.
- [16] Dutta, I. and Allen, S.M., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1991, 10, 323.
- [17] Miao, W.F., Laughlin, D.E. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022. *Scripta Materialia*, Vol. 40, No 7, 1999, 873 – 878.
- [18] Burger, G.B., Gupta, A.K., Jeffrey, P.W., Lloyd, D.J. *Mater. Charact.* 35, 23, 1995.
- [19] KORNGIEBEL, E. et alli - "On the Kinetics of the Decomposition of Al-Mg-Si Alloys", *Physica Status Solidi A*, v.30, 1975, p.K-125.
- [20] LENDVAI, J. et alli - "The Effect of the Temperature of Solution Treatment and Quenching on the Zone Formation Process in Al-Mg-Si Alloys", *Materials Science and Engineering* , v.16, 1974, p.85-89.,
- [21] THOMAS, G. - "The Ageing Characteristics of Aluminum Alloys - Electron Transmission Studies of Al-Mg-Si Alloys", *Journal of the Institute of Metals*, v.90, 1961, October, part 2, p.57-63.,
- [22] KOVÁCS, J. et alli - "The Effect of Preaging at Room Temperature on the Ageing Process of Al-Mg-Si Alloys", *Aluminium*, v.50, 1974, nº 9, p.578-581.
- [23] VAN HORN, K.R. - "Aluminum, v.1, ASM, 1 st printing, Metals Park, Ohio, 1967, p.324-327.
- [24] CORDIER, H. & GRUHL, W. - "Beitrag zur Frage der Entmischung bei Al-Mg-Si Legierungen aufgrund Elektronenmikroskopischer Beobachtungen", *Zeitschrift für Metallkunde*, v.56, 1965, nº 10, p.669-674.
- [25] Viana, C.S.C. Apostila Seleção dos Materiais: Alumínio e suas ligas. Universidade Federal Fluminense, 2009.

- [26] Holmberg, K., Ronkainen, H., Matthews, A.. Review: Tribology of thin coatings. *Ceramics Internacional* 26 (2000) 787-795.
- [27] Ollendorf, H., Schneider, D., Schwarz, Th., Mucha, A. Non-destructive evaluation of TiN films with interface defects by surface acoustic waves. *Surface and Coatings Technology*. 74-75 (1995), 246 – 252.
- [28] Maissel e Glang, ed. *Handbook of thin film technology*, 1970.
- [29] Thornton, J.A., *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 666, 1974 apud Guerreiro, S.S. Estudo da caracterização de filmes finos de nitreto de titânio obtidos por evaporação a arco catódico e deposição a vácuo, São Paulo, 1994.
- [30] Tjong, S.C. e Chen, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering*, v. 45, p. 1-88, 2004.
- [31] Steyer, Ph.; et al. Influence of nanostructuring of PVD hard TiN-based films on durability of coated steel. *Surface Coatings & Technology*. V. 202, p. 2268-2277, 2008.
- [32] Kataria, S., Kumar, N., Dash, S., Ramaseshan, R., Tyagi, A.K. Evolution of deformation and friction during multimode scratch test on TiN coated D9 steel. *Surface & Coatings Technology*, 205 (2010), 922 – 927.
- [33] Lee, Y.-Z., Jeong, K.-H. Wear-life diagram of TiN-coated steels. *Wear*, 217 (1998), 175 – 181.
- [34] Strapasson, G. Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN. *Dissertação UCS*. 2010.
- [35] Pan, W.-L., Yu, G.-P., Huang, J.-H. Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel. *Surface and Coatings Technology*. 110 (1998), 111 – 119.
- [36] Zhou, Q.G., Bai, X.D., Xue, X.Y., Ling, Y.H., Chen, X.W., Xu, J., Wang. D.R. Calorimetric properties of TiN coating implanted by aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*. 391 (2005), 141 – 145.
- [37] Guu, Y.Y., Lin, J.F., Ai, C.-F. The tribological characteristics of titanium nitride coatings Part I. Coatings thickness effects. *Wear* 194 (1996), 12 – 21.

- [38] Guu, Y.Y., Lin, J.F. The tribological characteristics of titanium nitride coatings Part II. Comparisons of two deposition processes. *Wear* 194 (1996), 22 – 29.
- [39] Guu, Y.Y., Lin, J.F. Comparison of the tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride coatings films. *Surface and Coatings Technology* 85 (1996), 146 – 155.
- [40] Kuzel, R., Cerny, R., Valdova, V., Blomberg, M., Merisalo, M. *Thin Solid Films* 247 (1994) 64.
- [41] Combadiere, L., Machet, J. *Surface & Coating Technology*. 88 (1996) 17.
- [42] Hutchings, I.M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Metallurgy & Materials Science Series, 1992.
- [43] Harris, S.G., Doyle, E.D, Vlasveld, A.C., Audy J, Long J.M., Quick, D. Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings. *Wear* 254 (2003) 185 – 194.
- [44] Hutchings, I.M. *Tribology friction and wear of engineering material*. Edward Arnold, London. England (1996).
- [45] Rickerby, D.S., Matthews, A. *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. Led. Blackie. Glasgow and London. (1991).
- [46] Wolfe, D.E., Singh, J. Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 124 (2000), 142 – 153.
- [47] Moll, E., Buhl, R., Pulker, H.K., Bergmann, E. Active reactive ion plating (ARIP). *Surface Coatings Technology*. 39/40. 475-486, 1989.
- [48] Lopes, K.C., Matsuoka, M., Sucasaire, W., Mittani, J.C., Perego, C.C., Tromba, A.C., de Moraes, O.B., Meira, A.O.R. Montagem e caracterização do sistema de deposição assistida por feixe de íons. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n.3, 131 – 134, 2006.

- [49] Skoric, B., Kakas, D., Rakita, M., Bibic, N., Peruskob, D. Structure, hardness and adhesion of thin coatings deposited by PVD, IBAD on nitride steels. *Vacuum* 76 (2004) 169 – 172.
- [50] Smidt, F.A. *International Materials Reviews*. 35 (1990) 61.
- [51] Ohring, M. *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New Jersey, USA, 1992.
- [52] Cuomo, J.J., Rossnagel, S.M.; Kaufman, H.R. *Handbook of ion beam processing technology*, Noyes Publ., New Jersey, USA, 1989.
- [53] Hirvonen, J.K. *Materials Science Report*. 6 (1991), 215.
- [54] Panjan P, et al., Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering. *Vacuum* (2011), doi:10.1016/j.vacuum.2011.07.013.
- [55] Altera, F.A. *Desgaste abrasivo de níquel e de liga binária níquel-cobalto eletrodepositados em substrato de cobre*. Dissertação de mestrado. 2009.
- [56] Holmberg, K. and Matthews, A., *Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science B.V., The Netherlands, 1994, 442 pp.
- [57] Ramalingam, S. and Zheng, L., Film–substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings. *Tribology International*, 1995, 28(3), 145 – 161.
- [58] Holmberg, K., Matthews, A. and Ronkainen, H. *Coatings Tribology – Contact mechanisms and surface design*. *Tribology International*, 1998, Vol 31, 107 – 120.
- [59] Ederhardt, A.W., and Peri, S., Surface cracks in layered Hertzian contact with friction. *Tribology Transactions*, 1994, 38(2), 299 – 304.
- [60] Stachowiak, Gwidon W.; Batchelor, Andrew W. *Engineering Tribology*. Butterworth Heinemann.
- [61] Stolarski, T. A. *Tribology in Machine Design*. Butterworth Heinemann, 1990.

- [62] Gahr, Karl-Heinz Zum. Microstructure and wear of materials tribology series. Vol. 10, Amsterdam: Elsevier, 1987, 560.
- [63] Cozza, R.C., de Mello, J.D.B., Tanaka, D.K., Souza, R.M. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. *Wear* 263 (2007), 111 – 116.
- [64] Bose, K., Wood, R.J.K., Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. *Wear* 258 (2005), 322 – 332.
- [65] Bowen , D.K., Hall, C.R. *Microscopy of Materials*. The Mcmillan Press Ltd., London (1975).
- [66] Percharsky, V.K., Zavalij, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer, 2005.
- [67] Strapasson, G. Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN. Dissertação UCS. 2010.
- [68] Chu, K., Liu, -J.Z., Lu, Y.H, Shen, Y.G. Atomic force microscopy study of growth kinetics: Scaling in TiN-TiB₂ nanocomposite films on Si (100). *Applied Surface Science*, 252 (2006), 8091 – 8095.
- [69] Jalili, N., Laxminarayana, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14 (2004), 907 – 945.
- [70] Cunha, L.A.C.G. Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos. Dissertação de mestrado. Universidade do Minho. (2000).
- [71] ASM Handbook Volume 20: Materials Selection and Design, 1997.
- [72] Panjan, P., Cekada, M., Panjan, M., kek-Merl, D.. Growth defects in PVD hard coatings. *Vacuum* 84 (2010), 209 – 214.
- [73] Cekada, M., Panjan, P., kek-Merl, D., Panjan, M., Kapun, G. SEM study of defects in PVD hard coatings. *Vacuum* 82 (2008), 252 – 256.

[74] Ashrafizadeh, F., Adhesion evaluation of PVD coatings to aluminium substrate. *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000), 186 – 194.