

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE  
MICROABRASIVO DA LIGA Ti-12Cr REVESTIDA POR FILMES  
FINOS DE TiN E CrN**

**TAISE MARIA FRAZÃO DE ANICÉZIO**

**ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**PUBLICAÇÃO: ENM.DM – 228A/2015**

**BRASÍLIA/DF: MARÇO - 2015**

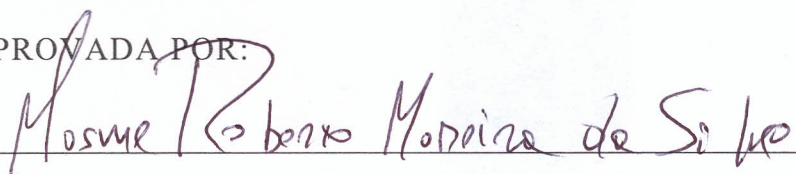
**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE**  
**MICROABRASIVO DA LIGA Ti-12Cr REVESTIDA POR FILMES**  
**FINOS DE TiN E CrN**

**TAISE MARIA FRAZÃO DE ANICÉZIO**


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

APROVADA POR:

  
\_\_\_\_\_


Professor Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD. (ENM/UnB)

(Orientador)

  
\_\_\_\_\_

Professor Daniel Monteiro Rosa, Dr. (ENM/UnB)

(Examinador Interno)

  
\_\_\_\_\_

Professor Emmanuel Pacheco Rocha Lima, Dr. (Gama/UnB)

(Examinador Externo)

**BRASÍLIA/DF, 24 DE MARÇO DE 2015**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

ANICÉZIO, TAISE MARIA FRAZÃO DE

Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN e CrN. (Distrito Federal) 2015.

xviii, 81p., 210x297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2015)

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Liga Ti-12Cr

2. Filme Finos

3. Resistência ao Desgaste

4. Desgaste Microabrasivo

I. ENM/FT/UnB

II. Título (Série)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

ANICÉZIO, T. M. F. (2015). AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DA LIGA Ti-12Cr REVESTIDA POR FILMES FINOS DE TiN E CrN. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM – 228A/2015. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 97p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTORA: Taíse Maria Frazão de Anicézio.

TÍTULO: Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN e CrN

GRAU: Mestre

ANO: 2015

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

---

Taíse Maria Frazão de Anicézio

eng. taisefrazao@gmail.com

Brasília/DF

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela vida, pelos dons recebidos e por todos os ensinamentos adquiridos com as escolhas que fiz.

Ao Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação, apoio, cuidado, conselhos e, principalmente por acreditar no meu potencial.

À Universidade de Brasília, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas e seu coordenador Prof. Dr. Jorge Luíz de Almeida Ferreira.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Vinícius André Rodrigues Henriques do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela produção das amostras e deposição dos filmes.

Aos colegas da UnB Felipe, Maurício, Adriano e Paulo que me ajudaram diretamente em momentos cruciais dessa jornada e a todos os demais que contribuíram de alguma forma para conclusão deste trabalho.

Ao pessoal das oficinas e laboratórios de Engenharia Mecânica (SG-9) pelo auxílio e colaboração que me prestaram em todo momento.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa e o Prof. Emmanuel Pacheco Rocha Lima pela participação e sugestões apresentadas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Mendes Vieira e a Prof.<sup>a</sup> Dra. Alexandra de Oliveira França Ayama da UFMT pelo incentivo a ingressar nesse desafio.

E também às minhas amigas Cláudia, Débora Maria, Jhéssica, Michele e Pamella pela amizade, carinho, apoio e pelos conselhos nos momentos difíceis.

E por fim, mas essencialmente a parte mais importante da minha vida, à minha família, Leonardo, Cícera, Alessandra e Ieda pelo amor, carinho, cuidado e por me apoiar sempre nas minhas escolhas.

Dedico este trabalho a minha mãe, que me  
proporcionou valores e sempre me  
incentivou a estudar.

“Há três métodos para ganhar sabedoria:  
primeiro, por reflexão, que é o mais nobre;  
segundo, por imitação, que é o mais fácil;  
e terceiro, por experiência, que é o mais amargo.”

Confúcio

“Se você acredita que é capaz, você está certo;  
Se você acredita que não é capaz, você também está certo.”

Autor desconhecido

## **RESUMO**

### **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DA LIGA Ti-12Cr REVESTIDA POR FILMES FINOS DE TiN E CrN**

Autora: Taíse Maria Frazão de Anicézio

Orientador: Cosme Roberto Moreira da Silva

Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas

Brasília, março de 2015.

Titânio e suas ligas têm sido cada vez mais usados nos últimos anos em segmentos industriais bastante distintos como aeroespacial e biomateriais. Essa versatilidade deve-se ao fato de ser um material com elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta resistência à corrosão e ótima biocompatibilidade. Todavia, não possuem boa resistência ao desgaste. Amostras da liga Ti-12Cr, produzidas por metalurgia do pó, foram revestidas por meio do processo PVD com filmes de Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN com o intuito de melhorar a resistência ao desgaste microabrasivo dessa liga. Um tribômetro do tipo esfera rotativa livre foi utilizado para gerar crateras de desgaste na superfície dos materiais estudados. Os diâmetros dessas calotas foram medidos e através do Método de Allsopp os coeficientes de desgaste abrasivo dos filmes e dos substratos foram então determinados. O filme Ti+TiN apresentou a melhor resistência ao desgaste dentre as amostras analisadas. A resistência ao desgaste seguiu a tendência das medidas de microdureza dos filmes, ou seja, o filme com maior microdureza, Ti+TiN, apresentou a melhor resistência ao desgaste, e também melhor adesão ao substrato. Os filmes Cr+CrN e Cr+CrN+TiN apresentaram coeficientes de desgaste do substrato e do filme com a mesma ordem de grandeza e valores que ficaram muito próximos porém, com microdurezas diferentes. Ambos os filmes apresentaram falha de adesão, de maneira que durante os ensaios de desgaste microabrasivo as partículas delaminadas dos filmes passaram a atuar juntamente com a suspensão abrasiva promovendo o aumento dos coeficientes de desgaste dessas amostras.

Palavras-chave: Ti-12Cr; Filmes finos; Desgaste microabrasivo.

## **ABSTRACT**

### **MICROABRASIVE WEAR RESISTANCE EVALUATION OF ALLOY Ti-12Cr COATED WITH THIN FILMS TiN AND CrN**

Author: Taíse Maria Frazão de Anicézio

Supervisor: Cosme Roberto Moreira da Silva

Master degree in Mechanical Sciences

Brasília, March 2015.

Titanium and its alloys have been increasingly used in recent years in very different industrial segments such aerospace and biomaterials. This versatility is due to the fact that it is a material with high mechanical strength, low density, high corrosion resistance and good biocompatibility. However, have not good wear resistance. Samples of Ti-12Cr alloy produced by powder metallurgy were coated by PVD process with Ti+TiN, Cr+CrN and Cr+CrN+TiN films with the aim of microabrasive wear resistance improvement. A tribometer free rotating sphere type was used to generate wear craters on the surface of the materials studied. The diameters of these caps were measured and through Allsopp method the abrasive wear coefficient of the films and substrates were then determined. Ti+TiN film showed the best wear resistance among the analyzed samples. The wear resistance measurements followed the trend of micro-hardness of the films, i.e., the film with higher hardness, Ti+TiN, showed the best wear resistance, and also better adhesion to the substrate. The Cr+CrN and Cr+CrN+TiN exhibited wear coefficient of the substrate and the film of the same magnitude and values that were close but with different hardness. Both films showed adhesion failure, so that during the wear tests microabrasive particles of delaminated film began working together with the abrasive suspension promoting increased wear coefficient of the samples.

Keywords: Ti-12Cr; Thin films; Microabrasive wear.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos: .....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 Titânio e suas Ligas .....	4
2.1.1 Produção de Ligas de Titânio por Metalurgia do Pó .....	7
2.1.2 Liga Ti-12Cr Tipo $\beta$ .....	8
2.2 Filmes Finos .....	10
2.2.1 Processos de Deposição de Filmes Finos.....	15
2.2.2 Formação de Filmes Finos .....	15
2.2.3 Propriedades dos Filmes Finos .....	18
2.2.4 Filmes de Nitreto de Titânio – TiN.....	21
2.2.5 Filmes de Nitreto de Cromo – CrN.....	21
2.3 Desgaste Microabrasivo .....	21
2.3.1 Ensaio de Desgaste Microabrasivo .....	24
2.3.2 Parâmetros do Ensaio de Desgaste Microabrasivo .....	27
2.3.2.1 Distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova ...	28
2.3.2.2 Abrasivo.....	28
2.3.2.2.1 Alumina .....	30
2.3.3 Modelo de Desgaste Abrasivo .....	31
2.3.3.1 Método de Rutherford.....	34
2.3.3.2 Método de Allsopp .....	36
2.3.3.3 Método de Hedenqvist.....	36

2.3.4	Escolha das Medidas .....	37
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
3.1	Fabricação das Amostras de Ti-12Cr .....	38
3.2	Preparação Metalográfica.....	38
3.3	Deposição dos Filmes Finos.....	38
3.4	Ensaio Qualitativo de Resistência ao Risco .....	39
3.5	Ensaio de Desgaste Microabrasivo.....	39
3.5.1	Métodos de Análise.....	41
3.6	Análise por Microscopia .....	42
3.6.1	Microscopia Confocal.....	42
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	43
3.7	Ensaio de Microdureza.....	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
4.1	Microdureza Vickers .....	44
4.2	Abrasivo .....	47
4.3	Espessura do Filme.....	48
4.4	Adesão do Filme.....	50
4.5	Desgaste Microabrasivo .....	56
4.5.1	Regime Permanente de Desgaste .....	56
4.5.2	Coeficientes de Desgaste .....	64
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>REFRÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática de um filme fino.....	11
Figura 2.2: Representação esquemática de filmes multicamadas.....	13
Figura 2.3: Estrutura típica de filmes multicamadas onde A e B são materiais diferentes e $\lambda$ é o período de modulação.....	13
Figura 2.4: Representação esquemática do filme intermediário.....	14
Figura 2.5: Diagrama esquemático dos diferentes estágios de crescimento dos filmes [Fonte: Adaptado de (GOSWAMI, 1996)].....	16
Figura 2.6: Diagrama de zonas de Thornton. T (K) temperatura da amostra e $T_m$ (K) é a temperatura absoluta de fusão do material que está sendo depositado [Fonte: (MATTHEWS; ROHDE, 2006)].....	17
Figura 2.7: Propriedades importantes do sistema substrato/revestimento [Fonte: Adaptado (BUNSHAH, 2001)].....	18
Figura 2.8: Representação esquemática do Scratch Test para análise da adesão do filme ao substrato [Fonte: (BUNSHAH, 2001; OHRING, 2002)]. .....	19
Figura 2.9: a) Tensão trativa e b) Tensão compressiva. ....	20
Figura 2.10: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo por riscamento e (b) Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante [Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)].....	23
Figura 2.11: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo por rolamento e (b) Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SIC [Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)].....	24
Figura 2.12: (a) Representação esquemática do ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa e (b) Máquina de desgaste microabrasivo. ....	25
Figura 2.13: Calota de desgaste.....	25
Figura 2.14: Equipamento para ensaio de desgaste microabrasivo, (a) esfera fixa e (b) esfera livre [Fonte: (COZZA, 2011)]. .....	26
Figura 2.15: Relação esquemática entre a taxa de desgaste e o razão $H_A/H_S$ descrita na Tabela 2.6. [Fonte: (COZZA, 2011)]. .....	30
Figura 2.16: Pó de alumina [Fonte: (SAAD, 2012)]. .....	31

Figura 2.17: Representação da formação da calota de desgaste na superfície do material analisado. ....	32
Figura 2.18: Representação da formação da calota de desgaste na superfície de um material revestido. ....	33
Figura 2.19: Atuação do “scuffing” na borda de uma cratera de desgaste [Fonte: (COZZA, 2011)]. ....	37
Figura 3.1: Configuração da máquina de desgaste abrasivo CALOWEAR CSM (a) Visão geral do equipamento e (b) Configuração do ensaio. ....	40
Figura 4.1: Perfil de microdureza Vickers das amostras recobertas, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN e da amostra sem recobrimento, Ti-12Cr. ....	44
Figura 4.2: Partículas de alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
Figura 4.3: Forma e tamanho das partículas de alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 µm. ....	48
Figura 4.4: Filme Ti+TiN (acima) + Substrato (abaixo). ....	49
Figura 4.5: Filme Cr+CrN (acima) + Substrato (abaixo). ....	49
Figura 4.6: Filme Cr+CrN+TiN (acima) + Substrato (abaixo).....	49
Figura 4.7: Marca do teste de riscamento da amostra Ti+TiN. ....	51
Figura 4.8: Marca do teste de riscamento da amostra Cr+CrN. ....	52
Figura 4.9: Marca do teste de riscamento da amostra Cr+CrN+TiN. ....	53
Figura 4.10: Mapa composicional da amostra com filme Ti+TiN. O filme não sofreu degradação durante o ensaio.....	54
Figura 4.11: Mapa composicional da amostra com filme Cr+CrN. A concentração de Cr nas lascas do risco indica que o filme sofreu delaminação. ....	54
Figura 4.12: Mapa composicional da amostra com filme Cr+CrN+TiN. A concentração de Ti e Cr nas lascas do risco indica que o filme sofreu delaminação. ....	55
Figura 4.13: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para a amostra sem filme.....	57
Figura 4.14: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para as amostras revestidas com filmes de Ti + TiN.....	57
Figura 4.15: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para as amostras revestidas com filmes de Cr + CrN.....	57
Figura 4.16: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para a amostra revestida com filmes de Cr + CrN + TiN.....	58

Figura 4.17: Calotas de desgaste na amostra de filme Ti+TiN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 – S = 325 m, (c) Calota 2 – S = 625 m, (d) Calota 3 – S = 675 m e (e) Calota 4 – S = 725 m.....	59
Figura 4.18: Calotas de desgaste na amostra de filme Cr+CrN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 – S = 325 m, (c) Calota 2 – S = 625 m, (d) Calota 3 – S = 675 m e (e) Calota 4 – S = 725 m.....	60
Figura 4.19: Calotas de desgaste na amostra de filme Cr+CrN+TiN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 – S = 325 m, (c) Calota 2 – S = 625 m, (d) Calota 3 – S = 675 m e (e) Calota 4 – S = 725 m.....	61
Figura 4.20: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para amostra sem filme.....	62
Figura 4.21: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Ti+TiN.....	62
Figura 4.22: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Cr+CrN.....	63
Figura 4.23: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Cr+CrN+TiN. ....	63
Figura 4.24: Desgaste por rolamento nos substratos das amostras com filme: (a) Ti+TiN, (b) Cr+CrN e (c) Cr+CrN+TiN. Aumento de 400x – MEV.....	64
Figura 4.25: Modelo simples de desgaste – SN x V.....	65
Figura 4.26: Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) dos métodos analisados para amostra Ti+TiN.....	66
Figura 4.27: Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) dos métodos analisados para amostra Cr+CrN.....	66
Figura 4.28: Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) dos métodos analisados para amostra Cr+CrN+TiN. ....	66
Figura 4.29: SN/V <sub>s</sub> contra V <sub>c</sub> /V <sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Ti+TiN.....	68
Figura 4.30: SN/V <sub>s</sub> contra V <sub>c</sub> /V <sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Cr+CrN.....	68
Figura 4.31: SN/V <sub>s</sub> contra V <sub>c</sub> /V <sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Cr+CrN+TiN....	68
Figura 4.32: Comparação dos coeficientes de desgaste do filme – k <sub>c</sub> obtidos pelos Método de Allsopp V <sub>c</sub> /V <sub>s</sub> e Hedenqvist.....	72
Figura 4.33: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato – k <sub>s</sub> obtidos pelos Método de Allsopp V <sub>c</sub> /V <sub>s</sub> e Hedenqvist. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades do titânio puro [Fonte: Adaptado de (WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993)].	4
Tabela 2.2: Algumas aplicações do titânio e suas ligas [Fonte: Adaptado de (MAIA, 2001)].	5
Tabela 2.3: Propriedades do cromo [Fonte: Adaptado de (GOODFELLOW, 2014)].	8
Tabela 2.4: Tamanho médio das partículas no desgaste abrasivo e microabrasivo. [Fonte: (COZZA, 2006)].	22
Tabela 2.5: Dureza Vickers [HV] dos materiais abrasivos mais usados. [Fonte: (COZZA, 2011)].	28
Tabela 2.6: Regimes de desgaste para a razão $H_S/H_A$ . [Fonte: (COZZA, 2011; PINTAÚDE, 2002)].	29
Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras e parâmetros do processo de revestimento.	39
Tabela 3.2: Distâncias de deslizamento e respectivos tempos de cada ensaio.	41
Tabela 3.3: Resumo dos métodos de análise do desgaste microabrasivo usados.	42
Tabela 4.1: Valores das durezas Vickers para cada carga.	44
Tabela 4.2: Dureza Vickers dos filmes finos TiN e CrN [Adaptado de (BUNSHAH, 2001; HONES; SANJINES; LEVY, 1997; TAMURA et al., 2002)].	45
Tabela 4.3: Comparação da microdureza pela Regra da Mistura.	46
Tabela 4.4: Valores de $H_S/H_A$ e a respectiva classificação do regime de desgaste abrasivo (COZZA, 2011).	47
Tabela 4.5: Espessuras médias dos filmes.	50
Tabela 4.6: Dados do modelo de desgaste simples para amostra de Ti-12Cr sem filme.	65
Tabela 4.7: $R^2$ para as amostras dos filmes Ti + TiN, Cr + CrN e Cr + CrN + TiN.	67
Tabela 4.8: Equações de ajuste linear obtidos pelo Método de Allsopp $V_c/V_s$ para as amostras com revestimento e $R^2$ .	69
Tabela 4.9: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme pelo Método de Allsopp $V_c/V_s$ .	69
Tabela 4.10: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme pelo Método de Hedenqvist.	71

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A – Coeficiente angular da reta  
a – Diâmetro interno da cratera de desgaste  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alumina  
B – Coeficiente linear da reta  
b – Diâmetro externo da cratera de desgaste  
ccc – Cúbica de corpo centrado  
Cr – Símbolo do cromo  
CrN – Nitreto de cromo  
CVD – *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química de Vapor)  
D – Diâmetro da cratera de desgaste  
h – Profundidade de calota de desgaste  
 $\text{H}_2\text{F}_2$  – Ácido fluorídrico  
 $\text{H}_2\text{O}$  – Água  
 $H_A$  – Dureza do abrasivo  
hcc – Hexagonal compacta  
 $\text{HNO}_3$  – Ácido nítrico  
 $H_S$  – Dureza da superfície do material a ser desgastado  
HV – Dureza Vickers  
k – Coeficiente de desgaste  
 $k_c$  – Coeficiente de desgaste do filme  
 $k_s$  – Coeficiente de desgaste do substrato  
M/P – Metalurgia do pó  
N – Força normal aplicada  
 $n''$  – Rotação da esfera de desgaste  
PVD – *Physical Vapor Deposition* (Deposição Física de Vapor)  
Q – Taxa de desgaste  
R – Raio da esfera de desgaste  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
S – Distância de deslizamento  
SI – Sistema Internacional  
SiC – Carbeto de silício  
t – Espessura do filme

Ti – Símbolo do titânio

TiN – Nitreto de titânio

V – Volume total de material desgastado

$V_c$  – Volume de filme desgastado

$V_s$  – Volume de substrato desgastado

$\alpha$  – Alfa (Fase do hexagonal compacta titânio)

$\beta$  – Beta (Fase do cúbica de corpo centrado titânio)

$\lambda$  – Período de modulação



# 1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti) é um elemento metálico abundante na crosta terrestre, sendo dentre os elementos químicos o nono mais disponível e o quarto metal mais comumente encontrado. Em razão de suas propriedades, ou seja, baixa densidade, boa resistência mecânica (quando comparados a outros materiais de construção mecânica) e à corrosão, sendo ainda biocompatível. Possui aplicação diversificada. Sua densidade é  $4,5 \text{ g/cm}^3$  e a do aço  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , entretanto a resistência mecânica das ligas de titânio apresenta valores semelhantes à de aços de alta resistência. O titânio puro ainda apresenta módulo de elasticidade de aproximadamente 100 GPa e uma dureza que varia entre 90 e 160 HV.

Tanto o titânio quanto suas ligas são amplamente utilizados como materiais estruturais em diversos setores industriais como o aeroespacial, automobilístico, naval, entre outros, sendo ainda usado como biomaterial devido à sua biocompatibilidade, propriedade definida como a habilidade de um material em ser compatível com tecidos vivos, em especial, o corpo humano. Apesar do titânio e suas ligas possuírem boa resistência à corrosão, apresentam baixa resistência ao desgaste, o que prejudica um melhor desempenho.

O titânio possui a característica do polimorfismo, ou seja, pode existir em mais de uma estrutura cristalina. Em temperatura ambiente possui estrutura hexagonal compacta (hc), denominada fase  $\alpha$  e a partir de  $882 \text{ }^\circ\text{C}$  tem estrutura cúbica de corpo centrada (ccc), denominada fase  $\beta$ . A manipulação destas estruturas cristalinas através de adições de outros elementos resulta em diferentes combinações de fases estáveis e metaestáveis, o que produz ampla variedade de microestruturas e conseqüentemente, também de comportamentos mecânicos.

Apesar do titânio e suas ligas possuírem diversas possibilidades de aplicação, seu custo elevado ainda limita bastante sua utilização. O alto custo resulta não apenas dos valores envolvidos na etapa de refino, mas também dos processos de fabricação empregados. A metalurgia do pó tem sido estudada como uma alternativa de baixo custo de fabricação.

A indústria aeronáutica ainda é a que mais demanda titânio, pois nesse caso a necessidade de materiais que possuam baixa densidade e elevada resistência mecânica justifica o alto custo desse material. Porém, nos últimos anos ganhou grande aplicabilidade como biomaterial depois de pesquisas identificarem sua biocompatibilidade. Dentre os

materiais usados como prótese, o titânio tem a vantagem de apresentar um módulo de elasticidade um pouco mais próximo ao do osso humano, que é entre 10 e 30 GPa, e ainda possuir uma baixa densidade, possibilitando próteses leves, resistentes e com boas chances de compatibilidade.

Entretanto, tanto os componentes mecânicos usados na indústria aeroespacial quanto as próteses ósseas estão sujeitas ao atrito e conseqüentemente sofrem perda progressiva de material, ou seja, desgaste. O titânio por sua vez possui propriedades tribológicas pobres de forma que para um melhor desempenho nessas aplicações e quaisquer outros empregos que exijam boa resistência ao desgaste são necessários tratamentos superficiais.

Os tratamentos superficiais incluem uma grande variedade de técnicas e apresentam entre outras vantagens, a de que não alteram internamente o componente. Uma das alternativas que vem sendo largamente usada para melhorar a resistência ao desgaste do titânio e suas ligas é a aplicação de filmes finos. Esses filmes consistem de películas delgadas de materiais com propriedades tribológicas interessantes para aplicação desejada.

O desgaste é tido como o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais. A análise deste fenômeno mostrou que existem vários tipos de desgaste, que embora apresentem características comuns possuem também diferenças fundamentais onde cada qual apresenta uma definição específica.

O desgaste abrasivo ocorre quando há a presença de partículas duras forçadas contra e movendo-se ao longo de uma superfície sólida. Esse tipo de desgaste é bastante comum devido ao desprendimento de partículas do próprio material, que passam a atuar como agentes causadores de desgaste abrasivo danificando as peças ou ocorre devido a outras partículas que possam estar presentes na região a ser desgastada.

Melhorar a resistência ao desgaste de quaisquer componentes implica em aumentar o tempo de vida útil destes, reduzindo os custos com manutenção no caso de componentes mecânicos e evitando a substituição antecipada de próteses ósseas no caso de utilização como biomaterial.

## **1.1 OBJETIVOS:**

Estudar o efeito da aplicação de filmes multicamadas de TiN e CrN na resistência ao desgaste da liga Ti-12Cr produzida via metalurgia do pó.

Minimizar o desgaste abrasivo em amostras da liga Ti-12Cr produzidas via metalurgia do pó através da aplicação de filmes finos multicamadas de Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio puro (Ti) é um elemento químico de transição situado no grupo IV da tabela periódica. Possui forte afinidade com o oxigênio fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. Devido a sua alta reatividade requer uma atmosfera inerte para seu processamento. Atualmente o processo industrial mais usado para extração do titânio é o processo Kroll. Algumas das propriedades desse elemento são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades do titânio puro [Fonte: Adaptado de (WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993)].

<b>Propriedade</b>	
<b>Número atômico</b>	22
<b>Massa Atômica</b>	47,88 g/mol
<b>Ponto de Fusão</b>	1668 °C
<b>Densidade</b>	4,51 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
<b>Dureza</b>	90 – 160 HV
<b>Módulo de Elasticidade</b>	100 a 110 GPa

O titânio puro apresenta muitas vantagens em relação a outros materiais de construção mecânica visto que combina baixa densidade com boa resistência mecânica. Outra importante propriedade do titânio é sua excelente resistência à corrosão, sendo ainda conhecido por ser biocompatível.

Essas boas propriedades acima citadas para caracterizar o titânio puro são também características das ligas de titânio. Entretanto, tanto o titânio quanto suas ligas apresentam um problema para aplicação em componentes mecânicos sujeitos a desgaste, uma vez que esses materiais possuem baixa resistência ao desgaste e altos coeficientes de atrito. Na Tabela 2.2 são mostradas algumas das principais aplicações do titânio e suas ligas.

Tabela 2.2: Algumas aplicações do titânio e suas ligas [Fonte: Adaptado de (MAIA, 2001)].

<b>Área</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Indústria aeronáutica:</b>	Fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões, onde o propósito é obter materiais leves e muito resistentes a elevadas temperaturas;
<b>Indústria aeroespacial:</b>	Foguetes;
<b>Indústria química</b>	Devido à sua resistência à corrosão e ao ataque químico;
<b>Indústria bélica</b>	O titânio metálico é sempre empregado na fabricação de mísseis e peças de artilharia;
<b>Bioengenharia</b>	Implantes odontológicos e próteses ortopédicas.

Apesar de o titânio ser um material com possibilidades de aplicações em diversas áreas o custo elevado do mesmo limita em muito seu uso em grandes quantidades. Atualmente, o desenvolvimento de novas técnicas de manufatura visa diminuir os custos de fabricação desse material, de forma que o processo de obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó (M/P), a partir de pós elementares ou pré-ligados mostra-se uma alternativa viável devido aos custos menores (SANTOS et al., 2005).

Com relação à estrutura cristalográfica, o titânio é um elemento dimórfico, ou seja, é capaz de apresentar duas diferentes formas com propriedades distintas. Assim, a temperatura ambiente ele possui estrutura com forma hexagonal compacta (hcc), fase  $\alpha$ . Em torno de 882 °C, muda para uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), fase  $\beta$ , que se torna estável até o ponto de fusão do material a 1688 °C. Essa transformação de fase é reversível.

A adição de elementos de liga altera significativamente a microestrutura do titânio puro. Elementos como o alumínio (Al), oxigênio (O) e nitrogênio (N) aparecem como estabilizadores da fase  $\alpha$ , ou seja, aumentam a temperatura de transição para a fase  $\beta$ , expandindo a região de fase  $\alpha$ . Outros elementos como vanádio (V), molibdênio (Mo),

ferro (Fe), cromo (Cr) e manganês (Mn) estabilizam e expandem a região de fase  $\beta$ , que é estável a temperaturas mais altas.

As ligas de titânio são classificadas de acordo com a estrutura cristalográfica favorecida por suas composições químicas, sendo definidas em cinco classes: alfa ( $\alpha$ ), pseudo-alfa (pseudo- $\alpha$ ), alfa mais beta ( $\alpha+\beta$ ), beta metaestável ( $\beta$  metaestável) e beta estável ( $\beta$  estável).

As ligas  $\alpha$  são materiais que apresentam uma única fase e estrutura hexagonal compacta. Não podem ser endurecidas por tratamento térmico, o que lhes proporciona uma boa soldabilidade. Já as ligas pseudo- $\alpha$  contém elementos estabilizadores da fase  $\alpha$ , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase  $\beta$ . Entretanto, essas ligas comportam-se mais como liga  $\alpha$  do que uma liga  $\alpha+\beta$ . Possuem boa soldabilidade, elevada resistência mecânica, baixa ductilidade e alto módulo de elasticidade.

As ligas  $\alpha+\beta$  possuem um ou mais elementos  $\beta$  estabilizadores em quantidade suficiente para permitir a retenção de uma quantidade significativa de fase  $\beta$  a temperatura ambiente, resultando em uma microestrutura  $\alpha+\beta$ . A maioria das ligas comerciais combinam elementos  $\alpha$  e  $\beta$ -estabilizantes para obtenção das características desejadas para os materiais (US DEPARTMENT OF DEFENSE, 1974)

As ligas  $\beta$  metaestáveis podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase  $\alpha$ , mas possuem estabilizadores  $\beta$  em quantidade suficiente para serem trabalhadas dentro do campo  $\beta$  à 800 °C. Já as ligas  $\beta$  estáveis possuem concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase  $\beta$  apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente. Essas ligas  $\beta$  metaestáveis e  $\beta$  são caracterizadas pela elevada resistência a fadiga e alta temperabilidade.

As ligas de titânio do tipo  $\beta$  foram desenvolvidas como uma alternativa às ligas do tipo  $\alpha+\beta$  por apresentarem maior facilidade de conformação e maior potencial de endurecibilidade. Essas ligas normalmente são caracterizadas por um bom equilíbrio de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade à fratura (MELLO, 2004).

A aplicação de tais ligas, no entanto, é bastante limitada, sendo utilizadas somente quando certas combinações de propriedades justificam seu alto custo, que é devido ao alto teor

de elementos de liga, em alguns casos alto custo de produção e em pesquisas ligadas ao desenvolvimento de novos materiais (MELLO, 2004).

### **2.1.1 Produção de Ligas de Titânio por Metalurgia do Pó**

A produção mundial de titânio é essencialmente dependente da indústria aeroespacial, pois, nesse setor, apesar do custo elevado do titânio, seu uso é justificado devido à necessidade de materiais que apresentem boa relação entre resistência mecânica e peso. Um método muito promissor para fabricação de componentes mecânicos de titânio é a metalurgia do pó (M/P) (BOYER, 1996; SANTOS et al., 2005), que além de apresentar baixo custo de fabricação apresenta as seguintes vantagens:

- Perda mínima de matérias-primas;
- Controle exato da composição química do material;
- Temperatura de sinterização mais baixa que nos processos de fusão, o que constitui importante vantagem técnica: fornos de concepção mais simples e menor reatividade dos materiais;
- Fabricação de componentes com estreitas tolerâncias dimensionais e de formas complexas,
- Homogeneidade estrutural e de propriedades;
- Bom ou excelente acabamento superficial das peças.

A técnica de fabricação de peças por metalurgia do pó envolve basicamente as seguintes etapas: produção do pó, compactação e sinterização da mistura. Os pós necessitam ser manipulados de modo que a forma final especificada seja obtida, o que envolve tecnologias de moldagem e fabricação de matrizes.

A etapa de compactação visa melhorar a densificação e ocorre geralmente por meio da aplicação uma carga de pressão uniaxial, usando um meio líquido ou gasoso. A pressão pode ser aplicada a elevadas temperaturas, assim como na temperatura ambiente (a frio). Tratamentos térmicos algumas vezes são necessários para otimizar-se as propriedades mecânicas do compactado final.

Sendo a (M/P) um processo de produção em série para a fabricação de componentes de alta precisão dimensional, do ponto de vista econômico, compete em custo com qualquer outro método de produção (fundição, conformação mecânica, embutimento, etc.).

### 2.1.2 Liga Ti-12Cr Tipo $\beta$

O cromo (Cr) é um dos elementos  $\beta$ -estabilizadores do titânio, sendo conhecido principalmente por sua boa resistência à corrosão. Faz parte do grupo VI da tabela periódica. Algumas de suas propriedades estão relacionadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades do cromo [Fonte: Adaptado de (GOODFELLOW, 2014)].

<b>Propriedade</b>	
<b>Número Atômico</b>	24
<b>Massa Atômica</b>	51,99 g/mol
<b>Ponto de Fusão</b>	1857 °C
<b>Densidade</b>	7,1 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
<b>Dureza</b>	130 a 220 HV
<b>Módulo de Elasticidade</b>	279 GPa

O Cr é inerte e passivo, a baixas temperaturas, por ser revestido por uma camada superficial de óxido, assemelhando-se ao Ti. Por isso, o Cr é muito usado como material a ser eletrodepositado sobre os metais para evitar a corrosão.

A liga Ti-12Cr tem um módulo de elasticidade menor que o do titânio puro, em torno de 70 a 90 GPa, e preserva as boas propriedades mecânicas, baixa densidade e excelente resistência a corrosão do titânio. Além disso, Cr é conhecido por controlar a atividade anódica da liga e aumentar a tendência de passivação do Ti, formando um filme passivo nas ligas de titânio, que por sua vez, permitem manter a resistência à corrosão. Assim, Cr é um elemento de liga adequado para desenvolver biomateriais baseados em Ti (ZHAO et al., 2012).

Essa liga vem sendo estudada com especial aplicação como material de próteses dentárias e implantes ósseos (ZHAO et al., 2012). Atualmente o material mais usado para esta função é o Ti-6Al-4V, que é uma liga de titânio do tipo  $\alpha+\beta$ . Ambas tratam-se de materiais biocompatíveis, ou seja, materiais que têm a habilidade em ser compatíveis com tecidos vivos, em especial, o corpo humano. Entretanto, existe uma preocupação com o fato de o vanádio apresentar certa toxicidade ao corpo humano e pelo módulo de elasticidade dessa liga ser bastante alto quando comparado ao do osso humano.



O módulo de elasticidade do osso humano é baixo, entre 10 e 30 GPa, o que implica em uma grande dificuldade encontrar materiais que sejam biocompatíveis e possuam módulos de elasticidade semelhantes, visto que as ligas metálicas apresentam valores muito superiores a estes.

Quando uma prótese dentária ou mesmo um implante ósseo é introduzido no corpo humano para substituir um osso ou uma parte de um osso, ele precisa lidar com as cargas da mesma forma como o osso ao seu redor. O escudo de tensão ou "*stress-shielding*" é conhecido tecnicamente como remodelação óssea proximal adaptativa. Esse fenômeno leva à redução da densidade de um osso (reabsorção óssea) devido à retirada da carga normal que incide sobre esse osso. Assim, ao introduzir um implante cujo módulo de elasticidade for muito maior do que o do osso, o implante vai assumir a carga e o osso ao redor começará a degradar (VENDRA; RABIEI, 2010).

As ligas de titânio tipo  $\beta$ , onde se inclui a liga Ti-12Cr, são conhecidas por possuírem baixos módulos de elasticidade o que contribui para diminuir a diferença entre o módulo de elasticidade da liga e do osso, tendo ainda as boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão, inerentes ao titânio e suas ligas.

(ZHAO et al., 2012) estudou o comportamento das ligas Ti-Cr variando o teor de Cr, 10, 11, 12, 13 e 14% da massa, e aponta que dentre as ligas analisadas, o Ti-12Cr apresentou o menor módulo de elasticidade e boa citocompatibilidade, sendo uma das promessas de materiais para aplicação em implantes metálicos para coluna vertebral.

Outro ponto importante é que biomateriais, além serem resistentes à corrosão devem ser resistentes ao desgaste, uma vez que materiais implantados em seres humanos estão sujeitos a carregamentos e atrito entre as partes das próteses. Esse material é exposto simultaneamente à ação do desgaste, devido ao deslizamento relativo entre as partes do implante, e a corrosão, pela exposição do material ao fluido corporal que é agressivo. O conjunto descrito acima pode ser definido como um sistema de tribocorrosão em que os mecanismos de corrosão e desgaste não atuam separadamente, mas sim dependem um do outro de uma forma bastante complexa em que normalmente a corrosão é acelerada pelo desgaste e o desgaste é afetado pela corrosão (MANHABOSCO; MULLER; SANTOS, 2009).

Sabe-se, entretanto, que tanto titânio quanto suas ligas possuem propriedades tribológicas pobres, sendo pouco resistentes ao desgaste e com altos coeficientes de atrito. Tratamentos superficial são geralmente usados para melhorar a resistência ao desgaste sem alterar a parte interna do material (VAN VLACK, 1970). As alterações são realizadas, em geral, por meio de tratamentos térmicos na superfície, o que pode ser feito por meio de duas maneiras:

- ❑ Introdução intencional de uma nova camada;
- ❑ Modificação da superfície do substrato.

Dentre as técnicas disponíveis no mercado, a deposição de filmes finos com propriedades tribológicas superiores ao do material vem se mostrando uma boa opção para melhorar a resistência ao desgaste dos metais. De uma forma geral, devido ao fato de aderir à superfície e exercer com as suas propriedades as funções que antes o substrato exercia.

## **2.2 FILMES FINOS**

As características da superfície dos materiais de engenharia têm um efeito significativo na vida e manutenção dos componentes mecânicos, de forma que não podem ser negligenciadas na fase de projeto. A seleção do tipo de superfície dos componentes de engenharia é tipicamente muito complexa, pois estes geralmente sofrem a ação combinada de carregamentos e degradação física e química de sua superfície.

Atrito e desgaste são problemas comumente presentes em componentes em contato mecânico e ocorrem quando as superfícies estão em movimento relativo sob carregamento. O atrito é uma das formas de dissipação de energia e o desgaste é a principal causa de perda de material. Assim, para melhor seleção de materiais é necessário um conhecimento mais aprofundado dos mecanismos de atrito e desgaste.

Os revestimentos superficiais são uma forma de diminuir o atrito e melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão dos materiais, o que é muitas vezes obtido com a simples adição de uma camada fina de um material que possua propriedades adequadas para a aplicação desejada.

Existem diversos tratamentos que visam melhorar as propriedades superficiais dos materiais. Um deles é a deposição de filmes finos. Um filme fino é uma película delgada

de um material sólido, depositada sobre um substrato com espessura que pode variar desde nanômetros a vários micrômetros (BUNSHAH, 2001), Figura 2.1.

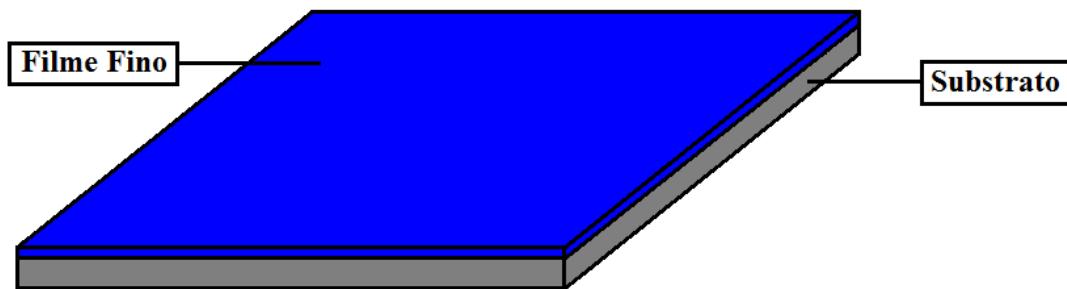


Figura 2.1: Representação esquemática de um filme fino.

Entretanto, o que realmente determina se um revestimento é um filme fino é a razão entre a espessura do filme e a espessura do substrato. De maneira que, em um filme fino essa razão é tão grande que as propriedades de superfície se tornam muito importantes, uma vez que, pelo menos ao meio exterior, o material a ser revestido possuirá as mesmas propriedades do filme fino.

Filmes finos de materiais cerâmicos são amplamente usados para a proteção de materiais de substratos contra a corrosão, oxidação e desgaste devido a sua elevada dureza e inércia química. Em particular, a utilização de tais revestimentos em ferramentas de usinagem pode prolongar a vida útil destas. Entretanto, filmes finos podem ser aplicados em diversos outros meios que vão desde componentes mecânicos até em implantes biomédicos, sendo usados também com objetivo de decorar superfícies e em componentes eletrônicos.

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície em que foi depositado. A tecnologia de filmes finos faz uso do fato de que as propriedades podem ser especialmente controladas pelo parâmetro de espessura. Estes revestimentos são formados principalmente por processos de deposição física e química. No entanto, devido principalmente a complexidade do processo de deposição, filmes finos possuem uma grande quantidade de defeitos microscópicos, tais como vacâncias, deslocamentos, precipitação de fases secundárias, etc. A microestrutura e, portanto, a maior parte das propriedades físicas dos filmes finos são altamente anisotrópicas (BUNSHAH, 2001).

Muitos trabalhos tentaram descrever a microestrutura dos filmes como função dos parâmetros do processo de deposição, mas, devido à complexa natureza do processo e o grande número de parâmetros que impõem limitações cinéticas ao processo de crescimento, é difícil prever a microestrutura e as propriedades físicas dos filmes depositados a partir apenas do conhecimento das condições de deposição utilizadas. Além disso, a microestrutura não é determinada apenas pelo processo de deposição por si só, mas é também uma função dos materiais que constituem o filme e do substrato.

Análises químicas quantitativas e estruturais de filmes finos são frequentemente complexas. Várias técnicas não podem ser aplicadas para análise química devido à quantidade limitada de material disponível no filme que possui apenas alguns microns de espessura. Além disso, a análise microestrutural pode ser problemática. Os pequenos tamanhos de grãos e a grande quantidade de defeitos complicam a identificação de fases, a determinação precisa dos parâmetros de rede, bem como a determinação quantitativa do tipo e característica do defeito. Assim, esses revestimentos são, em muitos casos, pouco ou inadequadamente caracterizados e ainda não são bem compreendidos.

Os esforços para aumentar o patamar tecnológico atual e a busca incessante por materiais com propriedades ainda melhores, levaram ao desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alto desempenho. Assim, foram desenvolvidos revestimentos diferenciados, destacando-se entre eles, filmes finos tipo multicamadas.

Filmes multicamadas são revestimentos estruturados a partir da deposição sequencial de dois ou mais materiais com características diferentes (VARGAS, 2007) conforme mostrado na Figura 2.2. A espessura de cada par de camadas, chamada de período de modulação ( $\lambda$ ), desempenha um papel importante nas propriedades dos revestimentos. Esse tipo de filme tem atraído interesse devido aos seus valores extremamente altos de dureza (BUNSHAH, 2001).

Os revestimentos que combinam mais de um tipo de filme são conhecidos por melhorarem as propriedades mecânicas em relação aos filmes testados separadamente. Eles podem também melhorar as propriedades tribológicas, aumentando a aderência do revestimento ao substrato, e aumentar a carga suportada pela melhoria da resistência à

propagação de trincas (GÓMEZ et al., 2011). Esse aumento da resistência apresenta relação direta com dureza (GÓMEZ et al., 2011) e (YANG; ZHAO, 2003).

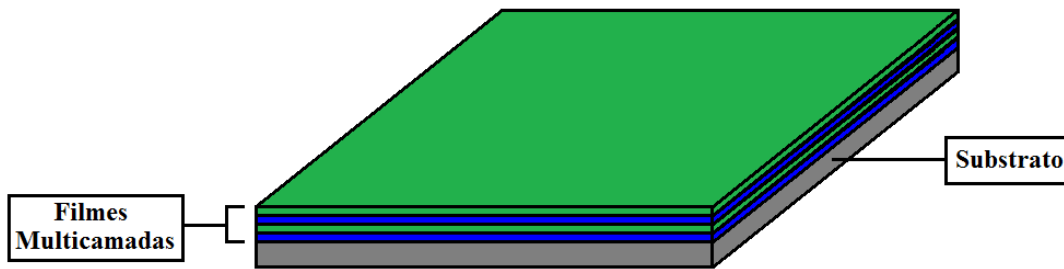


Figura 2.2: Representação esquemática de filmes multicamadas.

Na Figura 2.3, o par de camadas formadas pelos materiais A e B forma o período de modulação ( $\lambda$ ). De forma que é possível dizer que:

$$\lambda = t_A + t_B \quad (2.1)$$

Onde  $t_A$  e  $t_B$  correspondem a espessura que compõe as camadas do filmes referentes aos materiais A e B, respectivamente.

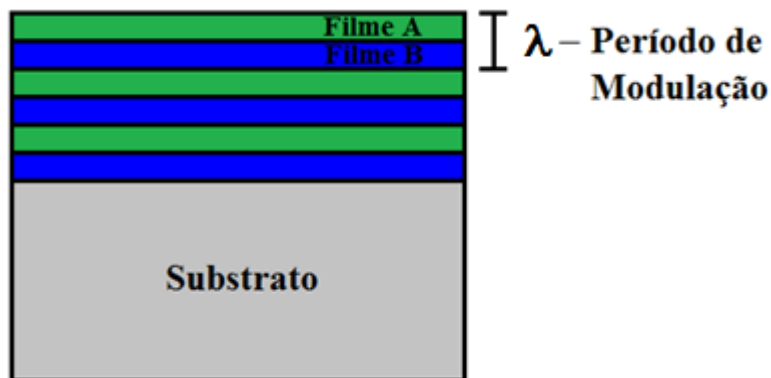


Figura 2.3: Estrutura típica de filmes multicamadas onde A e B são materiais diferentes e  $\lambda$  é o período de modulação.

A deposição de filmes multicamadas representa um meio de combinar a composição e microestrutura de diferentes revestimentos a fim de tirar vantagem das características especiais de cada material e seu comportamento sinérgico. O uso de filmes multicamadas para proteção contra o desgaste é motivado predominantemente para:

- ❑ Facilitar uma forte adesão entre o filme e o substrato;
- ❑ Obtenção de filmes com uma baixa reatividade química e baixo coeficiente de atrito;
- ❑ Aumentar a dureza e resistência do revestimento (BUNSHAH, 2001).

Na maior parte das aplicações de filmes multicamadas é comum a utilização de uma camada de transição entre o substrato e o revestimento, chamada de camada de adesão, que consiste, normalmente, em um filme fino de um metal de transição (HUANG; OUYANG; YU, 2007) e (AGUZZOLI, 2011), de forma que a estrutura formada torna-se: substrato + filme intermediário + filmes multicamadas, conforme mostrado na Figura 2.4.

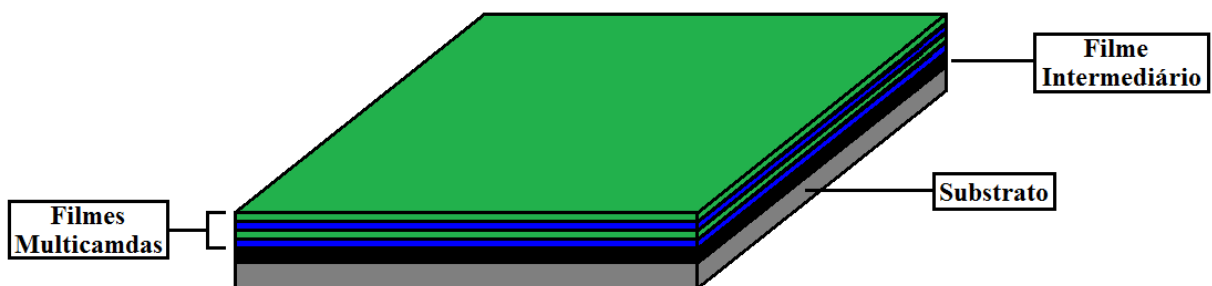


Figura 2.4: Representação esquemática do filme intermediário.

Com essa camada de adesão busca-se um aumento significativo da adesão dos filmes ao substrato. Entretanto, os mecanismos responsáveis pelo aumento da adesão não foram bem esclarecidos ainda, devido à complexidade desse fenômeno (HUANG; OUYANG; YU, 2007) (AGUZZOLI, 2011).

A reprodutibilidade das diversas características do filme é um problema em sua produção, visto que os parâmetros de crescimento são numerosos e complexos, de forma que cada um desempenha um papel específico nas características finais. Estas características estruturais dependem de uma série de fatores, cujos mais importantes dos quais são (SIGAUD, 2005) (BUNSHAH, 2001):

- ❑ Pressão e natureza dos gases residuais na câmara de deposição;
- ❑ Velocidade de deposição dos átomos ou moléculas sobre o substrato (taxa de deposição);
- ❑ Temperatura do substrato;

- ❑ Mobilidade superficial dos átomos depositados;
- ❑ Natureza do substrato (amorfo, policristalino, monocristalino).

Controlar a influência de cada fator é bastante difícil, uma vez que eles agem de maneira simultânea. Por todas essas razões, adquire uma importância fundamental a caracterização dos filmes produzidos.

### **2.2.1 Processos de Deposição de Filmes Finos**

Os filmes são obtidos por processos de deposição que, em sua maioria, podem ser classificados como: Deposição Química de Vapor – CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e Deposição Física de Vapor – PVD (*Physical Vapour Deposition*).

Nos processos CVD um material, inicialmente na fase de vapor ou líquida, sofre numerosas reações químicas ao entrar em contato com o substrato formando assim o filme fino. Já nos processos PVD um material sólido é vaporizado e posteriormente condensado sobre um substrato.

A temperatura de deposição por CVD é elevada fazendo com que muitas vezes esse processo não possa ser aplicado devido à sensibilidade à temperatura apresentada por alguns substratos. Alternativamente, o processo PVD, que apresenta menores temperaturas de deposição (PAN; YU; HUANG, 1998), será utilizado nesse trabalho a fim de se evitar a alteração da microestrutura do substrato, já que este processo apresenta menores temperaturas de deposição.

As principais vantagens do PVD são: grande flexibilidade na seleção de materiais para obter diferentes microestruturas, propriedades e taxas de deposição, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Uma das desvantagens é que a resistência à corrosão acontece somente sob certas condições.

### **2.2.2 Formação de Filmes Finos**

Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos, como citado anteriormente. Porém, independentemente do processo usado, as fases de nucleação e crescimento estão presentes na formação desses filmes como descrito a seguir (GOSWAMI, 1996) e esquematizado na Figura 2.5:

- i) Nucleação: O processo se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato;
- ii) Crescimento dos pontos de nucleação com a formação de ilhas: À medida que mais átomos interagem os núcleos crescem;
- iii) Coalescência das ilhas com a formação de lacunas e a presença de núcleos secundários: Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores;
- iv) Crescimento das ilhas ainda com a presença de vazios: O processo continua formando canais e vazios de substrato exposto;
- v) Formação do filme contínuo: Finalmente os canais são ligados com os núcleos secundários e acontece a formação de um filme contínuo.

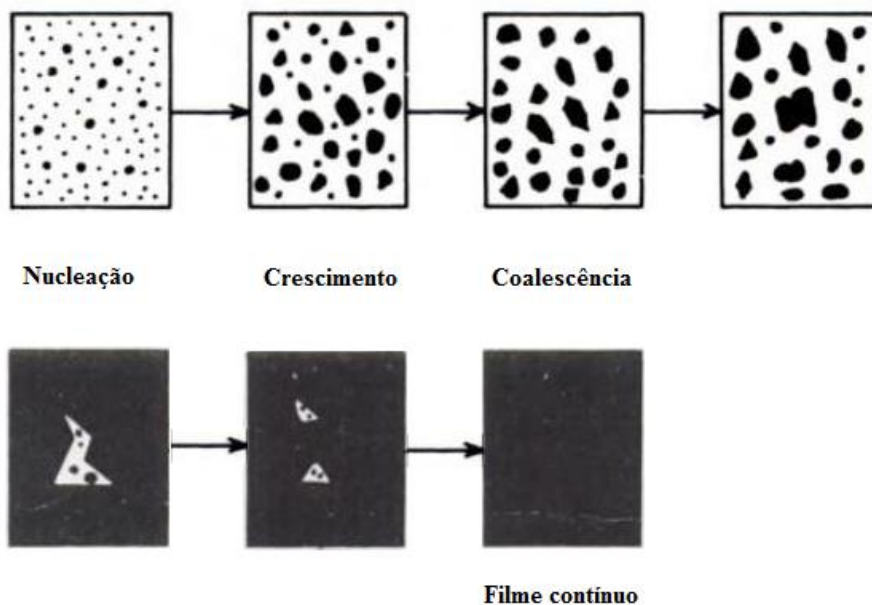


Figura 2.5: Diagrama esquemático dos diferentes estágios de crescimento dos filmes  
 [Fonte: Adaptado de (GOSWAMI, 1996)].

Normalmente os filmes são formados por grãos mono-cristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. A microestrutura dos filmes pode ser representada pelo modelo de zonas de Thornton mostrado na Figura 2.6, onde o tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores.



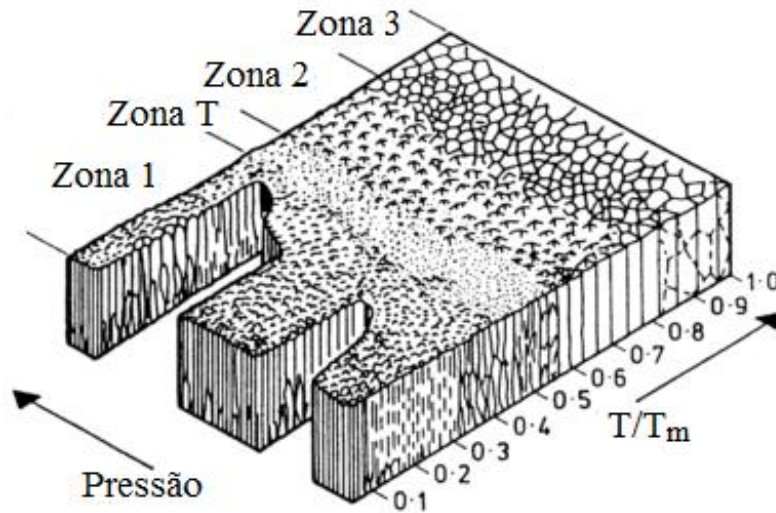


Figura 2.6: Diagrama de zonas de Thornton.  $T$  (K) temperatura da amostra e  $T_m$  (K) é a temperatura absoluta de fusão do material que está sendo depositado [Fonte: (MATTHEWS; ROHDE, 2006)].

- ❑ Zona 1: apresenta grãos colunares que se tornam finos a medida que crescem e possui um vazio significativo entre as colunas. Este tipo de estrutura possui uma péssima adesão do revestimento ao substrato e apresenta propriedades mecânicas ruins.
- ❑ Zona T (transição): consiste de grãos fibrosos não bem definidos e com interligações suficientemente densas para produzir excelentes propriedades mecânicas, elétricas e óticas. É o tipo de estrutura desejada em diversas aplicações de engenharia de superfície. Apresenta uma significativa diminuição na quantidade de defeitos do revestimento;
- ❑ Zona 2: possui significativa difusão superficial de grãos. É caracterizada por colunas que possuem tendência de acabarem sob forma poligonal na superfície, sendo razoavelmente densas;
- ❑ Zona 3: Ocorre uma difusão superficial e volumétrica, sendo ambos os mecanismos determinantes da microestrutura do filme. Os grãos são equiaxiais assemelhando-se aos obtidos em processo de fundição (RECCO, 2008) e (MATTHEWS; ROHDE, 2006).

### 2.2.3 Propriedades dos Filmes Finos

As principais propriedades desse tipo de revestimento, ou seja, as que são mais relevantes para uma vasta gama de aplicações são: adesão, dureza e tensão residual. Sabe-se ainda que as propriedades dos filmes dependem da microestrutura dos revestimentos e da natureza das ligações químicas, além de combinar as tensões e os coeficientes de expansão térmicos (CHOPRA; MAINI, 2010) (BUNSHAH, 2001) (OHRING, 2002). A relação entre os processos de deposição, microestrutura e propriedades de revestimentos é baseada exclusivamente em conhecimento empírico não sendo muito bem definidas ainda (BUNSHAH, 2001).

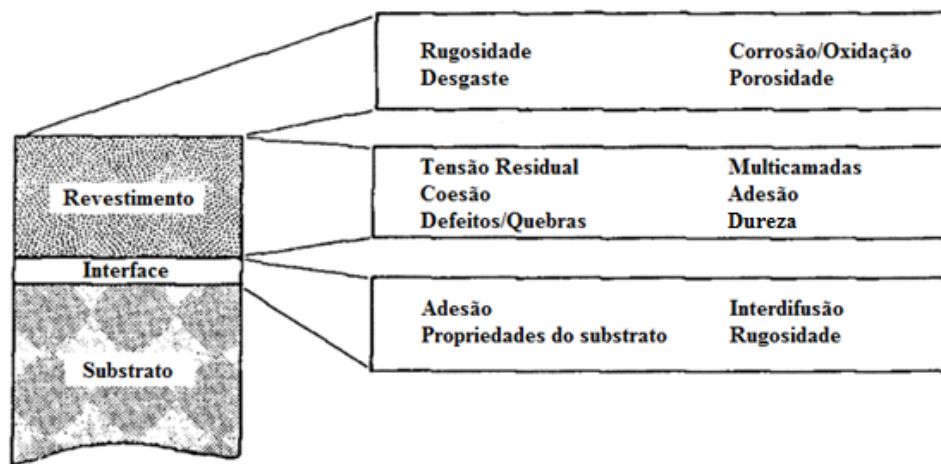


Figura 2.7: Propriedades importantes do sistema substrato/revestimento [Fonte: Adaptado (BUNSHAH, 2001)].

A adesão é, certamente, o primeiro atributo que um filme deve possuir antes mesmo de qualquer uma das outras propriedades serem exploradas. De acordo com a definição da ASTM, a adesão é "o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais". Mesmo sendo de grande importância, a adesão é ainda uma das propriedades menos compreendidas (OHRING, 2002).

As falhas de adesão entre o filme e o substrato são bastante comuns, de maneira que os critérios de seleção de um material para o revestimento dependem tanto do substrato quanto de sua aplicação. Além disso, existe uma necessidade para a compreensão fundamental das interações entre o revestimento e o substrato, as interações entre o próprio revestimento e o ambiente, durante a operação (BUNSHAH, 2001).

Existem diversas técnicas para determinação da adesão de filmes, mas atualmente, o método mais largamente usado é o Scratch Test, que consiste na raspagem de um penetrador na superfície revestida sob a ação de carga normal que aumenta gradativamente até que haja mudança na aderência ou coesão do filme que é indicada por emissão acústica (KENNEDY; HASHMI, 1998). A carga em que ocorre essa mudança é então tomada como uma medida comparativa de adesão. Os resultados, no entanto, dependem de outros fatores, tais como o coeficiente de atrito entre a ponta e a filme, a taxa de carregamento, as propriedades mecânicas do filme e do substrato e a espessura do revestimento.

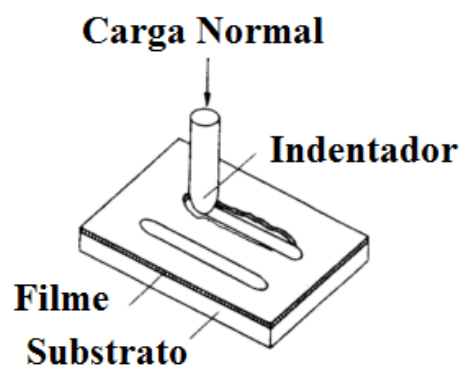


Figura 2.8: Representação esquemática do Scratch Test para análise da adesão do filme ao substrato [Fonte: (BUNSHAH, 2001; OHRING, 2002)].

Dentre as propriedades dos filmes a mais medida e mais estudada é a dureza. No entanto, não é uma tarefa fácil medir a dureza de filmes de apenas alguns microns de espessura depositados em substratos que, em geral, são menos duros do que o revestimento. Baixas cargas são comumente usadas nos ensaios de dureza para que a indentação atinja uma pequena fração da espessura do filme. A dureza é uma propriedade importante para filmes, pois em geral implica em melhora das propriedades tribológicas.

As tensões residuais, por sua vez, são tensões a que um material ou corpo está submetido quando livre de carregamento, ou seja, são os esforços internos existentes em um material não submetido a forças externas. Peças revestidas com filmes finos geralmente se encontram em estado tensionado, podendo influenciar fortemente no desempenho do componente revestido. Um alto nível de tensões residuais pode levar a trincas e/ou delaminação do filme.

Em materiais metálicos, essas tensões que são esforços auto-equilibrados, geralmente são decorrentes de gradientes de deformação plástica em diferentes regiões de um dado componente. Contudo, tensões residuais também podem ocorrer quando são impostas variações de temperatura a componentes em que dois ou mais materiais estão em contato e possuem diferentes coeficientes de dilatação térmica. Desta forma, as tensões residuais atuam sobre o corpo sem a necessidade de aplicação de esforços externos, tais como forças ou momentos.

Em filmes finos, a tensão é gerada quer dentro do filme ou na interface com a outra camada ou na superfície do substrato. De forma que é necessário escolher materiais para os revestimentos com coeficientes de expansão térmicos compatíveis, sobretudo quando as amostras revestidas são utilizadas em situações com grandes variações de temperatura (CHOPRA; MAINI, 2010).

As tensões residuais em filmes finos são comumente classificadas em:

- ❑ Tensões intrínsecas: refere-se aos mecanismos geradores de tensão que ocorrem durante a deposição podendo apresentar um estado de tensões tanto trativo quanto compressivo, dependendo das condições de deposição;
- ❑ Tensões extrínsecas: surgem após a conclusão da etapa de crescimento do filme.

Filmes com tensões compressivas tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato. Em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Enquanto, filmes com tensões trativas tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade. Uma tensão trativa pode curvar o substrato tornando-o côncavo, enquanto que uma tensão compressiva pode tornar um substrato convexo, como mostrado na Figura 2.9.

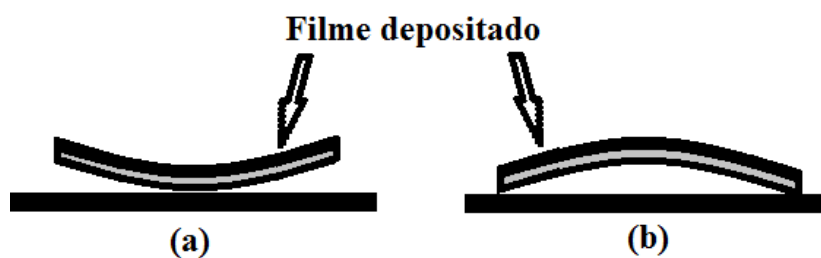


Figura 2.9: a) Tensão trativa e b) Tensão compressiva.

As tensões residuais podem ser tanto benéficas quanto maléficas aos materiais. Em termos de aplicação em filmes finos, alguns trabalhos apresentam o efeito de tensões residuais nos filmes sobre o comportamento de desgaste dos sistemas revestidos e os resultados indicam que as taxas de desgaste tendem a diminuir com o aumento do nível de esforços de compressão (COZZA; TANAKA; SOUZA, 2006)

#### **2.2.4 Filmes de Nitreto de Titânio – TiN**

O nitreto de titânio – TiN é um revestimento amplamente usado em aplicações industriais e também, atualmente, o mais estudado (FENG et al., 2005; KRELLA, 2013; PAN; YU; HUANG, 1998). Trata-se de um revestimento fortemente adesivo, de superfície lisa e baixo coeficiente de atrito sendo conhecido por sua distinta coloração de “ouro velho”. A importância do TiN reside, sobretudo, em sua alta dureza, aliada à resistência ao desgaste e à corrosão, permitindo seu uso em diversas aplicações (CAKAN; OZKANER; YILDIRIM, 2008).

Devido as suas propriedades mecânicas superiores, os filmes de TiN são usados como revestimento de ferramentas de corte para aumentar a resistência ao desgaste, prolongando sua vida útil em comparação a ferramentas semelhantes não revestidas (PAN; YU; HUANG, 1998). Podem ainda serem usados em aplicações de bioengenharia como revestimentos para implantes ortopédicos feitos com liga de titânio (SCHMITZ, 2006).

#### **2.2.5 Filmes de Nitreto de Cromo – CrN**

O nitreto de cromo – CrN é um material bastante interessante para ser usado como revestimento, uma vez que o mesmo reúne propriedades necessárias para aplicações industriais que exigem revestimentos duros e com boas propriedades tribológicas. O CrN possui elevada dureza, elevada resistência ao desgaste e à corrosão, e também têm um baixo coeficiente de atrito (HOMHUAN et al., 2010), além de estabilidade química (CAKAN; OZKANER; YILDIRIM, 2008) sendo muito usados para revestir ferramentas de corte.

### **2.3 DESGASTE MICROABRASIVO**

Corpos sólidos sujeitos a contato mecânico com movimento relativo entre estes estão submetidos ao desgaste (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006). Assim, quaisquer

componentes mecânicos em movimento que possuam contato entre suas partes ou ainda um material implantado no corpo de um ser humano estarão sob a ação de desgaste, devido ao deslizamento relativo entre seus componentes (MANHABOSCO; MULLER; SANTOS, 2009). Uma das definições de desgaste é dada pela norma (ASTM G77-05, 2010) como sendo “o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais”, sendo assim associado à combinação de contato e movimento.

A análise deste fenômeno mostrou que existem vários tipos de desgaste, que embora apresentem características comuns possuem também diferenças fundamentais onde cada qual apresenta uma definição específica (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006). Tradicionalmente divide-se o desgaste em: desgaste abrasivo, desgaste por erosão, desgaste por fretting, desgaste por adesão e desgaste por fadiga.

O desgaste abrasivo, que é estudado neste trabalho, é tido como “o desgaste devido a partículas duras ou protuberâncias duras forçadas contra e movendo-se ao longo de uma superfície sólida” (ASTM G40, 2013). Por sua vez, o desgaste microabrasivo, que é o mecanismo avaliado neste trabalho, enquadra-se no conceito de desgaste abrasivo. Alguns parâmetros como a taxa de desgaste (**Q**), o coeficiente de desgaste (**k**) e ainda o tamanho médio das partículas abrasivas são usados para diferenciá-los (TREZONA; HUTCHINGS, 1999). A Tabela 2.4 apresenta a quantificação da diferença entre o tamanho médio das partículas.

Tabela 2.4: Tamanho médio das partículas no desgaste abrasivo e microabrasivo.

[Fonte: (COZZA, 2006)].

<b>Parâmetros</b>	<b>Desgaste Abrasivo</b>	<b>Desgaste Microabrasivo</b>
<b>Tamanho médio das partículas</b>	50 – 250 $\mu\text{m}$	3 – 6 $\mu\text{m}$

O contato entre as partículas abrasivas e a superfície que sofre desgaste é usualmente classificado de duas formas:

**□ Desgaste abrasivo por riscamento ou desgaste abrasivo por dois corpos:**

Caracterizada pelas marcas de desgaste geradas pelas partículas abrasivas na

superfície do corpo de prova que apresentam uma superfície com ranhuras paralelas entre si, “*grooving abrasion*” ou “*two body abrasive wear*”. Esse modo de desgaste assemelha-se a ação de uma lixa sobre uma superfície. Considerando duas superfícies em movimento relativo, no desgaste abrasivo por riscamento as partículas abrasivas encontram-se encrustadas podendo apenas deslizar sobre o contra-corpo (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006). A Figura 2.10 mostra em (a) uma representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo por riscamento e em (b) uma típica superfície de um corpo de prova que sofreu esta ação apresentando ranhuras paralelas entre si, mostrando assim que, as partículas encrustaram-se.

□ **Desgaste abrasivo por rolamento ou desgaste abrasivo por três corpos:**

Nesse modo as marcas de desgaste geradas pelas partículas abrasivas não têm um padrão para as marcas de desgaste. Elas se apresentam dispostas aleatoriamente, “*rolling abrasion*” ou “*three body abrasive wear*”, pois se encontram livres entre as duas superfícies de contato em movimento relativo, podendo rolar entre estas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006), sendo também chamado de desgaste abrasivo por rolamento, como mostrado na Figura 2.11 (a). A Figura 2.11 (b) mostra uma típica superfície desgastada abrasivamente por rolamento.

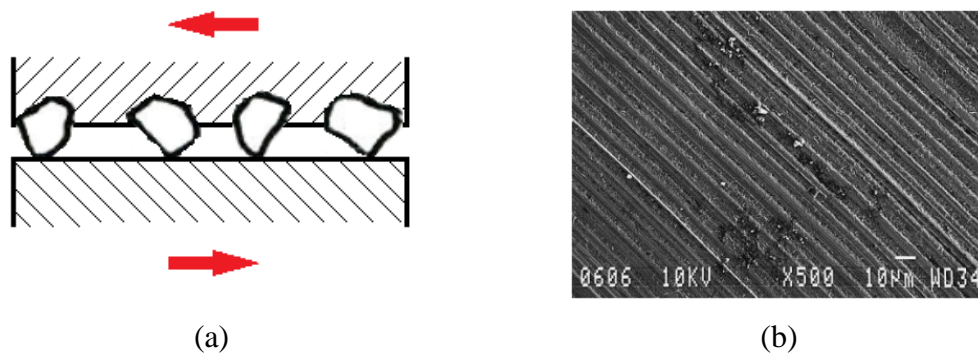


Figura 2.10: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo por riscamento e (b) Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante [Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)].

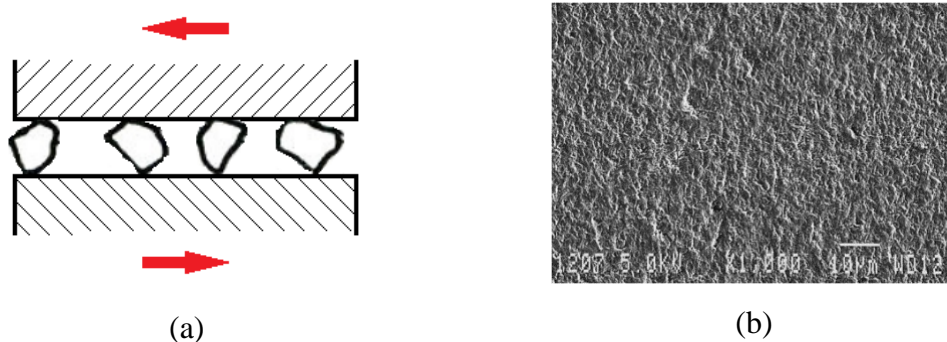


Figura 2.11: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo por rolamento e (b) Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SIC [Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)].

(MERGLER; HUIS IN 'T VELD, 2003; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999) mencionam em seus trabalhos que baixas cargas e altas concentrações de suspensão abrasiva favoreceram o desgaste abrasivo por rolamento. Por outro lado, elevadas cargas e baixas concentrações de suspensão abrasiva favoreceram o desgaste abrasivo por riscamento. Em geral, considera-se que em ensaios de desgaste microabrasivo ocorrerá o modo de desgaste por rolamento. Entretanto, dependendo das condições de ensaio, pode ocorrer a transição entre os modos de desgaste abrasivo, de rolamento para riscamento (COZZA, 2006; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)

### 2.3.1 Ensaio de Desgaste Microabrasivo

Com o desenvolvimento de projetos de engenharia de superfícies, avaliar a resistência ao desgaste dos materiais tornou-se uma importante questão (KENNEDY; HASHMI, 1998). Para analisar os efeitos do desgaste abrasivo nas superfícies de materiais de interesse para engenharia utilizam-se métodos como, por exemplo, o *Pin-on-disc* e o desgaste abrasivo por esfera rotativa.

O ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa, desenvolvido por (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996) e que foi inicialmente idealizado para medir a espessura do revestimento de superfícies recobertas é um método simples e eficaz de avaliar a resistência ao desgaste de superfícies. Atualmente, ainda não existem normas que regulamentem esse tipo de ensaio, entretanto, alguns laboratórios europeus tentam normalizá-lo (COZZA, 2011).



O esquema básico do ensaio de desgaste é apresentado na Figura 2.12 e consiste na rotação de uma esfera de raio ( $R$ ) contra um corpo de prova fixo em um suporte, o porta amostra. Durante o teste, é inserida na superfície de contato da esfera com o corpo de prova uma suspensão abrasiva, geralmente composta por um pó abrasivo e água destilada. A esfera de desgaste exerce sobre o corpo de prova uma força normal ( $N$ ) que durante o movimento relativo entre os componentes do sistema tribológico gera uma cratera de desgaste na superfície do material.



Figura 2.12: (a) Representação esquemática do ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa e (b) Máquina de desgaste microabrasivo.

A geometria da cratera gerada na superfície do corpo de prova é uma calota esférica, com dimensões determinadas a partir da geometria da esfera de desgaste. Com base no diâmetro da calota de desgaste e em outros parâmetros do ensaio é possível determinar a resistência ao desgaste do material. A Figura 2.13 mostra a calota de desgaste.

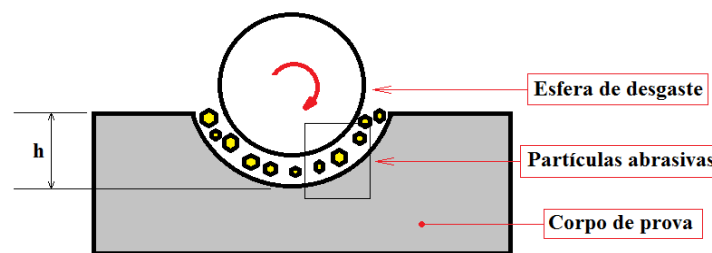


Figura 2.13: Calota de desgaste.

Este ensaio possui a vantagem de ser um método simples e de baixo custo para avaliação da resistência ao desgaste dos materiais apresentando bons resultados experimentais. Outro ponto positivo refere-se às dimensões necessárias para os corpos de prova utilizados, sendo que com pequenas amostras é possível obter muitos resultados. Mas, a grande vantagem desse método é que em amostras com revestimento este fornece em um

único ensaio dados suficientes para se obter os coeficientes de desgaste do substrato e revestimento que podem ser então calculados, sendo possível ainda obter a espessura do recobrimento.

Trata-se então de um ensaio cujo método e o aparato experimental são bastante simples. Quanto ao equipamento para realização do teste, existem duas configurações: uma com a esfera desgaste fixa no eixo da máquina onde o movimento da rotação da esfera acontece em conjunto com o eixo da máquina, como mostrado na Figura 2.14 (a), ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa fixa no eixo e, outra configuração onde a esfera encontra-se apenas apoiada no eixo rotacionando devido à rotação (em sentido oposto) ao eixo-motor, conforme apresentado na Figura 2.14 (b), ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre.

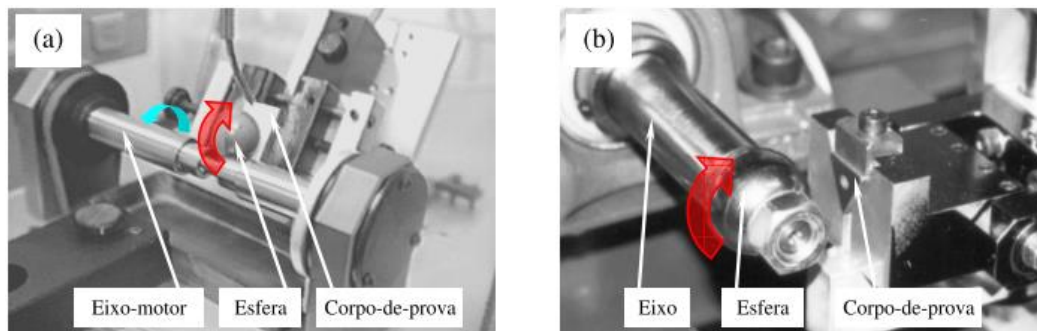


Figura 2.14: Equipamento para ensaio de desgaste microabrasivo, (a) esfera fixa e (b) esfera livre [Fonte: (COZZA, 2011)].

O princípio de funcionamento da máquina de desgaste microabrasivo por esfera fixa é o mesmo que o descrito anteriormente de maneira geral, entretanto a força normal aplicada pela esfera é definida pelo usuário diferentemente da máquina de desgaste microabrasivo por esfera livre onde a força normal é devido ao próprio peso da esfera, além da inclinação do corpo-de-prova e sua posição em relação ao eixo do motor.

Quanto a formação das crateras a serem analisadas existem duas formas de realização desse ensaio que serão aqui denominadas como: Método 1 – Única Cratera e Método 2 – Diversas Crateras. Ambos apresentam vantagens e desvantagens que são serão descritas a seguir:

- ❑ **Método 1 – Única Cratera:** há paradas intermediárias em tempos de ensaio estabelecidos. Nesse tempo, que corresponde a uma determinada distância de

deslizamento, o ensaio é interrompido para avaliar a cratera de desgaste. O ensaio é reiniciado em seguida na mesma posição, de forma que ao final, é obtida apenas uma cratera de desgaste. A vantagem desse método consiste na sobreposição das calotas esféricas de forma a restar uma única cratera ao final do ensaio. Entretanto, após o ensaio, essa cratera final é a única disponível para análises posteriores. Outra desvantagem consiste no reposicionamento da esfera de desgaste que pode não estar em perfeito contato com a cratera de desgaste.

- **Método 2 – Diversas Crateras:** uma cratera de desgaste é gerada para cada tempo de ensaio, ou seja, para cada distância de deslizamento em análise. Ao passo que ao final do ensaio as crateras para cada tempo estão disponíveis para análise este método demanda maior tempo de teste em relação ao anterior.

### **2.3.2 Parâmetros do Ensaio de Desgaste Microabrasivo**

A resistência ao desgaste abrasivo não é uma propriedade do material. Ela é influenciada por propriedades como dureza e tenacidade à fratura bem como por parâmetros microestruturais, como tamanho do grão e porosidade, além de depender dos parâmetros de ensaio (COZZA, 2006). Em um ensaio de desgaste microabrasivo é possível definir os seguintes parâmetros:

1. Força normal;
2. Rotação da esfera de desgaste;
3. Diâmetro da esfera de desgaste;
4. Distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova;
5. Características das partículas abrasivas, tais como dureza, forma e tamanho;
6. Concentração da suspensão abrasiva;
7. Vazão da suspensão abrasiva na região de contato da esfera com o corpo de prova.

Assim, a variação desses fatores pode alterar a intensidade do desgaste na superfície do material analisado. O tempo é considerado um parâmetro dependente dos demais. A seguir, é descrita a importância de alguns desses fatores durante o ensaio de desgaste microabrasivo.

### 2.3.2.1 Distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova

A distância de deslizamento possui influência fundamental para que o ensaio atinja o regime permanente de desgaste além de atuar de maneira a contribuir para a completa formação da calota esférica. Com relação ao regime permanente de desgaste, diz-se que este foi atingido quando, a taxa de desgaste, para uma dada condição de ensaio, permanece constante ao longo do tempo. Constata-se que conforme a distância de deslizamento aumenta, a forma da cratera torna-se mais definida.

Em termos de aplicação prática, a distância de deslizamento pode ser determinada por uma equação que relaciona o número de rotações do eixo da máquina de ensaio e o diâmetro da esfera de desgaste escolhida como mostrado na Eq. (2.2).

$$S = \frac{19,95 * n'' * D}{\sqrt{\left(\frac{D^2}{4} - 25\right)}} \quad (2.2)$$

Onde:

$n''$  é o número de rotações do eixo da máquina de desgaste e;

$D$  é o diâmetro da esfera de desgaste.

### 2.3.2.2 Abrasivo

Características das partículas abrasivas, tais como, dureza, forma e tamanho desempenham importante papel no processo de desgaste. A Tabela 2.5 apresenta as durezas Vickers de alguns dos abrasivos mais usados em ensaios de desgaste.

Tabela 2.5: Dureza Vickers [HV] dos materiais abrasivos mais usados. [Fonte: (COZZA, 2011)].

Material abrasivo	Dureza [HV]
Alumina – $Al_2O_3$	2000
Carbeto de Silício – SiC	2600

Usaremos aqui, a seguinte nomenclatura para indicar a dureza da superfície do material a ser desgastado e a dureza do abrasivo:

$H_S$ : dureza da superfície;

$H_A$ : dureza do abrasivo.

A razão  $H_A/H_S$  pode ser utilizada para prever os regimes de desgaste abrasivo. Assim, para análise dos efeitos de abrasivos com durezas diferentes sobre um mesmo material, ou seja, mesma dureza da superfície  $H_S$ , quanto maior a dureza do abrasivo,  $H_A$ , maior a taxa de desgaste da superfície e quanto menor a dureza do abrasivo, menor a taxa de desgaste. Entretanto, vale ressaltar que mesmo que a superfície seja mais dura que o abrasivo,  $H_S > H_A$ , haverá desgaste. A razão  $H_A/H_S$  pode ser utilizada para prever os regimes de desgaste abrasivo (PINTAÚDE, 2002), de forma que se:

Tabela 2.6: Regimes de desgaste para a razão  $H_S/H_A$ . [Fonte: (COZZA, 2011; PINTAÚDE, 2002)].

Razão	Regime
$H_A/H_S < 0,8$	<b>Moderado:</b> a dureza do material que sofre desgaste é sempre maior que a dureza do abrasivo. Assim, mantendo-se $H_A$ constante, ocorre pouca variação na taxa de desgaste com o aumento da $H_S$ , ou seja, com o aumento de $H_S$ a razão $H_A/H_S$ diminui. O que indica que, nessa região, a variação de $H_S$ apresenta pouca influência no processo de desgaste.
$0,8 \leq H_A/H_S \leq 1,5$	<b>Transição:</b> nessa região a dureza do abrasivo é no mínimo, igual à dureza do material que o material a ser desgastado. De maneira que, mantendo-se $H_S$ constante, com uma mínima variação de $H_A$ pode-se fazer com que o desgaste abrasivo saia do regime moderado e entre no regime severo e vice-versa. Nesse caso, a variação da taxa de desgaste torna-se extremamente sensível à variação da dureza do abrasivo.
$H_A/H_S > 1,5$	<b>Severo:</b> ocorre efeito semelhante ao regime de desgaste moderado, neste caso, porém, o abrasivo apresenta dureza maior que sofre desgaste. Mantendo-se $H_S$ constante, ocorre baixa variação da taxa de desgaste com o aumento de $H_A$ . Nesse caso, o aumento da dureza do abrasivo apresenta pouca importância no processo de desgaste da superfície.

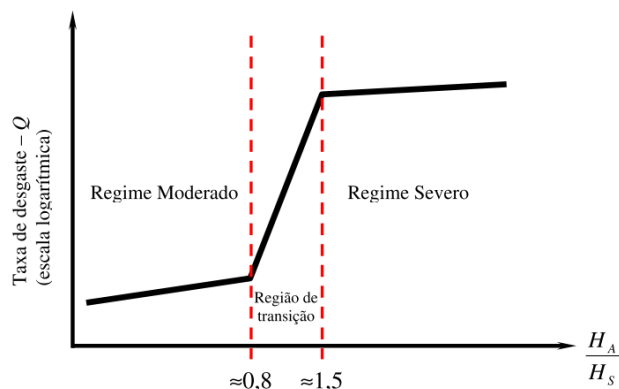


Figura 2.15: Relação esquemática entre a taxa de desgaste e o razão  $H_A/H_S$  descrita na Tabela 2.6. [Fonte: (COZZA, 2011)].

Observa-se na Figura 2.15, que embora a taxa de desgaste seja diretamente proporcional à razão  $H_A/H_S$ , os valores da taxa de desgaste ( $Q$ ) no regime severo são maiores que os apresentados pelo regime moderado.

Quanto ao formato das partículas, (KELLY; HUTCHINGS, 2001) analisaram a influência do formato do grão abrasivo no processo de desgaste e constataram que a forma das partículas abrasivas também dita a magnitude da taxa de desgaste.

Com relação ao tamanho das partículas, nos resultados de (SASADA; OIKE; EMORI, 1984) o coeficiente de desgaste foi linearmente proporcional ao tamanho médio das partículas abrasivas, até o mesmo atingir, o então denominado, “tamanho crítico”, a partir do qual, a taxa de desgaste permaneceu constante, tornando-se, conseqüentemente, independentemente do tamanho das partículas abrasivas.

#### 2.3.2.2.1 Alumina

O termo mais conhecido como alumina, refere-se ao óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ . É usado como abrasivo em todas as formas usuais, seja como produtos ligados (como rebolos e outros), revestidos (lixas) ou em grãos livres, como pó abrasivo. Aplica-se especialmente para abrasão de ligas ferrosas, atendendo grande parte da atual indústria de produtos abrasivos. Trata-se de um abrasivo com dureza de 2000 HV e densidade  $3,94 \text{ g/cm}^3$ .



Figura 2.16: Pó de alumina [Fonte: (SAAD, 2012)].

### 2.3.3 Modelo de Desgaste Abrasivo

Conforme explanado anteriormente, o ensaio de desgaste consiste da rotação de uma esfera contra um corpo de prova fixo em um suporte na presença de partículas abrasivas o que resulta na formação de uma cratera de desgaste com formato esférico na superfície do material analisado. Ao fazer essa cratera na amostra, é possível obter informações sobre a resistência ao desgaste do material, mais precisamente, o coeficiente de desgaste.

O coeficiente de desgaste,  $k$ , por sua vez, é definido como o volume de material removido na cratera de desgaste por unidade de distância deslizada pela esfera por unidade de força normal,  $m^3/Nm$  no SI. Essa relação é expressa pela Equação de Archard para desgaste por deslizamento que é dada pela Eq. (2.3).

$$SN = \frac{V}{k} \quad (2.3)$$

Onde:

$S$  é a distância deslizada pela esfera [m];

$N$  é a força normal [N];

$V$  é o volume de material desgastado [ $m^3$ ];

$k$  é o coeficiente de desgaste [ $m^2/N$ ].

Algumas observações podem ser feitas acerca das limitações dessa equação (COZZA, 2006):

- ❑ Não considera se o desgaste é por riscamento ou por rolamento;

- ❑ Não são consideradas a dureza e o tamanho médio das partículas abrasivas;
- ❑ Todas as partículas são consideradas cones ideais, o que não corresponde à realidade visto que as partículas apresentam formatos variados de forma a desgastar a superfície de diferentes modos.

O diâmetro da cratera de desgaste,  $b$ , Figura 2.17, gerada na superfície do material a ser desgastado pode ser medido e com esse dado é possível calcular o volume de material desgastado (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996), Eq. (2.4), e a profundidade da calota esférica formada na superfície do corpo de prova,  $h$ , Eq. (2.5). Ambas as equações citadas valem para  $b \ll R$ , ou seja, o diâmetro da cratera de desgaste é muito menor que o raio da esfera de desgaste que, em regras gerais, é a condição observada nos ensaios de desgaste abrasivo por esfera rotativa.

$$V = \pi \frac{b^4}{64R^2} R - \pi \frac{b^4}{64R^2} \frac{b^2}{8R} \approx \frac{\pi b^4}{64R} \quad (2.4)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2} \quad (2.5)$$

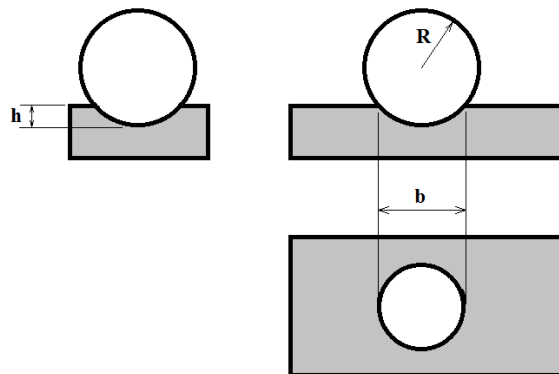


Figura 2.17: Representação da formação da calota de desgaste na superfície do material analisado.

Onde:

$b$  é o diâmetro da calota de desgaste;

$R$  é o raio da esfera de desgaste;



$h$  é a profundidade da cratera de desgaste.

A Eq. (2.3) pode ser rearranjada, como na Eq. (2.6), e a plotagem dos dados experimentais  $V$  contra  $SN$  deve ter uma tendência linear.

$$V = (SN)k \quad (2.6)$$

Se considerarmos a Eq. (2.6) como uma função linear, Eq. (2.7).

$$y = A.x + B \quad (2.7)$$

Onde:

$A$  é o coeficiente angular e;

$B$  é o coeficiente linear da reta.

Então, o coeficiente de inclinação da Eq. (2.6) será o coeficiente de desgaste do material analisado.

A Equação de Archard para desgaste por deslizamento, Eq. (2.3), pode ser estendida para analisar o desgaste em uma superfície com revestimento, como por exemplo, filmes finos como mostrado na Figura 2.18, combinando o desgaste do recobrimento e do substrato, cada um com um coeficiente independente. A extensão da equação mais simples é expressa pela Eq. (2.9).

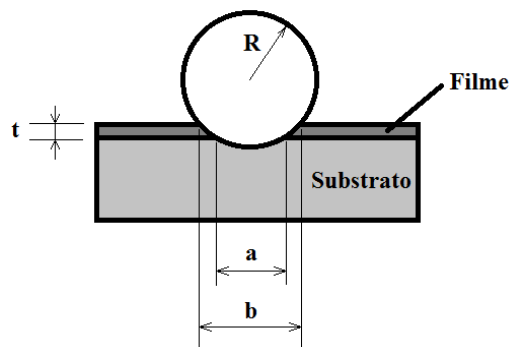


Figura 2.18: Representação da formação da calota de desgaste na superfície de um material revestido.

Onde  $t$  é a espessura do filme que é usada para calcular os volumes desgastados e pode ser obtida tanto por meio de medição quanto pela Eq. (2.8).

$$t = \sqrt{R^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2} - \sqrt{R^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} \quad (2.8)$$

$$SN = \frac{V_s}{k_s} + \frac{V_c}{k_c} \quad (2.9)$$

Onde:

- ❑  $V_c$  é o volume de material desgastado do revestimento;
- ❑  $k_c$  é o coeficiente de desgaste do revestimento;
- ❑  $V_s$  é o volume de material desgastado do substrato;
- ❑  $k_s$  é o coeficiente de desgaste do substrato;

Os índices “c” e “s” fazem referência aos termos “coating” e “substrate”, respectivamente, sendo aqui, denominados “revestimento” e “substrato”.

Uma importante observação é que esse modelo de desgaste para materiais com revestimento é aplicável apenas nos casos onde as marcas de desgaste atingem o substrato.

Existem muitos métodos para determinação dos coeficientes de desgaste do substrato e do revestimento (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004), visto que na Eq. (2.9) são duas variáveis desconhecidas,  $k_s$  e  $k_c$ , respectivamente. A seguir, são descritos os métodos de Rutherford e Allsopp que são os métodos de mais simples aplicação e que apresentam resultados com menor inserção de erros devido às considerações estabelecidas ao longo do desenvolvimento teórico do método (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004).

### 2.3.3.1 Método de Rutherford

Esse método propõe um rearranjo matemático da Eq. (2.9), Equação de Archard expandida, e considera o volume total desgastado como o somatório dos volumes desgastados do revestimento e do substrato. Logo:

$$V = V_s + V_c \quad (2.10)$$

$$V_s = \frac{\pi a^4}{64R} \quad (2.11)$$

$$V_c = \frac{\pi}{64R}(b^4 - a^4) = \frac{\pi t}{4}(a^2 + 4Rt) \quad (2.12)$$

A Eq. (2.9) pode ser então reescrita de dois diferentes modos, em função do volume de material desgastado no revestimento, Eq. (2.13) e, em função do material desgastado no substrato, Eq. (2.14).

$$\frac{S \cdot N}{V} = \left( \frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{k_s} \quad (2.13)$$

$$\frac{S \cdot N}{V} = \left( \frac{1}{k_s} - \frac{1}{k_c} \right) \frac{V_s}{V} + \frac{1}{k_c} \quad (2.14)$$

De forma que plotando tanto (S.N/V) contra (V<sub>c</sub>/V) quanto (S.N/V) contra (V<sub>s</sub>/V), o gráfico possuirá uma tendência linear e, de forma similar ao método usado anteriormente para a Eq. (2.6), essa equação é também considerada como uma função linear, Eq. (2.7). Assim os coeficientes da Eq. (2.14) são:

$$y = \frac{S \cdot N}{V} \quad (2.15)$$

$$x = \frac{V_s}{V} \quad (2.16)$$

$$A = \frac{1}{k_s} - \frac{1}{k_c} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{1}{k_c} \quad (2.18)$$

Onde A e B são respectivamente o coeficiente angular e linear da reta de ajuste dos dados. De forma que a partir da equação da reta de ajuste é possível obter k<sub>c</sub> e k<sub>s</sub> de forma independente para a mesma equação. Os coeficientes da Eq. (2.13) são dados de forma similar.

Quando V<sub>c</sub>/V < 0,5 para todos os pontos então a Eq. (2.13) é a mais adequada a ser usado, enquanto que se que V<sub>c</sub>/V > 0,5 para todos os pontos então é preferível usar a Eq. (2.14).

Na prática, não é necessário que todos os pontos do conjunto satisfaçam essa condição, mas somente a maior parte deles (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004).

### 2.3.3.2 Método de Allsopp

Consiste de outro rearranjo Eq. (2.9) pode ser obtido dividindo toda a equação por  $V_c$  ou  $V_s$ , logo:

$$\frac{S \cdot N}{V_c} = \frac{1}{k_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \quad (2.19)$$

$$\frac{S \cdot N}{V_s} = \frac{1}{k_c} \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{k_s} \quad (2.20)$$

De forma que novamente temos uma tendência linear para a plotagem dos dados tanto  $(S \cdot N / V_c)$  contra  $(V_s / V_c)$  quanto  $(S \cdot N / V_s)$  contra  $(V_c / V_s)$  e os coeficientes da Eq. (2.20) são apresentados a seguir:

$$y = \frac{S \cdot N}{V_s} \quad (2.21)$$

$$x = \frac{V_c}{V_s} \quad (2.22)$$

$$A = \frac{1}{k_c} \quad (2.23)$$

$$B = \frac{1}{k_s} \quad (2.24)$$

Similarmente a equação anterior, A e B são respectivamente o coeficiente angular e linear da reta de ajuste dos dados, de onde são obtidos  $k_c$  e  $k_s$ , respectivamente.

### 2.3.3.3 Método de Hedenqvist

O método de Hedenqvist também parte da Eq. (2.9) que é rearranjada como na Eq. (2.25) e difere-se das anteriores pelo fato de que utiliza valores para o coeficiente de desgaste do substrato ou do revestimento já conhecidos previamente.

$$SN - \frac{V_s}{k_s} = \frac{V_c}{k_c} \quad (2.25)$$

$$SN - \frac{V_c}{k_c} = \frac{V_s}{k_s} \quad (2.26)$$

#### 2.3.4 Escolha das Medidas

Em um típico ensaio de desgaste, diversas calotas de desgaste são formadas em sequência com diferentes distâncias de deslizamento e, portanto, com diferentes tamanhos. Para o cálculo dos volumes desgastados do revestimento, substrato e total,  $V_c$ ,  $V_s$  e  $V$ , respectivamente, é necessário medir os diâmetros  $a$  e  $b$ , interno e externo das calotas e a espessura do filme ou a profundidade da cratera.

Em geral, a espessura do filme é mais facilmente medida que a profundidade da calota, uma vez que é possível analisar a seção transversal da amostra revestida. Tanto a espessura do filme quanto a profundidade da cratera podem ser determinadas por meio de equações, entretanto, qualquer erro na medição dos parâmetros medidos usados nessas equações propagam conseqüentemente nos valores dos volumes. (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004) recomendam que a espessura do revestimento seja medida para melhores resultados na determinação dos coeficientes de desgaste.

O diâmetro interno,  $a$ , é muitas vezes medido com mais facilidade e acuracidade que o diâmetro externo, pois é mais claramente definido e não é afetado pelo efeito do “scuffing” – são riscos que ocorrem na borda da cratera de desgaste, na direção de deslizamento da esfera de ensaio. Trata-se de um fenômeno ainda não completamente compreendido pela comunidade científica e dificulta a medição do diâmetro externo (COZZA, 2011).

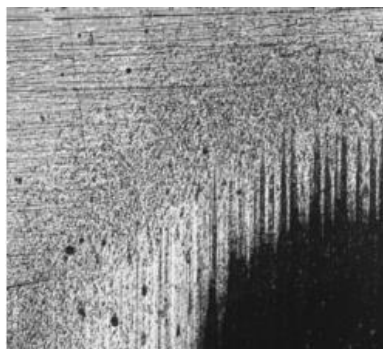


Figura 2.19: Atuação do “scuffing” na borda de uma cratera de desgaste [Fonte: (COZZA, 2011)].

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TI-12CR**

As amostras de Ti-12Cr foram produzidas por metalurgia do pó. Pó hidrogenado de titânio e pós elementares de cromo foram selecionados e então agitados em um misturador rotativo por 1 h. Foi utilizado um pó metálico de cromo com a granulometria de 150  $\mu\text{m}$ . Utilizaram-se peneiras de 74, 53 e 37  $\mu\text{m}$  e aproveitada a fração mais fina do pó a fim de acelerar sua dissolução. Posteriormente, as amostras foram prensadas uniaxial e isostaticamente a frio a uma tensão de 400 MPa e sinterizadas entre 1200°C a 1450°C.

#### **3.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA**

O processo de preparação das amostras para os ensaios iniciou-se com o embutimento a frio, com posterior lixamento utilizando a seguinte sequência de lixas: 240, 400, 600, 800, 1200 e 2400 e polimento com alumina de 0,05  $\mu\text{m}$ . Por fim, as amostras foram imersas em um banho ultrassom em acetona para limpeza de impurezas.

O microscópio óptico OLYMPUS BX51 do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB foi usado para análise preliminar da superfície.

#### **3.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS**

Os filmes foram obtidos usando-se um forno de fusão por feixe de elétrons (JEOL LTD, modelo JEBM-30D), da AMR/IAE/DCTA modificado para a produção de revestimentos metálicos e cerâmicos. Por fim, os revestimentos foram realizados por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD).

A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura das amostras e os parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras e parâmetros do processo de revestimento.

<b>Amostra</b>	<b>Recobrimento</b>
<b>Ti+TiN</b>	Evaporação de Ti + Evaporação de (Ti em N <sub>2</sub> )
<b>Cr+CrN</b>	Evaporação de Cr + Evaporação de (Cr em N <sub>2</sub> )
<b>Cr+CrN+TiN</b>	Evaporação de Cr + Evaporação de (Cr em N <sub>2</sub> ) + Evaporação de (Ti em N <sub>2</sub> )

### **3.4 ENSAIO QUALITATIVO DE RESISTÊNCIA AO RISCO**

Para avaliar a adesão dos filmes foram realizados ensaios de riscamento nas amostras revestidas. Trata-se de um ensaio qualitativo, uma vez que existe um teste normalizado e o procedimento foi padronizado para este caso específico.

As amostras foram submetidas a um carregamento constante de 15 kgf, com um penetrador Brinell de 2,5 mm, num equipamento da marca Pantec do Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da Universidade de Brasília (UnB).

As amostras foram deslocadas manualmente no sentido da extremidade para o centro. O mesmo procedimento de ensaio foi usado para todas as amostras a fim de comparação posterior dos resultados.

### **3.5 ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO**

Com o intuito de analisar as propriedades tribológicas dos filmes Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN foram realizados ensaios de desgaste microabrasivo em um tribômetro CALOWEAR da marca CSM. O equipamento possui configuração de esfera rotativa livre conforme apresentado na Figura 3.1 e pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB. Os principais parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste foram:

- Tipo de esfera: Aço 100Cr6 com diâmetro de 20 mm;
- Força Inicial: 0,115 a 0,150 N;
- Suspensão abrasiva: Alumina – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com granulometria de 1 µm e vazão de 1 gota a cada 2 s;

- ❑ Concentração do abrasivo (em massa): 50% de alumina e 50% de água destilada);
- ❑ Rotação da esfera: ~ 115 rpm.

Conforme citado anteriormente, o tempo é considerado uma variável dependente dos demais parâmetros como distância de deslizamento e número de rotações da esfera.

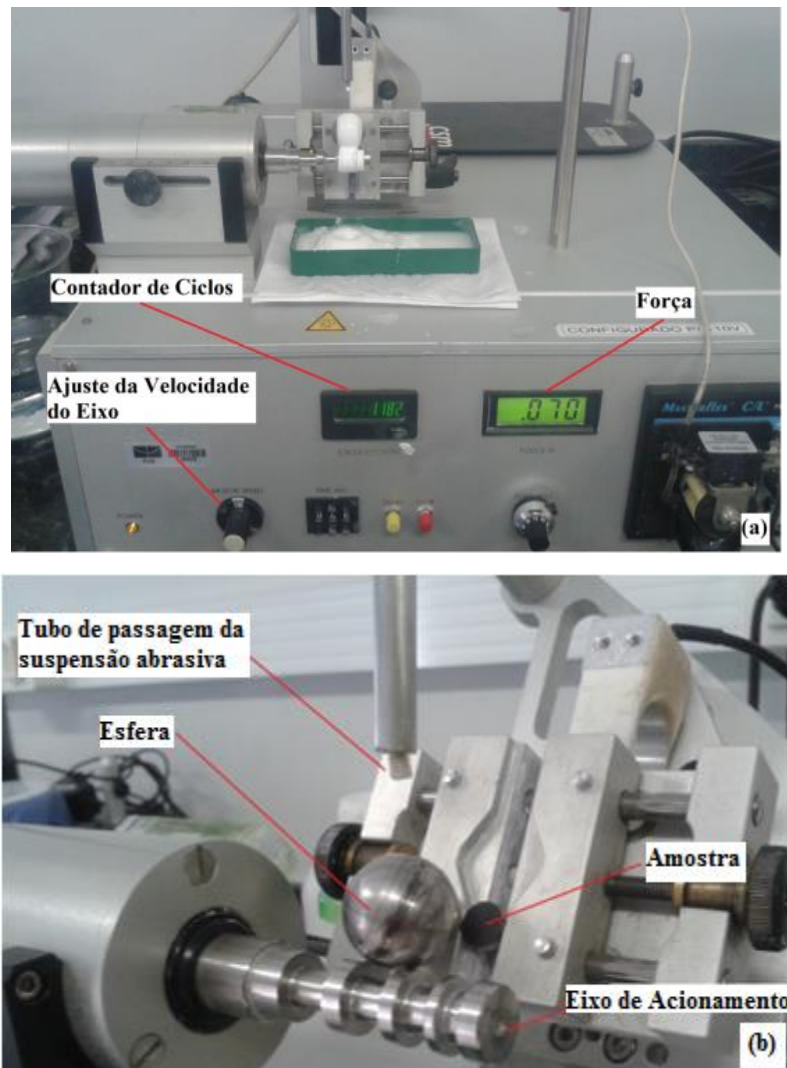


Figura 3.1: Configuração da máquina de desgaste abrasivo CALOWEAR CSM (a) Visão geral do equipamento e (b) Configuração do ensaio.

Durante os ensaios, a suspensão abrasiva foi mantida em um agitador de partículas com o objetivo de evitar a deposição da parte sólida no fundo do recipiente que estava contida. A concentração da suspensão abrasiva foi mantida para todos os ensaios.



Devido as dimensões reduzidas das amostras, cerca de 8 mm de diâmetro, e as restrições referentes ao posicionamento de cada calota de desgaste em relação ao ensaio subsequente foi possível realizar apenas 4 ensaios por amostra.

As distâncias de deslizamento foram inicialmente escolhidas de acordo com o trabalho de (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996) sendo 28 m para o primeiro ensaio e aumentadas a uma razão de 28 m para o ensaio seguinte até a medida de 112 m. Uma amostra de cada tipo de filme foi ensaiada com esses valores de distância de deslizamento com o intuito de realizar uma análise preliminar da resistência ao desgaste de cada filme.

Ao analisar essas primeiras amostras ensaiadas verificou-se que apenas as crateras com maior distância de deslizamento haviam sutilmente atingido o substrato e que, portanto seria necessário aumentar essas distâncias de deslizamento para garantir que o substrato fosse atingido (condição necessária para análise combinada dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato). Dessa forma, foram escolhidas as seguintes distâncias de deslizamento: 325, 625, 675 e 725 m para ensaiar as demais amostras. A Tabela 3.2 apresenta as distâncias de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio.

Tabela 3.2: Distâncias de deslizamento e respectivos tempos de cada ensaio.

<b>Distância de deslizamento [m]</b>	<b>Tempo de ensaio [min]</b>
325	61
625	118
675	127
725	137

Ao final dos ensaios, as amostras foram imersas em acetona durante 15 minutos para um banho de limpeza ultrassom com o intuito de tentar retirar as partículas de alumina que eventualmente estivessem incrustadas nas calotas de desgaste.

### **3.5.1 Métodos de Análise**

Para análise dos dados do ensaio de desgaste microabrasivo foram usados os métodos de Rutherford, Allsopp e Hedenqvist, sendo as equações implementadas no Microsoft Excel

e os gráficos plotados no mesmo software. A Tabela 3.3 traz um resumo dos métodos de análise aqui utilizados bem como a forma como serão denominados daqui a diante.

Tabela 3.3: Resumo dos métodos de análise do desgaste microabrasivo usados.

Método	Equações	a	b	t
<b>Rutherford</b> $V_c/V$	$\frac{S \cdot N}{V} = \left( \frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{k_s}$	Medido	Medido	Pré-determinado
<b>Rutherford</b> $V_s/V$	$\frac{S \cdot N}{V} = \left( \frac{1}{k_s} - \frac{1}{k_c} \right) \frac{V_s}{V} + \frac{1}{k_c}$	Medido	Medido	Pré-determinado
<b>Allsopp</b> $V_c/V_s$	$\frac{S \cdot N}{V_s} = \frac{1}{k_c} \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{k_s}$	Medido	Medido	Pré-determinado
<b>Allsopp</b> $V_s/V_c$	$\frac{S \cdot N}{V_c} = \frac{1}{k_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c}$	Medido	Medido	Pré-determinado
<b>Hedenqvist</b>	$SN - \frac{V_s}{k_s} = \frac{V_c}{k_c}$	Medido	Medido	Pré-determinado

### 3.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA

As amostras receberam um ataque químico de 30 segundos por imersão em uma solução ácida – reagente Kroll (3 ml de  $H_2F_2$  – ácido fluorídrico, 6 ml de  $HNO_3$  – ácido nítrico e 100 ml de  $H_2O$  – água destilada) que é usado melhorar a visualização de contrastes em titânio e suas ligas. O objetivo de tal ataque era diferenciar os filmes dos seus substratos nas crateras de desgaste e melhorar a identificação do filme para medir suas espessuras.

Para análise da espessura do filme, as amostras foram cortadas transversalmente e passaram pelo mesmo processo de preparação metalográfica anteriormente citado (lixamento utilizando a seguinte sequência de lixas: 240, 400, 600, 800, 1200 e 2400 e polimento com alumina de 0,05  $\mu m$ ) e em seguida atacadas quimicamente com a mesma solução ácida citada acima.

#### 3.6.1 Microscopia Confocal

Imagens das sessões transversais das amostras e dos riscos dos ensaios de riscamento foram obtidas em um microscópio Confocal Olympus LEXT OST 4100 que pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB. O feixe de

laser do equipamento, com comprimento de onda de 405 nm, permite uma resolução máxima, no plano xy de 0,12  $\mu\text{m}$ . As espessuras dos filmes foram medidas por meio do software do equipamento.

### **3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

As crateras de desgaste foram analisadas no modo de elétrons retro-espalhados em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 7100 FA Field Emission, com velocidade de aceleração até 30 KV e resolução garantida de 3 nm com 15 KV e 4 nano amperes. O equipamento pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB.

### **3.7 ENSAIO DE MICRODUREZA**

O equipamento usado para obtenção da microdureza Vickers das amostras foi o *Microhardness Tester* FM 700 da Future-Tech que pertence a Faculdade UnB Gama. O mesmo possui um indentador de diamante cuja base tem geometria piramidal quadrada com ângulo de incidência de 136°. Foram aplicadas cargas de 50, 100, 300 e 500 gf durante 10 s para obtenção do perfil de dureza das amostras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MICRODUREZA VICKERS

Os valores médios e os desvios padrões das medidas de microdureza Vickers para as cargas 50, 100, 300 e 500 gf aplicadas durante 10 s nas amostras com e sem filme são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. Foi analisada uma amostra de cada um dos filmes, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, e uma amostra sem recobrimento, Ti-12Cr.

Tabela 4.1: Valores das microdurezas Vickers para cada carga.

Carga (gf)	Ti-12Cr		Ti+TiN		Cr+CrN		Cr+CrN+TiN	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
50	353,8	51,9	1301,9	223,375	836,6	100,5	1086,3	98,5
100	337,4	25,2	1047,3	51,675	832,5	36,3	859,1	54,1
300	331,6	29,6	634,45	49,775	644,1	32,2	563,8	89,4
500	340,8	47,0	555,3	23,65	565,0	23,7	537,5	21,5

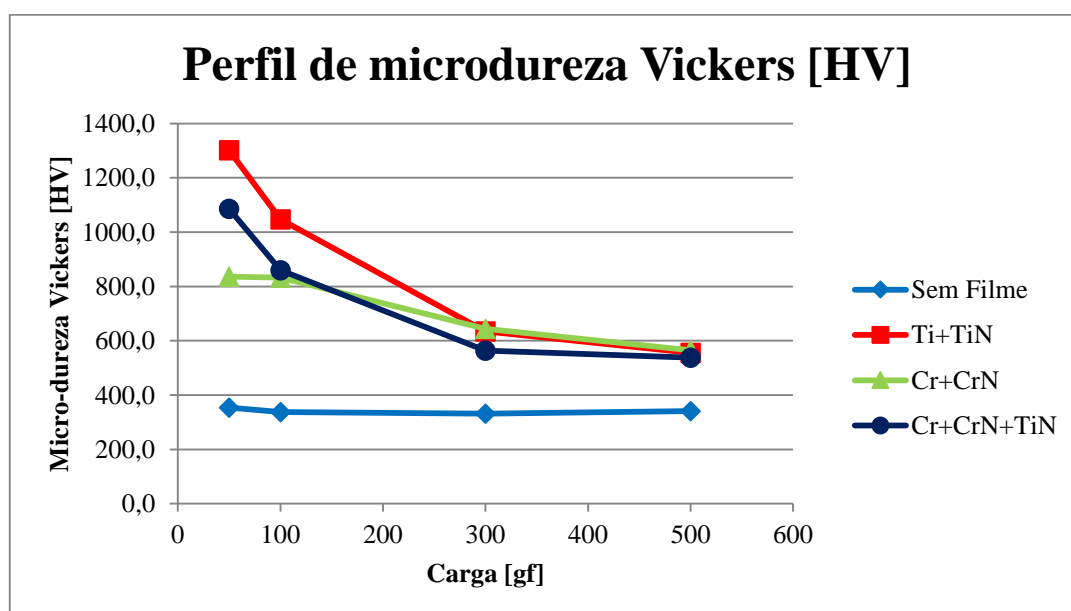


Figura 4.1: Perfil de microdureza Vickers das amostras recobertas, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN e da amostra sem recobrimento, Ti-12Cr.

O titânio comercialmente puro possui uma dureza Vickers que varia entre 90 e 160 HV, enquanto as ligas de titânio apresentam dureza entre 250 e 500 HV. A amostra de Ti-12Cr apresentou uma microdureza média de cerca de 300 HV para todas as cargas aplicadas. Pode-se verificar também que a liga sem revestimento possui valores de microdureza abaixo de todas as amostras com revestimento analisadas, independentemente do recobrimento usado. A Tabela 4.2 mostra a dureza Vickers dos filmes TiN e CrN apresentada pela literatura.

Tabela 4.2: Dureza Vickers dos filmes finos TiN e CrN [Adaptado de (BUNSHAH, 2001; HONES; SANJINES; LEVY, 1997; TAMURA et al., 2002)].

<b>Material</b>	<b>Dureza – Filme fino</b>	<b>Módulo de Elasticidade</b>
	<b>[HV]</b>	<b>[GPa]</b>
<b>TiN</b>	1300	440
<b>CrN</b>	1100	400

O valor medido da microdureza do filme Ti+TiN, Tabela 4.1, correspondeu ao valor encontrado na literatura conforme mostrado na Tabela 4.2. Já o filme Cr+CrN apresentou dureza menor que os valores de referência, que pode ter sofrido influência da deformação plástica do substrato (HAINSWORTH; SOH, 2003).

No gráfico da Figura 4.1 pode-se perceber também uma tendência de diminuição da microdureza Vickers com o aumento da carga aplicada para as amostras recobertas. Esta diminuição pode ser associada com aumento da profundidade atingida pelo penetrador Vickers, de forma que quanto maior a carga aplicada maior é a influência do substrato na microdureza (HAINSWORTH; SOH, 2003).

Nos ensaios com as cargas mais baixas, 50 e 100 gf, ou seja, onde se tem menor influência do substrato, é possível observar as maiores durezas obtidas para todos os filmes. Comparando os filmes simples, Ti+TiN e Cr+CrN, pode-se perceber ainda, que o filme Ti+TiN apresenta dureza maior que Cr+CrN, conforme relatado por outros pesquisadores (NORDIN; LARSSON, 1999), (BARSHILIA; JAIN; RAJAM, 2003).

De maneira geral, comparando as microdurezas de todos os revestimento vemos que o filme Ti+TiN apresenta maior dureza dentre os filmes estudados, seguido pelo filme Cr+CrN+TiN, sendo o revestimento de Cr+CrN o que apresentou a menor microdureza.

Segundo (BARSHILIA; JAIN; RAJAM, 2003) a dureza de revestimentos como a do filme Cr+CrN+TiN segue a chamada Regra da Mistura (BUNSHAH, 2001), onde a dureza do filme é uma média da dureza dos filmes simples usados. No entanto, a máxima dureza encontrada para os diversos períodos de modulação dos filmes TiN/CrN estudados por (BARSHILIA; JAIN; RAJAM, 2003) foi cerca de duas vezes maior que o valor estipulado pela Regra da Mistura para seus dados, assim como o trabalho de (GÓMEZ et al., 2011) onde a dureza Vickers dos filmes multicamadas de CrN/TiN foi superior a do TiN e CrN.

Nesta pesquisa, a microdureza para o filme Cr+CrN+TiN foi bem próxima ao valor estipulado pela Regra da Mistura usando os valores medidos dos filmes Ti+TiN e Cr+CrN para a carga de 50 gf como referência para o cálculo. Na Tabela 4.3 é possível observar esses valores.

Tabela 4.3: Comparação da microdureza pela Regra da Mistura.

	Ti+TiN	Cr+CrN	Cr+CrN+TiN Regra da Mistura	Cr+CrN+TiN Medido
<b>Microdureza Vickers</b>				
[HV]	1301,9	836,6	1069,25	1086,3
<b>(Carga 50 gf)</b>				

Sabe-se, no entanto, que o desempenho mecânico de materiais com revestimento é fortemente influenciado pelo substrato em que foi depositado bem como pelas condições de deposição dos filmes. Uma variedade de mecanismos vem sendo apresentada para explicar essas mudanças nas propriedades mecânicas dos revestimentos multicamadas.

As pesquisas indicam que além do período de modulação, a dureza é também influenciada pela polarização do substrato que por sua vez influencia o tamanho do grão. Outro fator que também influencia a dureza é a temperatura do substrato durante a deposição, o que

acredita-se ser por causa da redução da porosidade dos revestimentos a temperaturas de deposição mais elevadas (BARSHILIA; JAIN; RAJAM, 2003).

## 4.2 ABRASIVO

O abrasivo usado foi o óxido de alumínio –  $Al_2O_3$ , mais conhecido como alumina, com tamanho de partícula de 1  $\mu m$ . Para o desgaste abrasivo, basicamente três parâmetros relacionados às partículas abrasivas têm influência no coeficiente de desgaste: dureza, forma e tamanho.

Sabe-se que a dureza da alumina é dada como 2000 HV. A forma e o tamanho do abrasivo serão analisados através de microscopia em partículas do abrasivo usado nos ensaios. A Figura 4.2 mostra algumas dessas partículas.

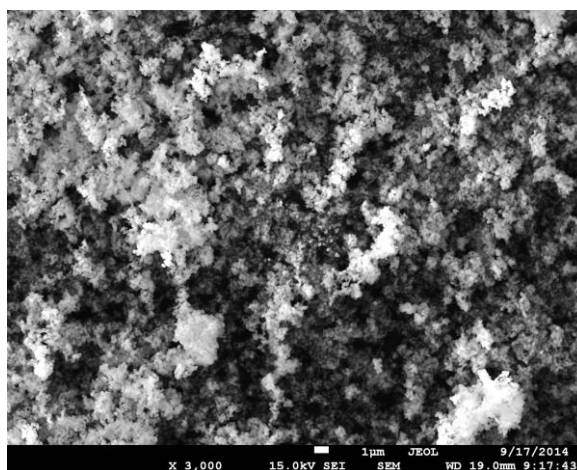


Figura 4.2: Partículas de alumina –  $Al_2O_3$ .

A Tabela 4.4 sintetiza os valores das microdurezas dos filmes, do abrasivo, bem como o valor da relação  $H_A/H_S$ , dureza do abrasivo pela dureza da superfície do material desgastado, e a definição do regime de desgaste abrasivo.

Tabela 4.4: Valores de  $H_S/H_A$  e a respectiva classificação do regime de desgaste abrasivo (COZZA, 2011).

Filme	Microdureza do filme (50 gf) [HV]	Alumina [HV]	$H_A/H_S$	Regime de desgaste abrasivo
Ti+TiN	1301,9	2000	1,5	Transição/Severo
Cr+CrN	836,6		2,4	Severo
Cr+CrN+TiN	1086,3		1,8	Severo

Para os filmes Cr+CrN e Cr+CrN+TiN o regime de desgaste abrasivo foi o severo e, como discutido anteriormente, nesta região, a dureza das partículas abrasivas, praticamente, não interferem nos valores dos coeficientes de desgaste. Já o filme Ti+TiN apresentou um valor de  $H_A/H_S$  no limite superior da região de transição e desse modo pode-se considerar a dureza do abrasivo influenciou de maneira significativa na quantidade de material removido nos ensaios de desgaste abrasivo.

A partir da Figura 4.3 é possível identificar que as partículas da alumina usada não são pontiagudas e que possuem bordas mais suaves, mais próximas à forma esférica. Pode-se observar também que as partículas possuem dimensão inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

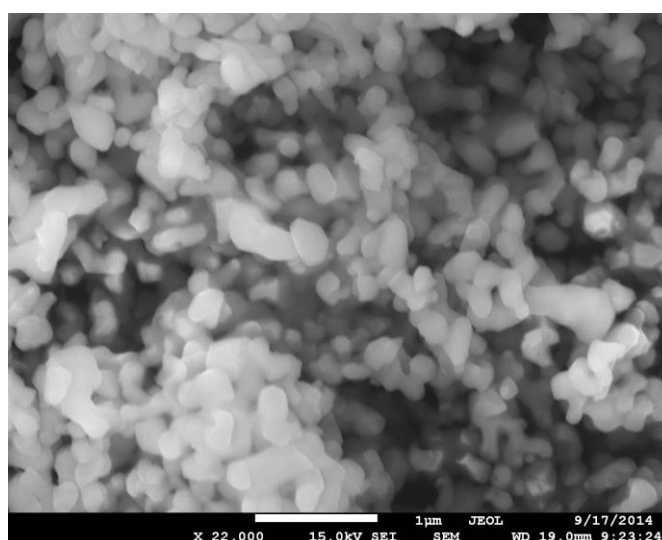


Figura 4.3: Forma e tamanho das partículas de alumina –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1  $\mu\text{m}$ .

(COZZA, 2011) investigou a influência da forma e tamanho das partículas abrasivas no coeficiente de desgaste e confirmou os resultados obtidos por outros trabalhos através de seus ensaios, onde constatou que:

- ❑ O coeficiente de desgaste é inversamente proporcional ao fator de circularidade;
- ❑ O coeficiente de desgaste é proporcional ao tamanho das partículas.

#### 4.3 ESPESSURA DO FILME

As espessuras dos filmes foram determinadas por microscopia confocal onde foi possível observar claramente o substrato e os filmes. Para o filme Cr+CrN+TiN pode-se ainda



visualizar ambos os filmes empregados. A Figura 4.4, a Figura 4.5 e a Figura 4.6 mostram as seções transversais das amostras revestidas com os filmes Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+Ti+TiN, respectivamente.

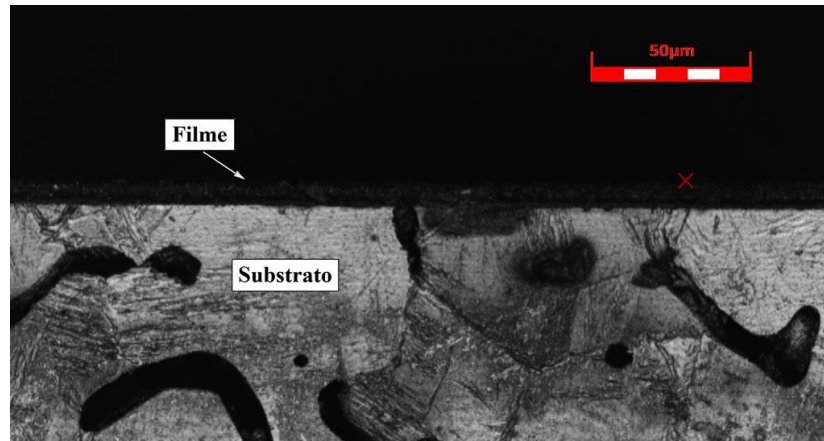


Figura 4.4: Filme Ti+TiN (acima) + Substrato (abaixo).

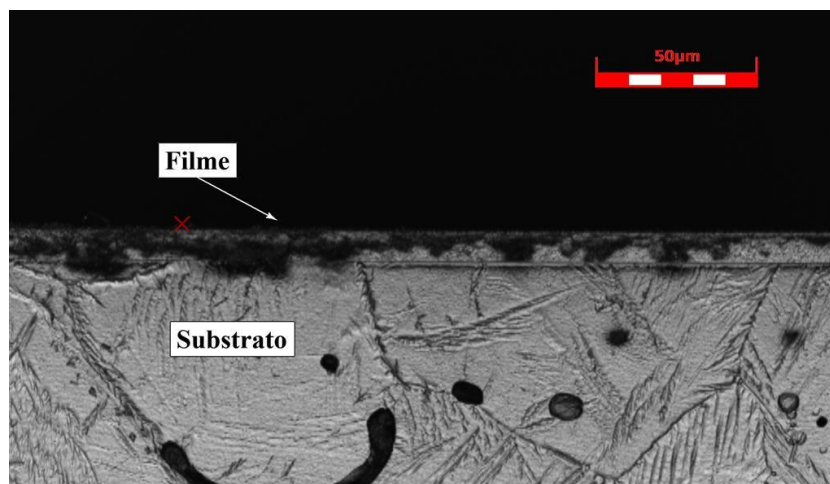


Figura 4.5: Filme Cr+CrN (acima) + Substrato (abaixo).

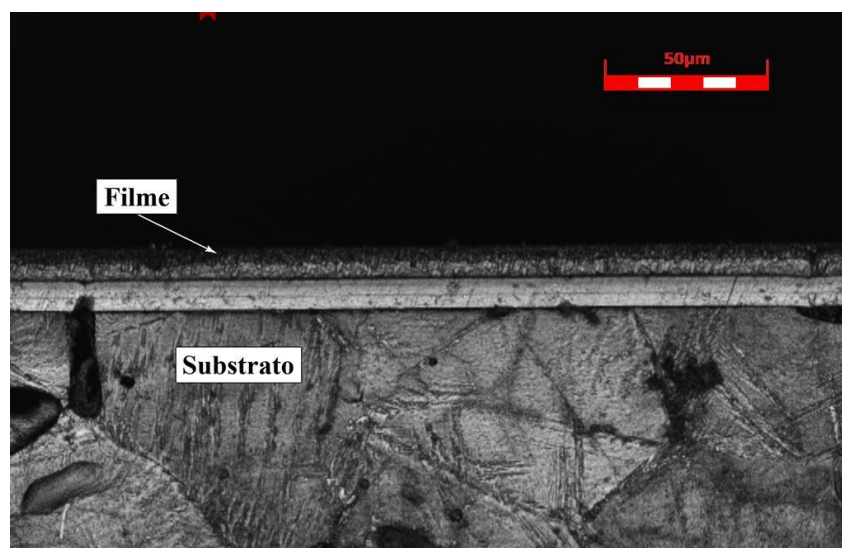


Figura 4.6: Filme Cr+CrN+TiN (acima) + Substrato (abaixo).

É possível observar ainda que, em todas as amostras, houve uniformidade dos revestimentos, sem a presença de defeitos ou descontinuidades nos filmes. As amostras foram atacadas quimicamente para melhor diferenciação das partes analisadas. Os valores médios das espessuras dos filmes foram determinados a partir de medições com o software do microscópio em diversos pontos ao longo da extensão da seção transversal dos filmes. Esses valores e seus respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Espessuras médias dos filmes.

<b>Filme</b>	<b>Espessura Média [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Ti + TiN</b>	9,34	0,90
<b>Cr + CrN</b>	8,75	0,08
<b>Cr + CrN + TiN</b>	11,03	0,39

#### **4.4 ADESÃO DO FILME**

A adesão dos revestimentos foi avaliada por meio de um ensaio qualitativo de riscamento dos filmes. A Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 mostram imagens de MEV dos riscos nas amostras Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, respectivamente.

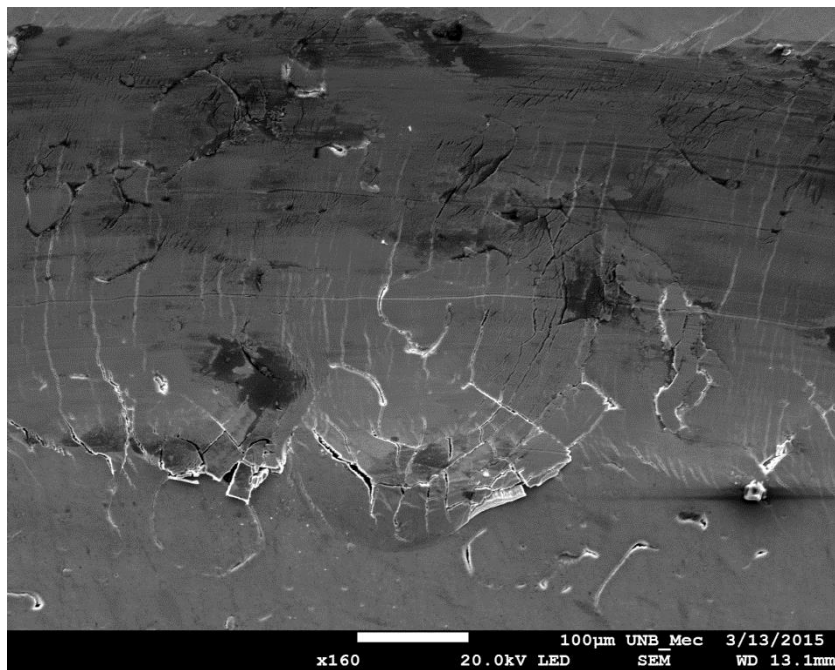
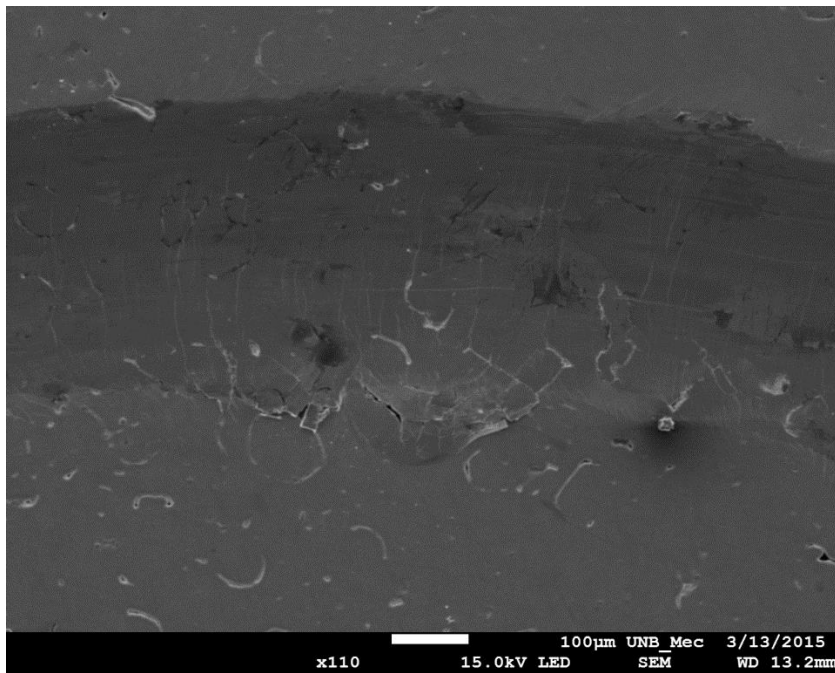
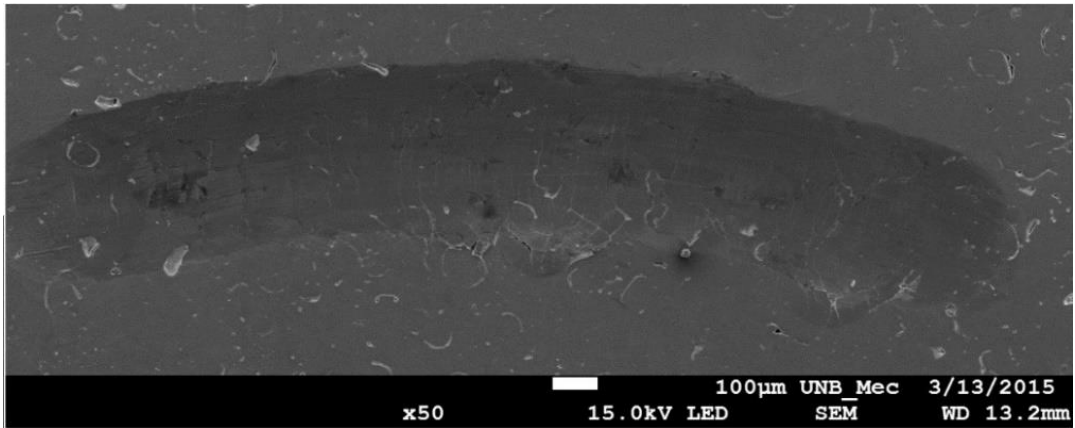


Figura 4.7: Marca do teste de riscamento da amostra Ti+TiN.

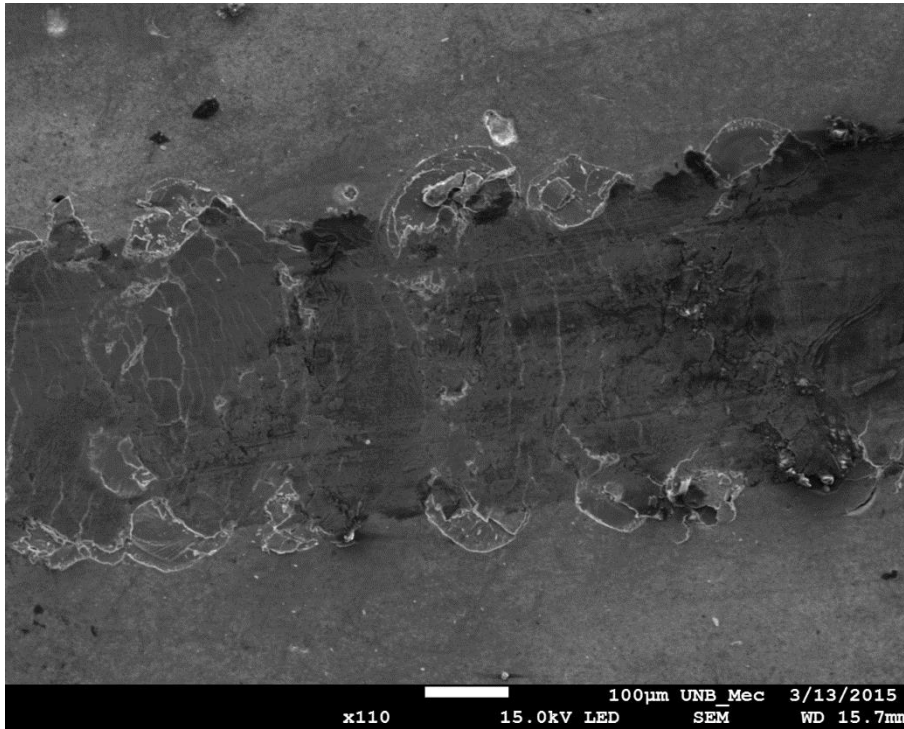
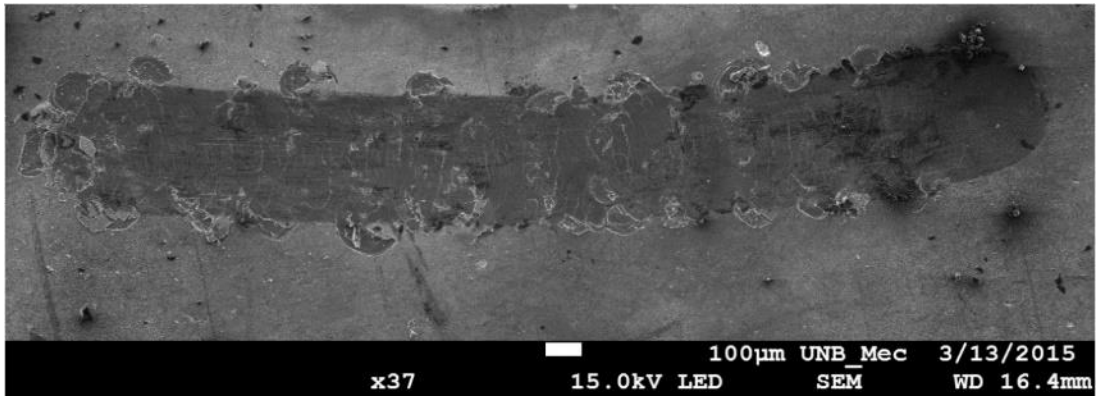


Figura 4.8: Marca do teste de riscamento da amostra Cr+CrN.

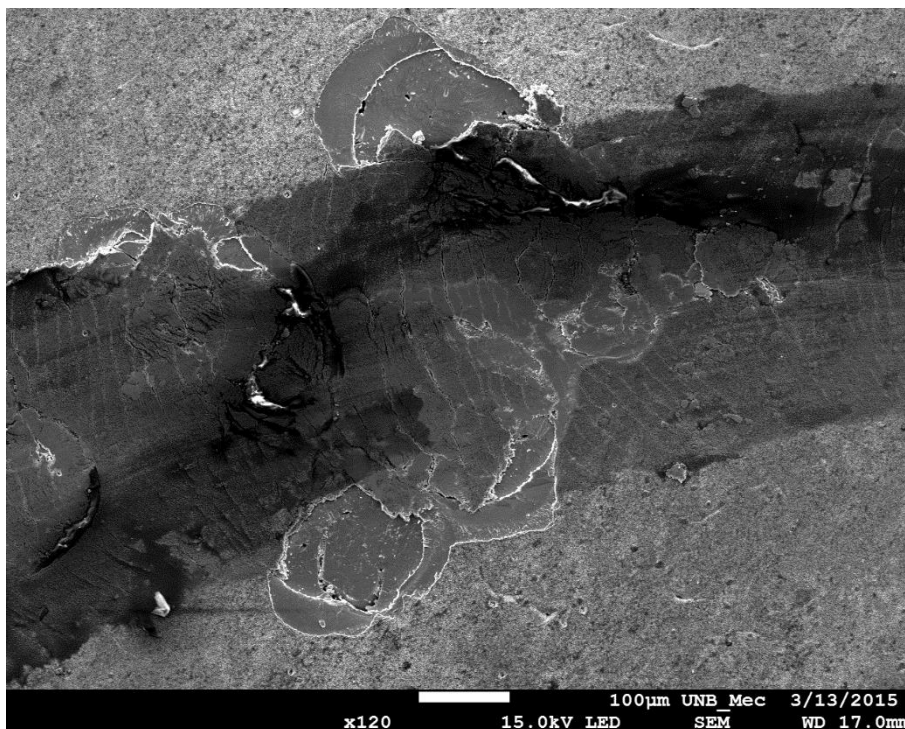
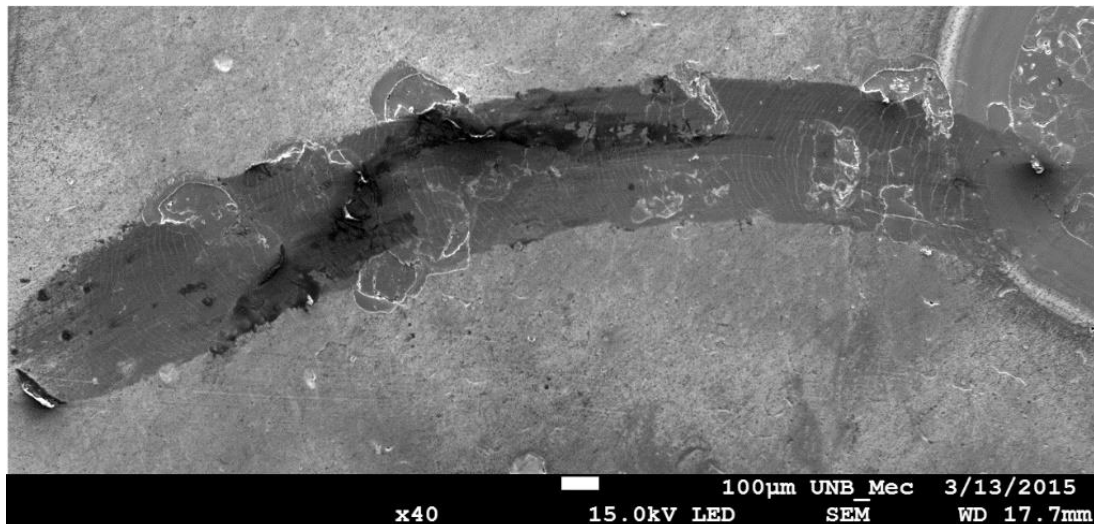


Figura 4.9: Marca do teste de riscamento da amostra Cr+CrN+TiN.

Podemos notar pela Figura 4.7 que o filme Ti+TiN permaneceu aderido ao substrato e em apenas um ponto o filme sofreu danos. É possível observar ainda nas imagens com maior aumento algumas fraturas no fundo do risco. Já na Figura 4.8 e na Figura 4.9 que correspondem aos filmes Cr+Cr e Cr+CrN+TiN, respectivamente, além de fraturas no trilho por onde o penetrador passou observa-se lascas nas bordas do risco. A fim verificar se os filmes de fato sofreram delaminação foram gerados mapas composicionais nos riscos que são apresentados nas Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12.

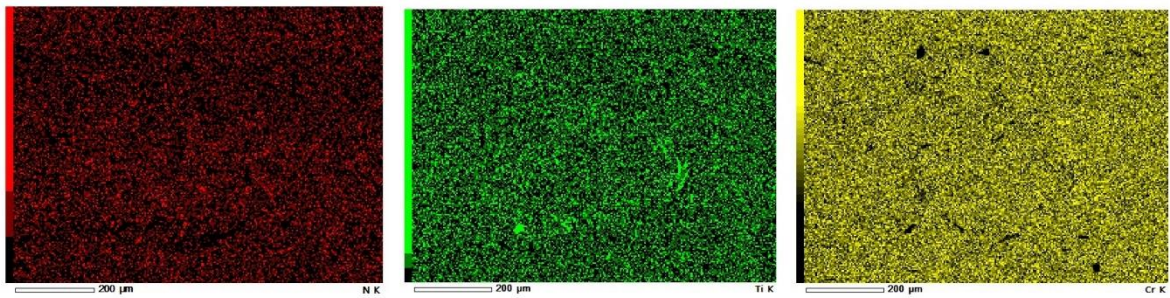
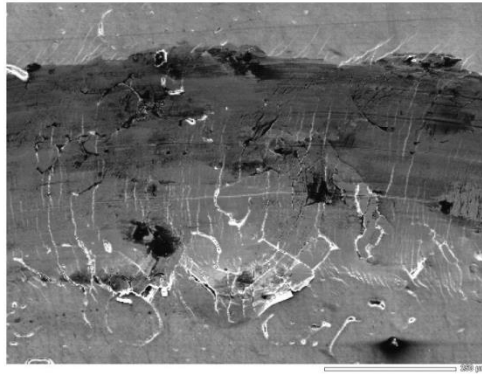


Figura 4.10: Mapa composicional da amostra com filme Ti+TiN. O filme não sofreu degradação durante o ensaio.

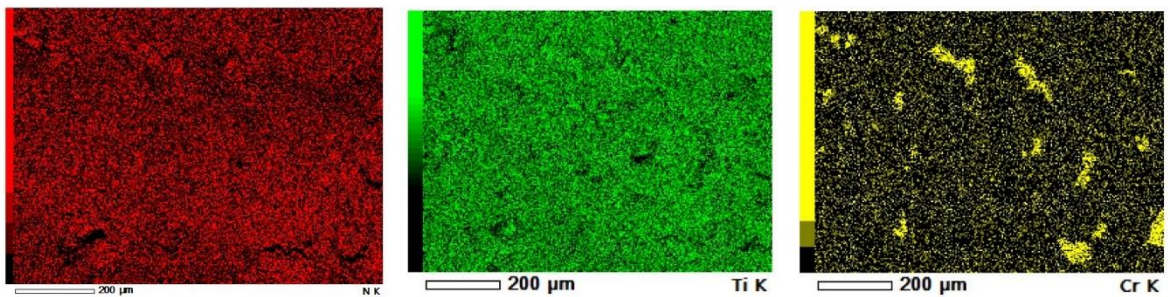
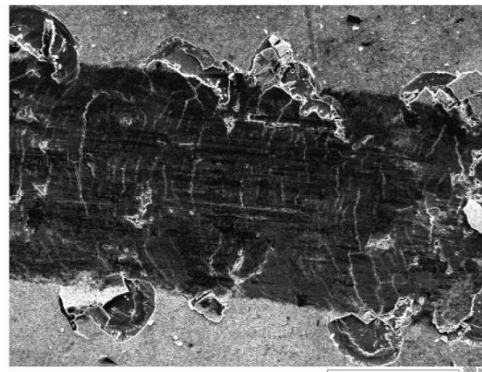


Figura 4.11: Mapa composicional da amostra com filme Cr+CrN. A concentração de Cr nas lascas do risco indica que o filme sofreu delaminação.

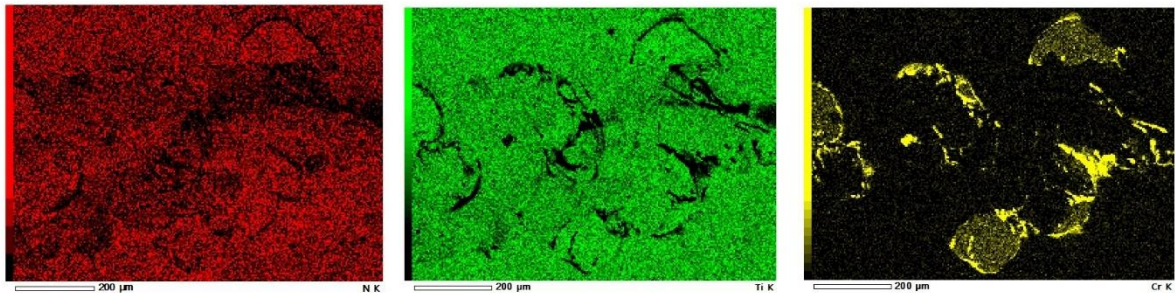
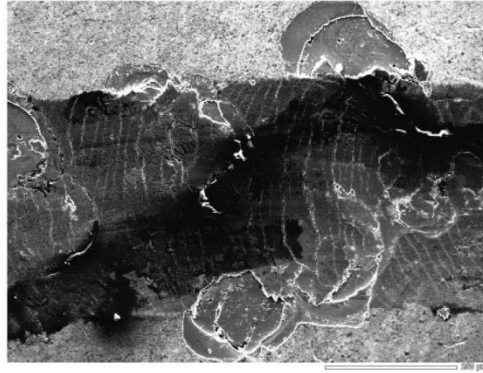


Figura 4.12: Mapa composicional da amostra com filme Cr+CrN+TiN. A concentração de Ti e Cr nas lascas do risco indica que o filme sofreu delaminação.

O filme Ti+TiN (Figura 4.7 e Figura 4.10) sofreu uma falha chamada de fratura conformal (*conformal cracking*), que é caracterizado por fraturas no fundo das trilhas, com fissuras semicirculares paralelas à superfície de contato (BULL, 1991), de maneira que o filme permaneceu aderido ao substrato sem maiores danos. As fissuras não expuseram o substrato e também não se propagaram ao longo da superfície, um sinal de que o filme Ti+TiN teve uma boa aderência ao substrato de Ti-12Cr.

Quanto aos filmes Cr+CrN (Figura 4.8 e Figura 4.11) e Cr+CrN+TiN (Figura 4.9 e Figura 4.12) ambos apresentaram fratura devido à deformação (*buckling failure*), que é caracterizado pela delaminação parcial à frente da ponta deslizante, o material do revestimento é conseqüentemente dobrado (deformado no sentido do avanço do risco), devido às tensões desenvolvidas, e fraturado numa forma semicircular. Devido à pressão da ponta, este material ao ser deformado é ao mesmo tempo inserido no fundo do trilho, enquanto que nas partes laterais do fundo da pista há um levantamento de pequenas lascas de revestimento que são posteriormente depositadas à superfície do revestimento e paralelamente à direção do risco. Nos mapas composicionais da Figura 4.11 e da Figura 4.12 existe uma grande concentração de Cr na região dessas lascas o que indica que de

fato houve delaminação do filme. Esse tipo de falha resulta de um campo compressivo que precede a ponta deslizante e, por isso são também denominadas como falhas compressivas (BULL, 1991; TAVARES et al., 1999).

#### **4.5 DESGASTE MICROABRASIVO**

A princípio, conforme comentado anteriormente, uma amostra de cada tipo de filme foi ensaiada com algumas das distâncias de deslizamento usadas por (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996), os parâmetros desses ensaios são apresentados abaixo:

- ❑ Distâncias de deslizamento: 28, 56, 84 e 112 m;
- ❑ Abrasivo: Alumina –  $Al_2O_3$  com partículas de 1  $\mu m$ ;
- ❑ Concentração do abrasivo (em massa): 50% alumina e 50% água destilada;
- ❑ Rotação da esfera: ~ 115 rpm.

A partir desses ensaios prévios foi constatado que o substrato não fora atingido e que para romper o filme e atingir o substrato (condição necessária para análise combinada dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme), seria preciso aumentar as distâncias de deslizamento dos ensaios. Estas foram então definidas como: 325, 625, 675 e 725 m. Com as distâncias de deslizamento maiores o substrato foi de fato atingido. Os demais parâmetros de ensaio foram mantidos.

A seguir, é discutida a obtenção do regime permanente de desgaste, bem como os modos de desgaste atuantes durante os ensaios e os coeficientes de desgaste abrasivo do filme e do substrato obtidos pelos métodos apresentados anteriormente para a amostra sem filme e as amostras revestidas com os filmes Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN.

##### **4.5.1 Regime Permanente de Desgaste**

A intensidade do desgaste abrasivo pode ser observada através de relações tais como a evolução dos diâmetros das crateras de desgaste com o aumento do tempo de ensaio. A Figura 4.13 mostra graficamente essa relação para a amostra sem filme e na Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16 é possível observar a evolução tanto dos diâmetros externos quanto internos para as amostras com filme de Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, respectivamente. A Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 mostram as crateras de desgaste com suas respectivas distâncias de deslizamento.



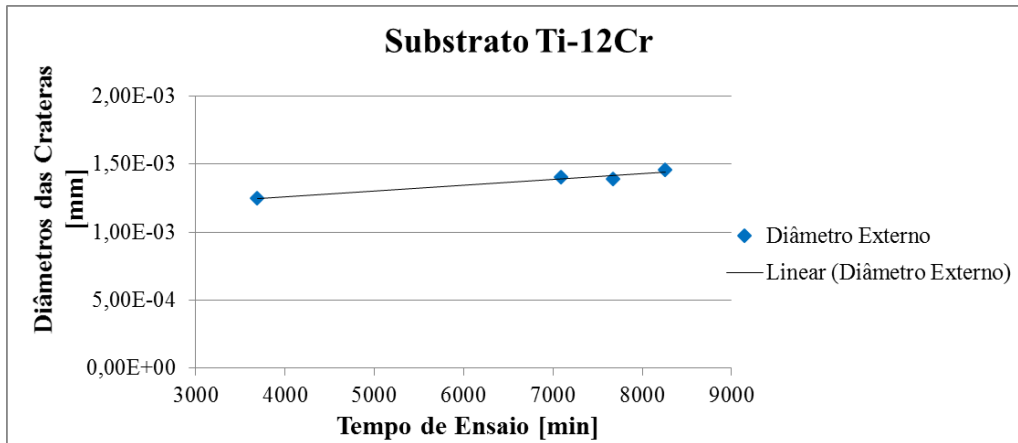


Figura 4.13: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para a amostra sem filme.

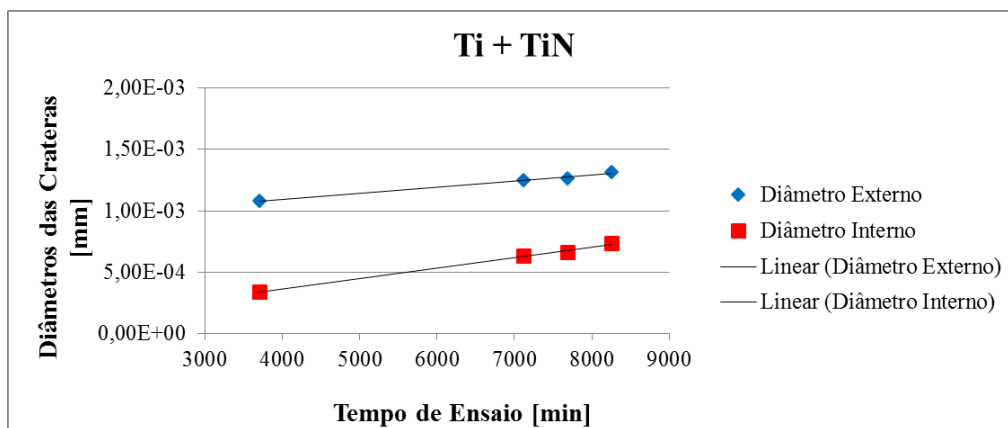


Figura 4.14: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para as amostras revestidas com filmes de Ti + TiN.

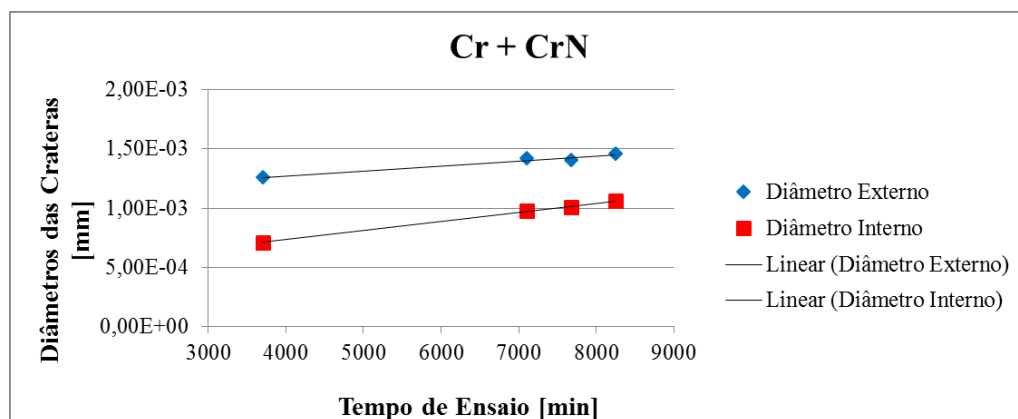


Figura 4.15: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para as amostras revestidas com filmes de Cr + CrN.

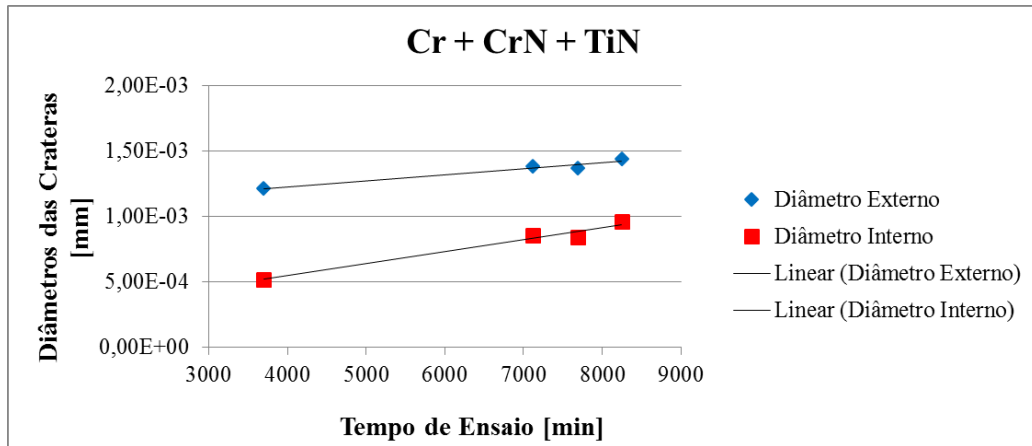
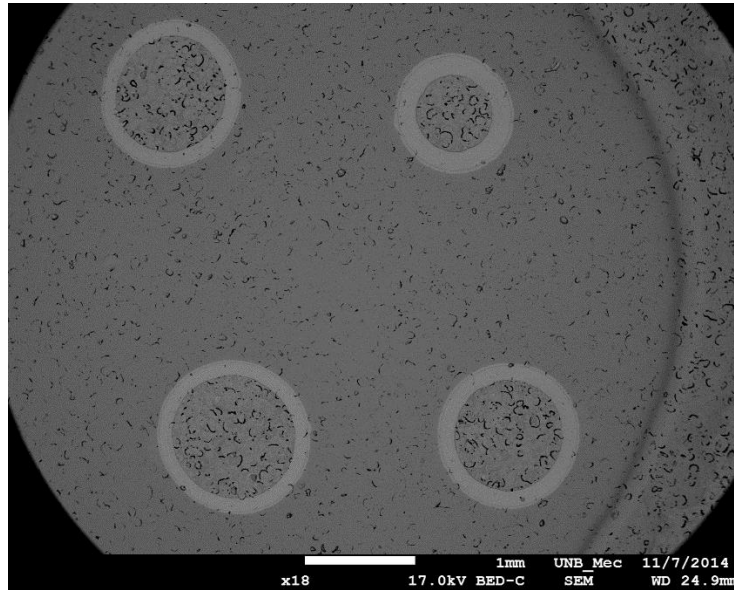
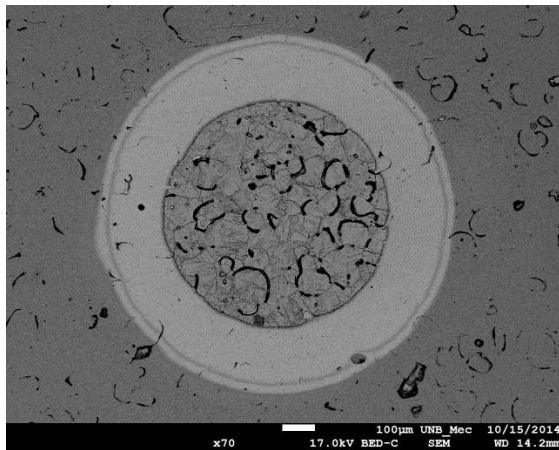


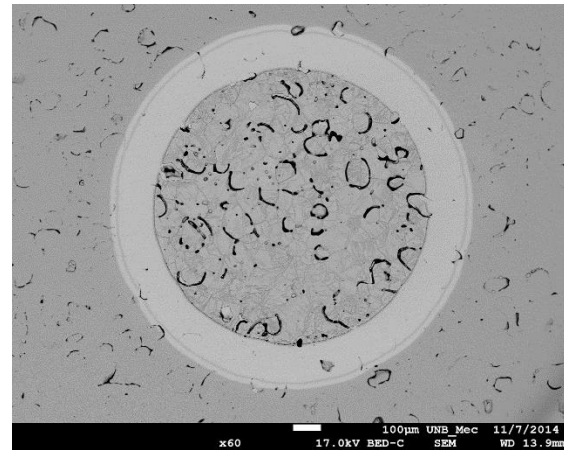
Figura 4.16: Evolução dos diâmetros das crateras de desgaste em função do tempo de ensaio para a amostra revestida com filmes de Cr + CrN + TiN.



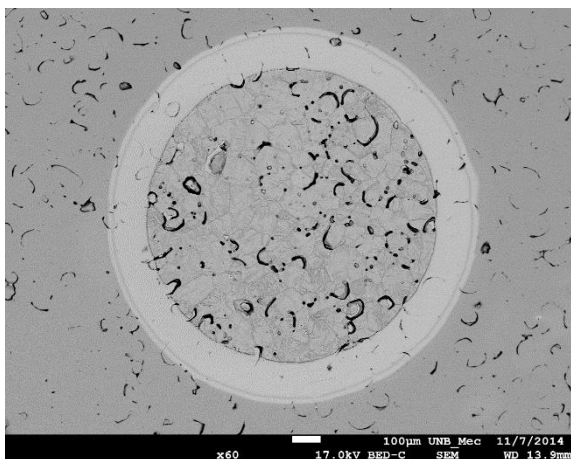
(a)



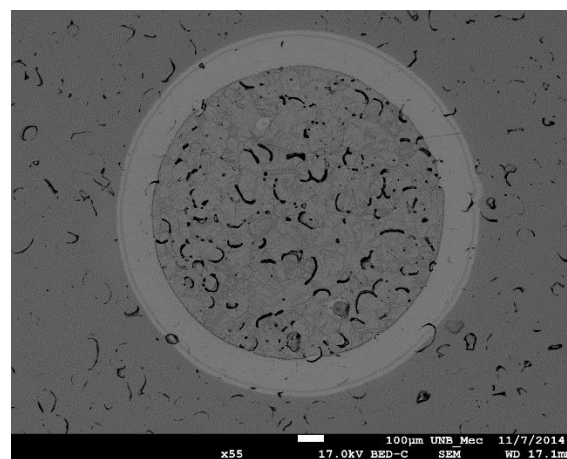
(b)



(c)

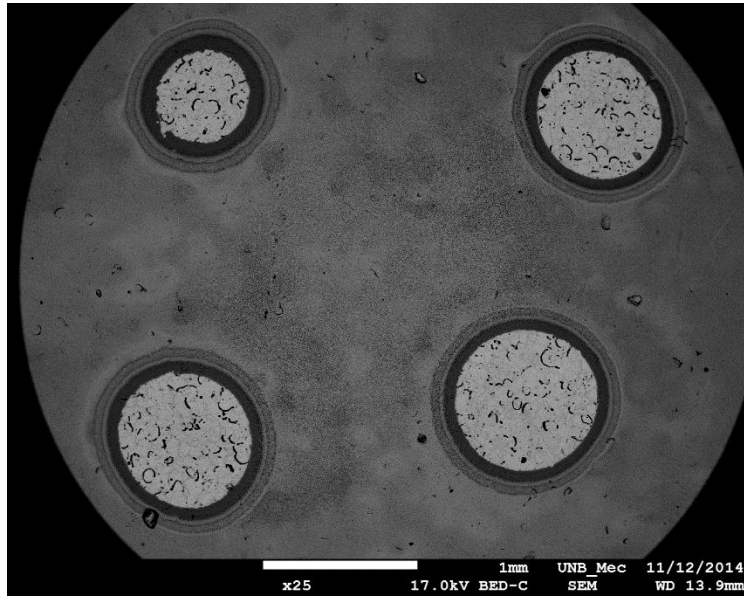


(d)

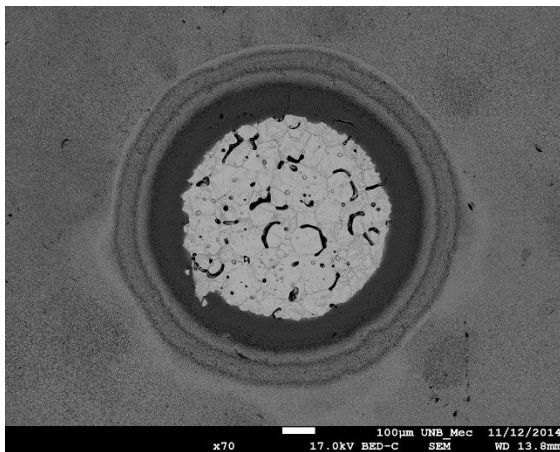


(e)

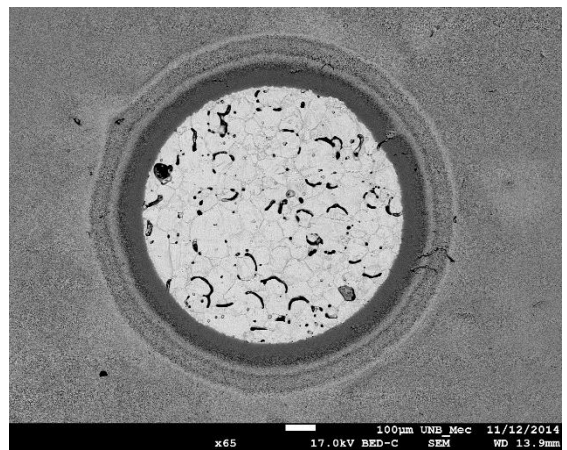
Figura 4.17: Calotas de desgaste na amostra de filme Ti+TiN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 –  $S = 325$  m, (c) Calota 2 –  $S = 625$  m, (d) Calota 3 –  $S = 675$  m e (e) Calota 4 –  $S = 725$  m.



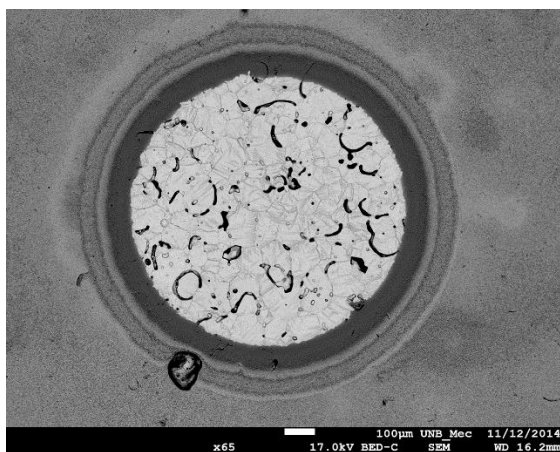
(a)



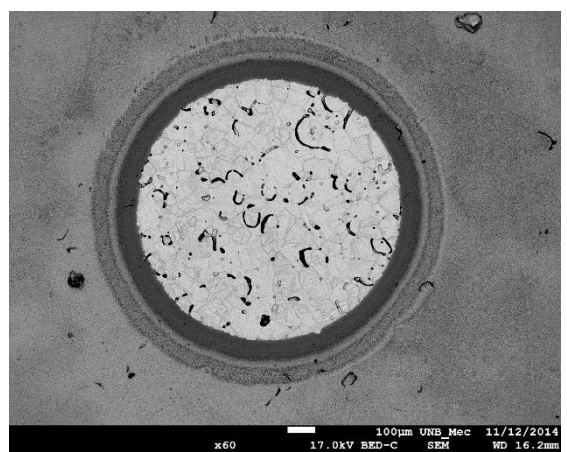
(b)



(c)

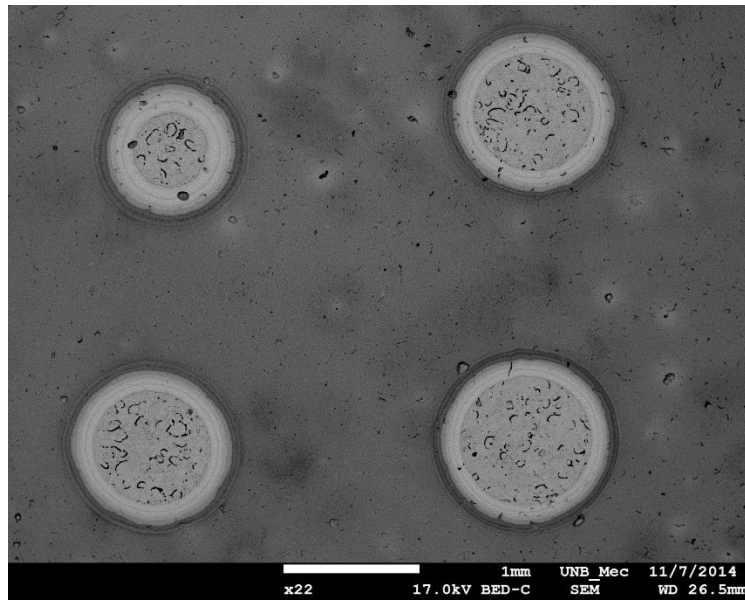


(d)

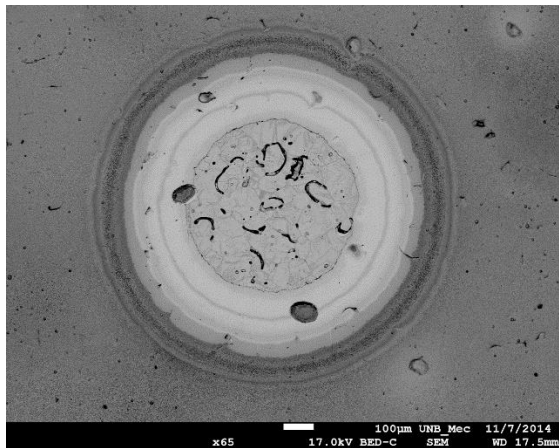


(e)

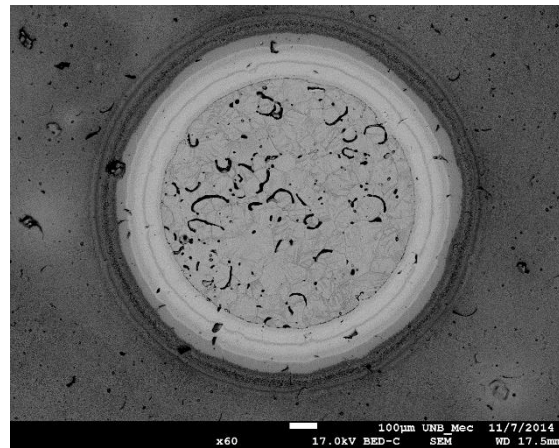
Figura 4.18: Calotas de desgaste na amostra de filme Cr+CrN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 –  $S = 325$  m, (c) Calota 2 –  $S = 625$  m, (d) Calota 3 –  $S = 675$  m e (e) Calota 4 –  $S = 725$  m.



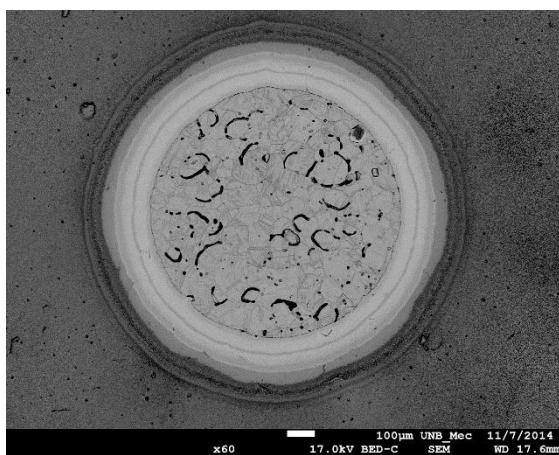
(a)



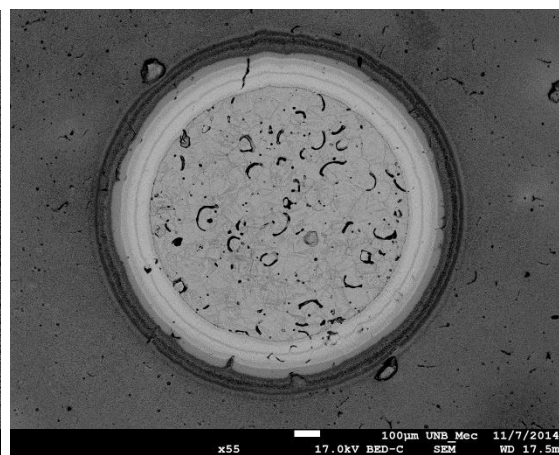
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.19: Calotas de desgaste na amostra de filme Cr+CrN+TiN: (a) Vista geral das calotas, (b) Calota 1 –  $S = 325$  m, (c) Calota 2 –  $S = 625$  m, (d) Calota 3 –  $S = 675$  m e (e) Calota 4 –  $S = 725$  m.

Pode-se perceber então que os diâmetros das crateras de desgaste, tanto externos quanto internos, tendem a aumentar com o aumento do tempo de ensaio, de forma que nas três última crateras, cujos tempos são muito próximos, esse aumento não é tão expressivo quanto o aumento dos diâmetros, interno e externo, da primeira para a segunda cratera, cuja diferença de tempo foi maior.

Da mesma maneira, o volume total de material desgastado também aumenta com aumento das distâncias de deslizamento. A Figura 4.20 mostra a evolução do processo de desgaste para amostra sem filme e, na Figura 4.21, Figura 4.22 e Figura 4.23 essa mesma relação pode ser vista para as amostras com os filmes de Ti + TiN, Cr + CrN e Cr + CrN + TiN, respectivamente, sendo que para as amostras com filme, o volume total de desgaste é a soma dos volumes desgastados no filme e no substrato.

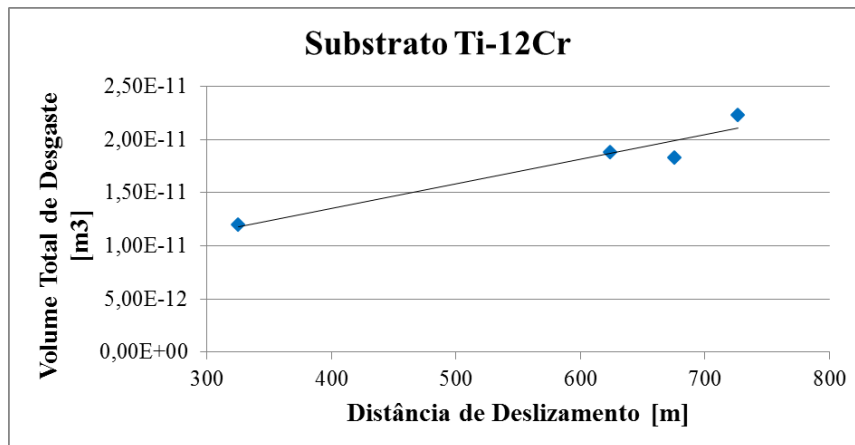


Figura 4.20: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para amostra sem filme.

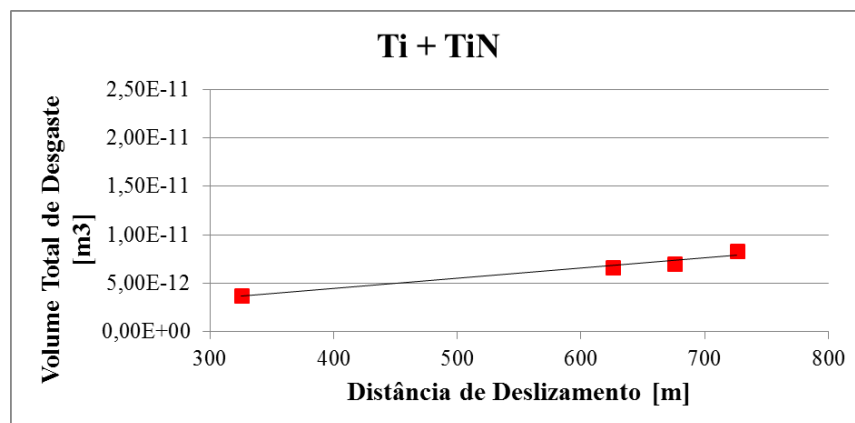


Figura 4.21: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Ti+TiN.

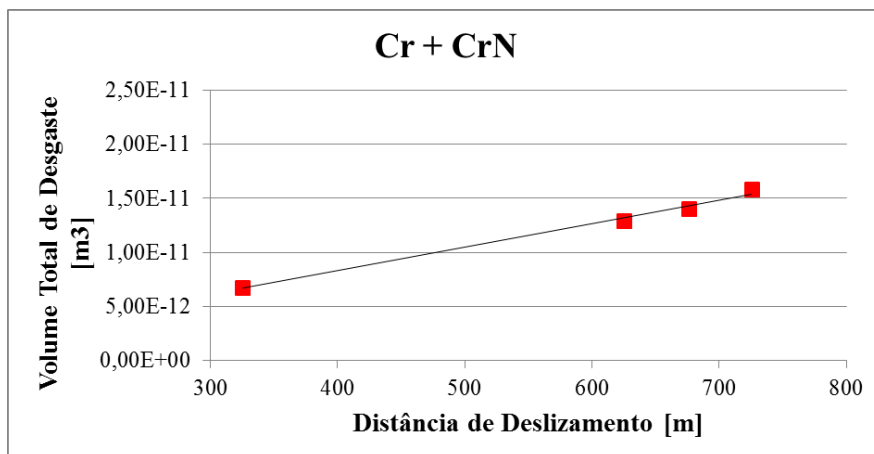


Figura 4.22: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Cr+CrN.

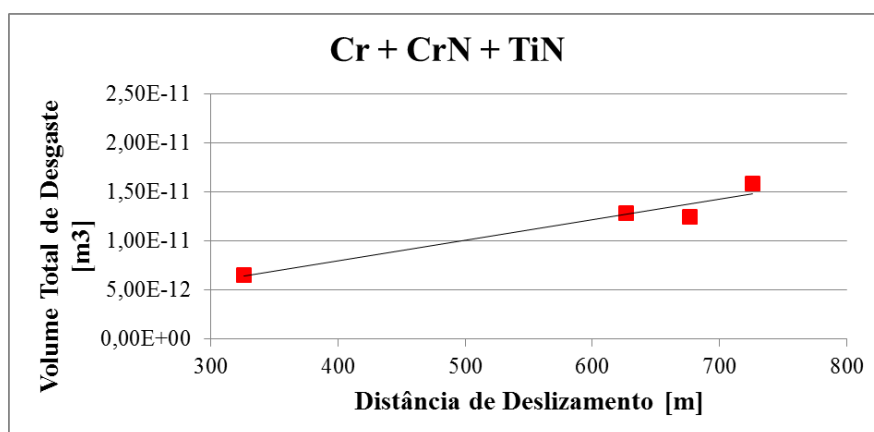
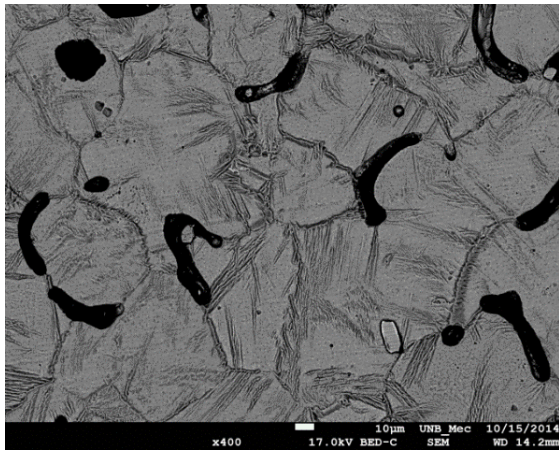


Figura 4.23: Volume total de material desgastado em função do distância de deslizamento para revestimento de Cr+CrN+TiN.

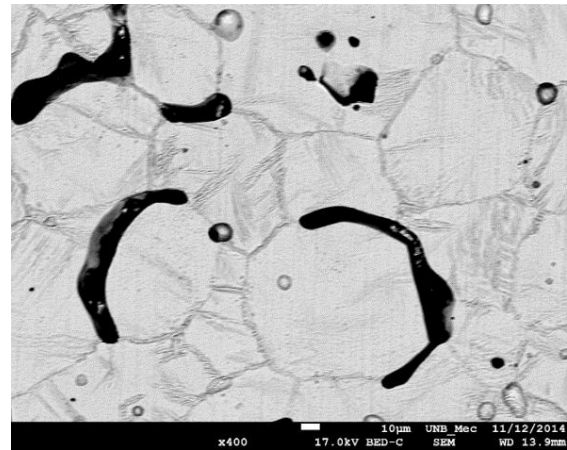
A análise dos gráficos do volume total de desgaste em função da distância de deslizamento  $V = f(S)$  mostra que estes apresentam tendência linear, e que, portanto, pode-se dizer que o regime permanente de desgaste foi alcançado para esse conjunto de parâmetros (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999), ou seja, obedecem a Equação de Archard para o desgaste microabrasivo.

Vale ressaltar que não existe uma distância de deslizamento específica para a qual todos os materiais irão atingir o regime permanente. Essa condição depende dos materiais envolvidos e das condições de ensaio.

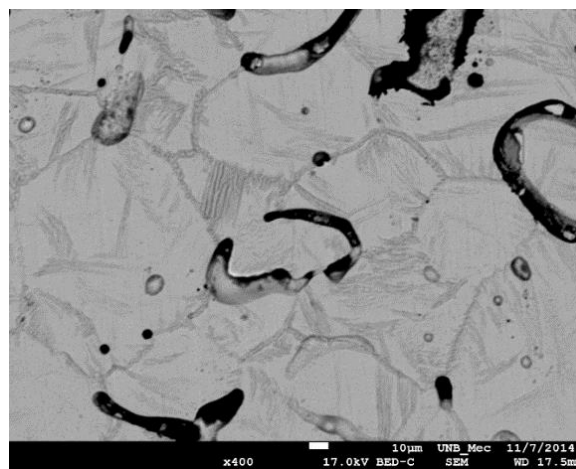
Com aumento de 400x no substrato desgastado das amostras dos três filmes, Figura 4.24 (a), (b) e (c), pode-se observar que as marcas de desgaste não apresentaram as ranhuras definidas, indicando que sofreram desgaste abrasivo por rolamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24: Desgaste por rolamento nos substratos das amostras com filme: (a) Ti+TiN, (b) Cr+CrN e (c) Cr+CrN+TiN. Aumento de 400x – MEV.

#### 4.5.2 Coeficientes de Desgaste

Uma amostra de Ti-12Cr sem filme foi analisada a fim de comparar seu coeficiente de desgaste com os valores dos coeficientes de desgaste do substrato obtidos pelo método combinado de determinação dos coeficientes.

Os diâmetros das crateras de desgaste foram medidos e usados como dados de entrada para o cálculo do coeficiente de desgaste pelo modelo de desgaste simples –  $SN \times V$  – baseado na Equação de Archard. A Figura 4.25 apresenta a plotagem desses resultados obtidos.



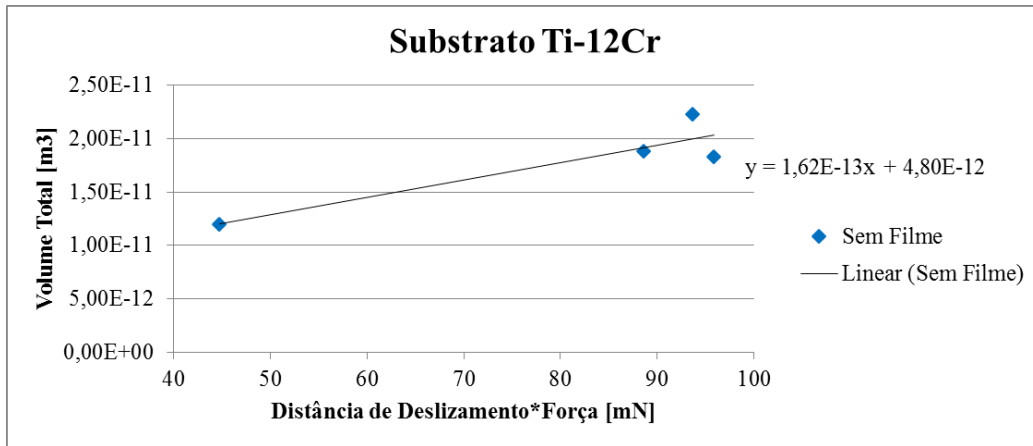


Figura 4.25: Modelo simples de desgaste – SN x V.

Na Tabela 4.6 pode ser vista a equação de ajuste linear para o conjunto de dados plotado na Figura 4.25 bem como o coeficiente de desgaste, que é o coeficiente de angular reta de ajuste.

Tabela 4.6: Dados do modelo de desgaste simples para amostra de Ti-12Cr sem filme.

<b>Amostra 3 – Ti-12Cr</b>	
<b>Equação Ajustada</b>	$Y = 1,62 \cdot 10^{-13}X + 4,80 \cdot 10^{-12}$
<b>Coefficiente de Desgaste [m²/N]</b>	$1,62 \cdot 10^{-13}$
<b>R²</b>	0,8286
<b>k<sub>s</sub> Médio [m²/N]</b>	$2,27 \cdot 10^{-13}$

As amostras revestidas tiveram seus coeficientes de desgaste, do filme e do substrato, determinados pelos métodos combinados descritos anteriormente: Rutherford  $V_c/V_s$ , Rutherford  $V_s/V_c$ , Allsopp  $V_c/V_s$ , Allsopp  $V_s/V_c$  e Hedenqvist.

Para cada um desses métodos de determinação dos coeficientes de desgaste citados acima foram calculados os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que trata-se de uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado em relação aos valores estudados.

Esses valores são apresentados nas: Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28 e para as amostras dos filmes de Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, respectivamente.

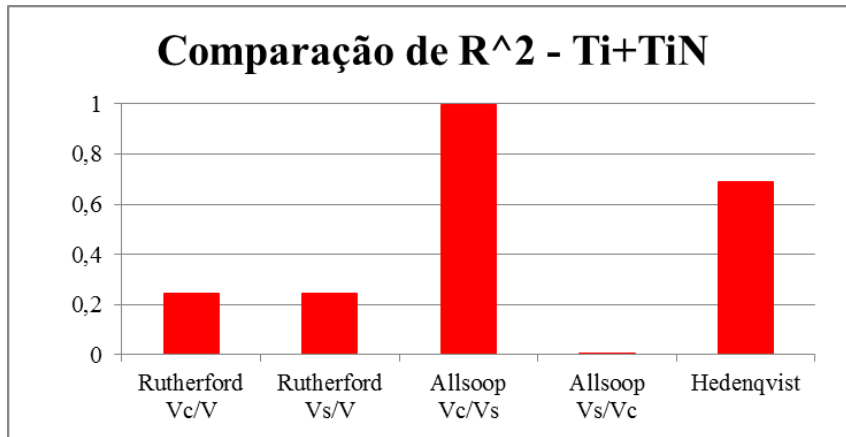


Figura 4.26: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos métodos analisados para amostra Ti+TiN.

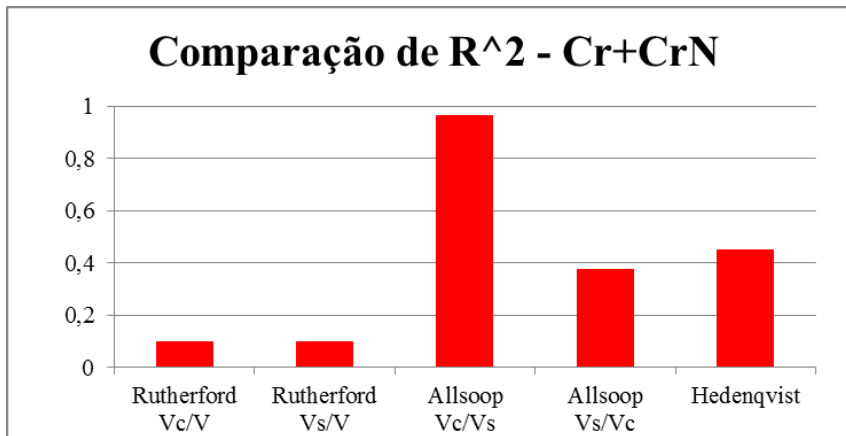


Figura 4.27: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos métodos analisados para amostra Cr+CrN.

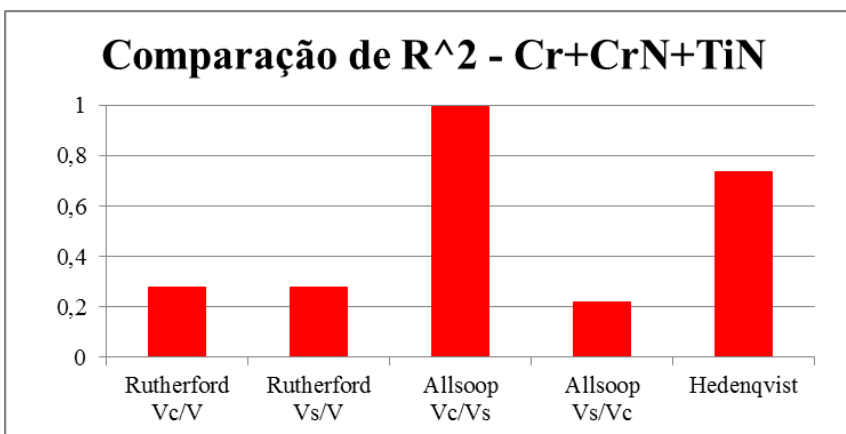


Figura 4.28: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos métodos analisados para amostra Cr+CrN+TiN.

Conforme observado nas: Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28 os métodos que apresentaram os maiores coeficientes de determinação para todos os dados dos ensaios, ou seja, os métodos que apresentaram maior sucesso nas estimativas, foram os métodos de Allsopp  $V_c/V_s$  e Hedenqvist. A Tabela 4.7 apresenta os valores dos coeficientes de determinação para todos os métodos usados.

Tabela 4.7:  $R^2$  para as amostras dos filmes Ti + TiN, Cr + CrN e Cr + CrN + TiN.

<b>Método</b>	<b>Ti + TiN</b>	<b>Cr + CrN</b>	<b>Cr + CrN + TiN</b>
<b>Rutherford <math>V_c/V</math></b>	0,2433	0,0977	0,2762
<b>Rutherford <math>V_s/V</math></b>	0,2433	0,0977	0,2762
<b>Allsopp <math>V_c/V_s</math></b>	0,9993	0,9646	0,9973
<b>Allsopp <math>V_s/V_c</math></b>	0,0010	0,3740	0,2188
<b>Hedenqvist</b>	0,6888	0,4488	0,7349

O método de Allsopp  $V_c/V_s$  será usado a seguir nas análises dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme, pois apresentou os maiores coeficientes de determinação para todas as amostras analisadas e, ao final serão apresentados os dados do Método de Hedenqvist a título de comparação.

Para o cálculo do volume de desgaste de todos os filmes foi usado o diâmetro interno da cratera de desgaste, no intuito de reduzir a influência do efeito de borda, característico do diâmetro externo. As espessuras dos filmes, medidas a partir de imagens de microscopia confocal, também foram utilizadas nos cálculos para obtenção de resultados mais consistentes.

Os gráficos  $SN/V_s$  contra  $V_c/V_s$  – Método de Allsopp das amostras dos filmes Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN são mostrados nas: Figura 4.29, Figura 4.30 e Figura 4.31, respectivamente e na Tabela 4.8 são apresentadas as equações de ajuste linear dos dados dos ensaios.

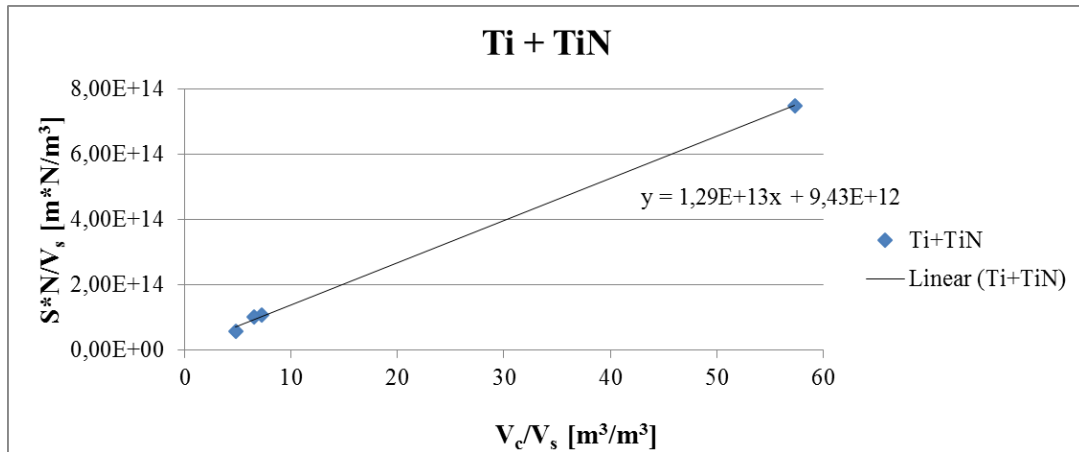


Figura 4.29: SN/V<sub>s</sub> contra V<sub>c</sub>/V<sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Ti+TiN.

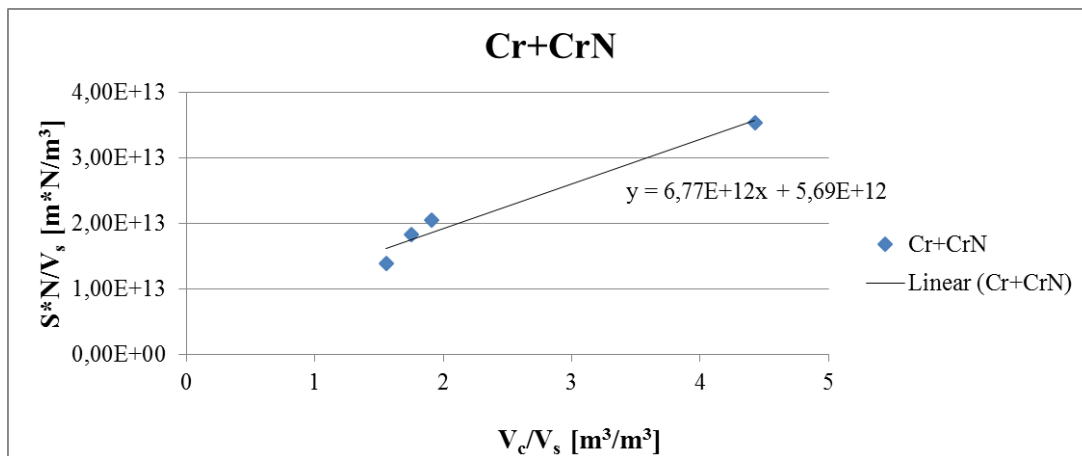


Figura 4.30: SN/V<sub>s</sub> contra V<sub>c</sub>/V<sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Cr+CrN.

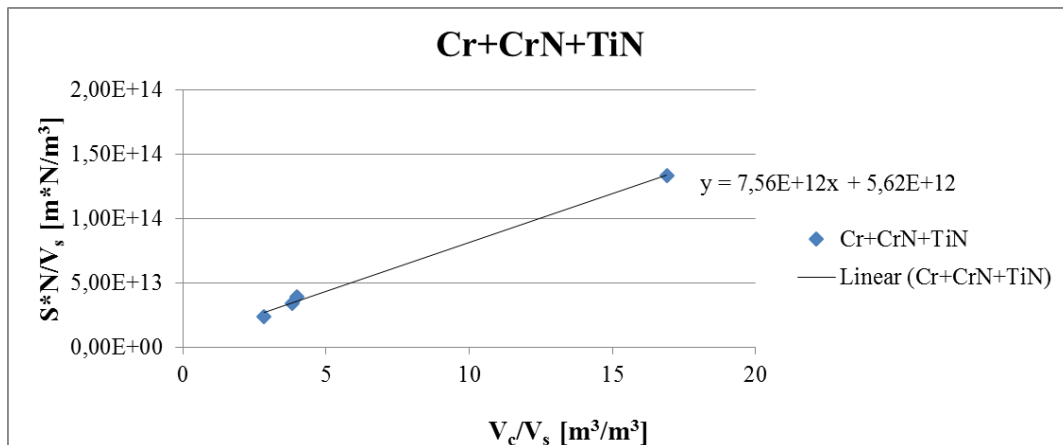


Figura 4.31: SN/V<sub>s</sub> contra V<sub>c</sub>/V<sub>s</sub> – Método de Allsopp para Ti-12Cr+Cr+CrN+TiN.

Tabela 4.8: Equações de ajuste linear obtidos pelo Método de Allsopp  $V_c/V_s$  para as amostras com revestimento e  $R^2$ .

<b>Filme</b>	<b>Equação de Ajuste Linear</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Ti+TiN</b>	$Y=1,29 \cdot 10^{13}X + 9,43 \cdot 10^{12}$	0,9993
<b>Cr+CrN</b>	$Y=6,77 \cdot 10^{12}X + 5,69 \cdot 10^{12}$	0,9973
<b>Cr+CrN+TiN</b>	$Y=7,56 \cdot 10^{12}X + 5,62 \cdot 10^{12}$	0,9973

A fim de compararmos os coeficientes de desgaste de todas as amostras analisadas são sintetizados na Tabela 4.9 os valores dos coeficientes de desgaste do substrato e dos filmes apresentados anteriormente.

Tabela 4.9: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme pelo Método de Allsopp  $V_c/V_s$ .

<b>Coefficientes de desgaste</b>	<b>Sem Filme</b>	<b>Ti+TiN</b>	<b>Cr+CrN</b>	<b>Cr+CrN+TiN</b>
<b><math>k_s</math> [<math>m^3/Nm</math>]</b>	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,06 \cdot 10^{-13}$	$1,76 \cdot 10^{-13}$	$1,78 \cdot 10^{-13}$
<b><math>k_c</math> [<math>m^3/Nm</math>]</b>	-	$7,76 \cdot 10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-13}$

Por meio da Tabela 4.9 podemos observar que:

- ❑ Todas as amostras recobertas e a amostra sem recobrimento apresentaram coeficientes de desgaste dos substratos maiores que os coeficientes de desgaste dos filmes.
- ❑ A amostra Ti+TiN apresentou o menor coeficiente de desgaste do filme,  $7,76 \cdot 10^{-14} m^3/Nm$ .
- ❑ O coeficiente de desgaste do substrato da amostra Ti+TiN também foi menor que os coeficientes de desgaste dos demais substratos.

Assim, pode-se verificar que a amostra Ti+TiN apresentou melhora percentual do coeficiente de desgaste do filme em relação ao coeficiente do seu substrato de cerca de 27%. Quanto aos coeficientes dos outros filmes, Ti+TiN foi cerca de 47% e 41% melhor

que Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, respectivamente. Comparando com a amostra sem filme, houve uma diminuição de 52%.

O melhor desempenho do filme Ti+TiN pode ser justificado pela sua medida de dureza juntamente com a boa adesão apresentada por esse recobrimento. Dentre os filmes analisados, Ti+TiN obteve a maior microdureza seguido por Cr+CrN+TiN e por Cr+CrN. Apresentou ainda a melhor adesão ao substrato dentre as amostras estudadas, não sofrendo delaminação durante o ensaio de resistência ao riscamento.

Os valores dos coeficientes de desgaste dos filmes Cr+CrN e Cr+CrN+TiN variaram cerca de 10% entre si e foram 16% e 26%, respectivamente, menores que os coeficientes de desgaste dos seus substratos. Vale ressaltar que os coeficientes de desgaste dos substratos desses filmes foram um pouco maiores que o coeficiente de desgaste da amostra sem revestimento. Os coeficientes de desgaste desses filmes, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, foram menores 9% e 18%, respectivamente, em relação ao coeficiente de desgaste da amostra sem recobrimento.

Apesar dos filmes Cr+CrN e Cr+CrN+TiN terem apresentado microdureza Vickers maior que a da amostra sem recobrimento, os mesmos não obtiveram resistência ao desgaste significativamente melhor que esta amostra. O resultado dos ensaios de riscamento desses filmes que apresentaram menor adesão, delaminando-se durante o ensaio, respalda o baixo desempenho desses recobrimentos.

Em revestimentos com baixa adesão, o filme é mais facilmente extraído durante os ensaios de desgaste, passando a atuar como material abrasivo, um terceiro corpo no mecanismo de desgaste, além disso, o volume desgastado de material também sofre um acréscimo que, conseqüentemente, aumenta o coeficiente de desgaste.

Com este estudo, pode-se constatar que somente o aumento da dureza de uma superfície através da deposição de filmes finos não é suficiente para melhorar a resistência ao desgaste. O aumento da dureza superficial com a aplicação desse tratamento deve ser acompanhado de uma boa adesão substrato/filme.

Outra discussão sobre o comportamento dos coeficientes de desgaste diz respeito ao sistema tribológico escolhido, de maneira que a dureza, forma e tamanho das partículas abrasivas podem influenciar no processo de desgaste. Analisando a relação entre a dureza

do material desgastado com a dureza do abrasivo constatou-se que as amostras dos filmes Cr+CrN e Cr+CrN+TiN e a amostra sem filme encontravam-se em regime severo de desgaste, onde aumentos ou diminuições significantes na dureza tanto do abrasivo quanto do material desgastado causam variações (aumento ou diminuição) de magnitudes relativamente menores da taxa de desgaste (COZZA, 2006).

Verificou-se ainda que apenas a amostra do filme Ti+TiN apresentou-se na região de transição entre os regimes de desgaste, moderado e severo. Nessa região, a taxa de desgaste é extremamente sensível à variação da razão  $H_A/H_S$ , pequenas alterações no valor desse quociente fazem com que a quantidade de material removido ascenda ou descenda de forma significativa (COZZA, 2006).

Os resultados para o método de Hedenqvist novamente apontam o filme de Ti+TiN com a melhor resistência ao desgaste dentre os filmes analisados. Os filmes Ti+TiN e Cr+CrN apresentaram os menores coeficientes de desgaste do conjunto. O coeficiente de desgaste do filme Ti+TiN foi 61% menor que o coeficiente de desgaste do substrato, enquanto que o filme Cr+CrN apresentou uma redução de 41%. Na Tabela 4.10 são apresentados os coeficientes de desgaste obtidos pelo Método de Hedenqvist.

Tabela 4.10: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme pelo Método de Hedenqvist.

<b>Coeficientes de desgaste</b>	<b>Sem Filme</b>	<b>Ti+TiN</b>	<b>Cr+CrN</b>	<b>Cr+CrN+TiN</b>
<b><math>k_s</math> [<math>m^3/Nm</math>]</b>	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$
<b><math>k_c</math> [<math>m^3/Nm</math>]</b>	-	$6,26 \cdot 10^{-14}$	$9,52 \cdot 10^{-14}$	$1,28 \cdot 10^{-13}$

A Figura 4.32 e a Figura 4.33 mostram os dados da Tabela 4.9 e da Tabela 4.10 comparando os valores dos coeficientes de desgaste obtidos pelos dois métodos.

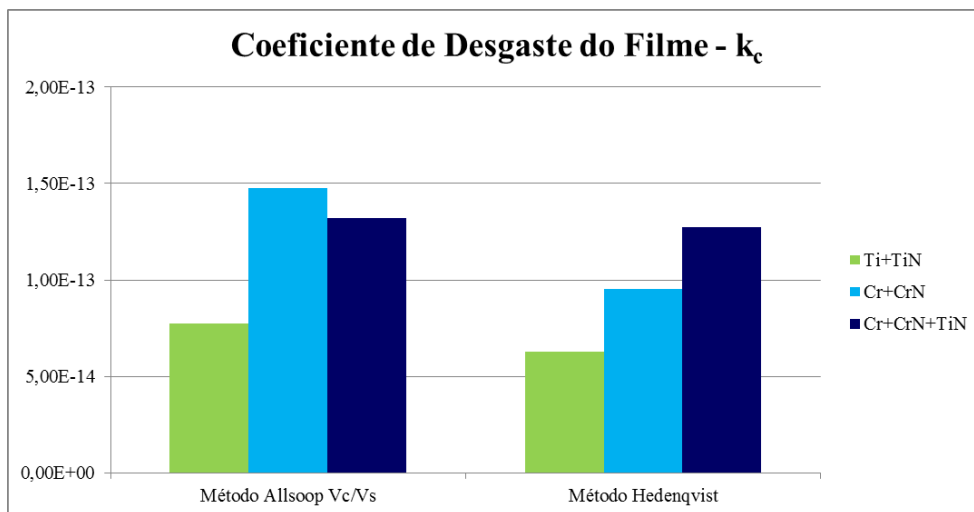


Figura 4.32: Comparação dos coeficientes de desgaste do filme –  $k_c$  obtidos pelos Método de Allsopp  $V_c/V_s$  e Hedenqvist.

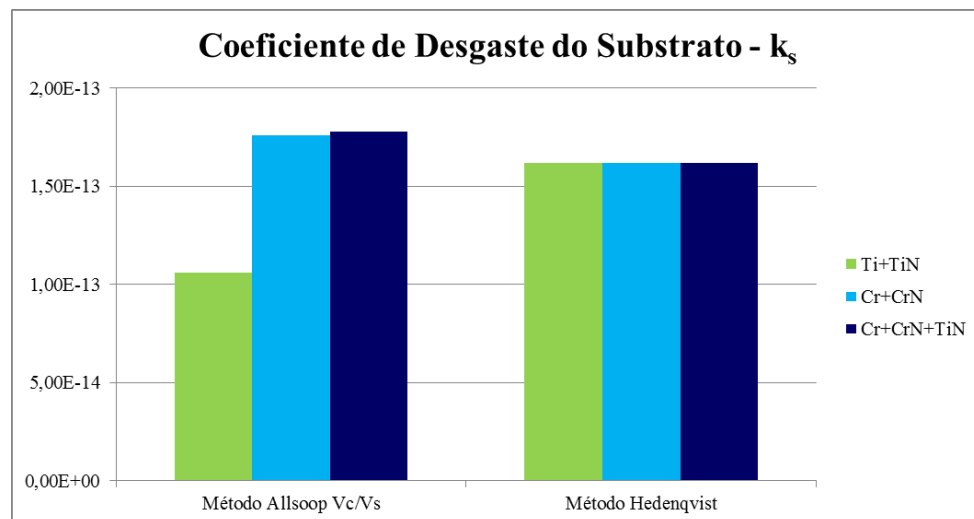


Figura 4.33: Comparação dos coeficientes de desgaste do substrato –  $k_s$  obtidos pelos Método de Allsopp  $V_c/V_s$  e Hedenqvist.

Ambos os métodos apresentam vantagens e desvantagens. No Método de Allsopp  $V_c/V_s$  os pontos obtidos a partir dos dados das crateras menores, que muitas vezes apresentam erros relativamente elevados, são os que possuem maiores valores gráfico, dando um peso desproporcional em uma análise de regressão linear. Já para o Método de Hedenqvist a desvantagem é que o coeficiente de desgaste do substrato é medido em um ensaio sobre uma amostra não revestida, de maneira que não existe certeza de que a resposta do substrato representará verdadeiramente o que ocorre na região sob o filme, uma vez que



as propriedades e o comportamento do desgaste abrasivo do substrato podem se alterar durante o processo de deposição (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004).

Outro ponto consiste no fato de que ao realizar ensaios em amostras sem revestimento, retira-se uma grande quantidade de material, fazendo com que o coeficiente de desgaste do substrato seja alto. Assim, ao calcular do coeficiente de desgaste do revestimento, já parte-se do pressuposto que o coeficiente de desgaste do substrato seja mais elevado do que o coeficiente de desgaste do filme, uma vez que a quantidade de material extraída de filme é menor do que a extraída do substrato em um ensaio separado (KUSANO; VAN ACKER; HUTCHINGS, 2004).

Vale lembrar que para o conjunto de dados analisados nessa pesquisa, o coeficiente de determinação do Método de Allsopp  $V_c/V_s$  foi maior que o do Método de Hedenqvist, sendo portanto o método escolhido para as análises dos coeficientes de desgaste.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo o aumento da resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-12Cr por meio da deposição de filmes finos de TiN e CrN. Através de ensaios de desgaste e utilizando-se de métodos para determinação dos coeficientes de desgaste dos filmes e substratos, pode-se apresentar as seguintes conclusões acerca dos resultados:

Em nenhuma das amostras estudadas foram observadas ranhuras que caracterizam o desgaste abrasivo por dois corpos, podendo-se então dizer que houve desgaste abrasivo por rolamento. Tal resultado era esperado, uma vez que foram usadas baixas cargas normais e alta concentração de abrasivo.

Em todas as amostras, sem filme e nas com revestimento, os gráficos de volume desgastado em função da distância de deslizamento apresentaram comportamento linear. Tal resultado indica que o regime permanente de desgaste foi alcançado para o conjunto de parâmetros escolhidos e que os dados obtidos obedecem à Equação de Archard para desgaste microabrasivo.

O Método de Allsopp  $V_c/V_s$  mostrou-se como o melhor método para a determinação dos coeficientes de desgaste para o conjunto de dados obtido, uma vez que apresentou o melhor coeficiente de determinação dentre os métodos propostos.

A amostra revestida com o filme Ti+TiN apresentou a melhor resistência ao desgaste microabrasivo. O melhor desempenho deste filme pode ser justificado pela sua maior microdureza e melhor adesão ao substrato, quando comparado com os demais filmes.

Os valores dos coeficientes de desgaste dos filmes de Cr+CrN e Cr+CrN+TiN não diferiram significativamente entre si e dos coeficientes de desgaste de seus substratos e do coeficiente de desgaste da amostra sem recobrimento, apesar das microdurezas diferentes. O ensaio de riscamento mostrou que esses filmes apresentaram baixa adesão sofrendo delaminação.

Infere-se portanto que o aumento da resistência ao desgaste com a deposição de filmes finos acontece com a ocorrência concomitante do aumento da dureza superficial e ocorrência de boa adesão filme/substrato. Filmes de alta dureza, mas com baixa adesão resultam em sua delaminação durante o ensaio de desgaste, incorporando partículas do

filme à suspensão abrasiva gerando coeficiente de desgaste similar ou superior ao do substrato.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Analisar quantitativamente a adesão dos filmes ao substrato bem como as tensões residuais inerentes ao processo de deposição e rugosidade superficial dos filmes.

Variar a quantidade e espessura dos filmes finos nos revestimentos de: Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN.

Utilizar outro conjunto de parâmetros de ensaio mudando, por exemplo, o abrasivo, a concentração e/ou a vazão da suspensão abrasiva, força normal, velocidade de rotação da esfera.

Desenvolver outros métodos para determinação dos volumes de desgaste do filme e do substrato comparando com os usados até então usados.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUZZOLI, C. **Avaliação das Propriedades Físico-Químicas, Mecânicas e Tribológicas de Filmes Finos de VC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e TiN/Ti**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2011.

ASTM G40. **Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**, ASTM International. [s.l.] West Conshohocken, 2013.

ASTM G77-05. **Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test**. West Conshohocken: [s.n.].

BARSHILIA, H. C.; JAIN, A.; RAJAM, K. S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. **Vacuum**, v. 72, n. 3, p. 241–248, nov. 2003.

BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1-2, p. 103–114, ago. 1996.

BULL, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 50, p. 25–32, 1991.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of Hard Coatings – Deposition Technologies, Properties and Applications**. New Jersey: Noyes Publications, 2001.

CAKAN, A.; OZKANER, V.; YILDIRIM, M. M. Quantifying Cutting and Wearing Behaviors of TiN - and CrN - Coated AISI 1070 Steel. **Sensors**, v. 8, n. 11, p. 6984–6998, 5 nov. 2008.

CHOPRA, K. N.; MAINI, A. K. **Thin films and their applications in military and civil sectors**. Defence Science and Documentation Centre, Defence Research and Development Organisation, Ministry of Defence, Metcalfe House: India, 2010.

COZZA, R. C. **Estudo do Comportamento do Coeficiente de Desgaste e dos Modos de Desgaste Abrasivo em Ensaios de Degaste Micro-Abrasivo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo - SP, 2006.

COZZA, R. C. **Estudo do Desgaste e Atrito em Ensaios Micro- Abrasivos por Esfera Rotativa Fixa em Condições de Força Normal Constante e Pressão Constante**. Tese (Doutorado em Ciências): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo - SP, 2011.

COZZA, R. C.; TANAKA, D. K.; SOUZA, R. M. Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4242–4246, dez. 2006.

FENG, W. et al. Reactive plasma sprayed TiN coating and its tribological properties. **Wear**, v. 258, n. 5-6, p. 806–811, fev. 2005.

GÓMEZ, M. A. et al. Propriedades Mecánicas y Comportamiento tribológico de recubrimientos multicapa de CrN/TiN. **Revista EIA**, p. 93–102, 2011.

GOODFELLOW. **GoodFellow**. Disponível em: <<http://www.goodfellow.com/E/Chromium-Metal.html>>. Acesso em: 19 mar. 2015.

GOSWAMI, A. **Thin Films Fundamentals**. [s.l.] New Age, 1996. p. 543

HAINSWORTH, S. V.; SOH, W. C. The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 515–520, jan. 2003.

HOMHUAN, P. et al. Growth and Structural Characterizations of Nanostructured Chromium-Zirconium-Nitride Thin Films for Tribological Applications. **Materials Transactions**, v. 51, n. 9, p. 1651–1655, 2010.

HONES, P.; SANJINES, R.; LEVY, F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 398–402, 1997.

HUANG, J.-H.; OUYANG, F.-Y.; YU, G.-P. Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16-17, p. 7043–7053, maio 2007.

KELLY, D. A.; HUTCHINGS, I. M. A new method for measurement of particle abrasivity. v. 250, p. 76–80, 2001.

KENNEDY, D. .; HASHMI, M. S. . Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 77, n. 1-3, p. 246–253, maio 1998.

KRELLA, A. Cavitation erosion of TiN and CrN coatings deposited on different substrates. **Wear**, v. 297, n. 1-2, p. 992–997, jan. 2013.

KUSANO, Y.; VAN ACKER, K.; HUTCHINGS, I. M. Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 2-3, p. 312–327, maio 2004.

MAIA, A. **Balanco Mineral Brasileiro 2001 - Titânio**. Departamento Nacional de Produção Mineral: [s.n.].

MANHABOSCO, T. M.; MULLER, I. L.; SANTOS, C. B. DOS. Tribocorrosão da liga TI6AL4V em solução salina tamponada com fosfato. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2263–2267, 2009.

MATTHEWS, A.; ROHDE, S. L. **Mechanical Engineer's Handbook: Manufacturing and Management**. Third Edit ed.London: [s.n.]. v. 3p. 396–413

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica): Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas - SP, 2004.

MERGLER, Y. J.; HUIS IN 'T VELD, A. J. Micro-abrasive wear of semi-crystalline polymers. **Tribological Research and Design for Engineering Systems**, p. 165–173, 2003.

NORDIN, M.; LARSSON, M. Deposition and characterisation of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 108–115, set. 1999.

OHRING, M. Mechanical properties of thin films. In: **Materials Science of Thin Films**. [s.l: s.n.], p. 711–781.

PAN, W.; YU, G.; HUANG, J. Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel. v. 110, n. July, p. 111–119, 1998.

PINTAÚDE, G. **Análise dos Regimes Moderado e Severo de Desgaste Abrasivo utilizando Ensaios Instrumentados de Dureza**. Tese (Doutorado em Engenharia): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo - SP, 2002.

RECCO, A. A. C. **EStudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo - SP, 2008.

RUTHERFORD, K.; HUTCHINGS, I. . A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231–239, fev. 1996.

SAAD, F. **Óxido de Alumínio**. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6480-oxido-de-aluminio/>>. Acesso em: 3 dez. 2014.

SANTOS, D. R. DOS et al. Production of a low young modulus titanium alloy by powder metallurgy. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 439–442, dez. 2005.

SASADA, T.; OIKE, M.; EMORI, N. The effect of abrasive grain size on the transition between abrasive and adhesive wear. **Wear**, v. 97, n. 3, p. 291–302, set. 1984.

SCHMITZ, C. **Comportamento Tribológico de Filmes Duros Depositados por PAPVD em Substrato de Metal Duro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica): Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba - PR, 2006.

SIGAUD, L. M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. Dissertação (Mestrado em Física): Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, Rio de Janeiro - RJ, 2005.



STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Abrasive, Erosive and Cavitation Wear. In: **Engineering Tribology**. Third Edit ed.[s.l.] Elsevier, 2006. p. 501–551.

TAMURA, Y. et al. Surface properties and biocompatibility of nitrided titanium for abrasion resistant implant materials. **Dental materials journal**, v. 21, n. 12, p. 355–372, 2002.

TAVARES, C. . et al. Mechanical characterisation of TiN/ZrN multi-layered coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92-93, p. 177–183, ago. 1999.

TREZONA, R. .; HUTCHINGS, I. . Three-body abrasive wear testing of soft materials. **Wear**, v. 233-235, p. 209–221, dez. 1999.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, p. 205–214, abr. 1999.

US DEPARTMENT OF DEFENSE. **Military Handbook: Titanium and Titanium Alloys**. Department of defense: MIL - HDBK - 697 (MR), 1974.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de Ciência dos Materiais**. São Paulo - SP: Editora Blucher, 1970. p. 376

VARGAS, A. L. M. **Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para Aplicações Biomédicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia): Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.

VENDRA, L.; RABIEI, A. Evaluation of modulus of elasticity of composite metal foams by experimental and numerical techniques. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 7-8, p. 1784–1790, 2010.

WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. [s.l.] ASM International, 1993. p. 1776

ZHAO, X. et al. Optimization of Cr content of metastable  $\beta$ -type Ti-Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 6, p. 2392–400, jul. 2012.