

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
JAIRO MULLER WOLFF

A INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA ADERÊNCIA DE FILMES FINOS
DLC

CURITIBA
2007

JAIRO MULLER WOLFF

**A INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA ADERÊNCIA DE FILMES FINOS
DLC**

Dissertação do mestrado apresentada como requerido parcial para obtenção do grau de mestre em engenharia de materiais. Programa Inter disciplinar de Pós-graduação em engenharia (PIPE) Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.

CURITIBA

2007

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa, Márcia Regina Leal, a minha filha Ingrid Monique e a minha mãe Roseli Wolff.

Agradecimentos

- Ao Professor Silvio Brunatto pela orientação durante todos os estágios deste trabalho.
- Aos demais Professores, Coordenadores e funcionários da Pós-Graduação do PIPE.
- Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, pela infra-estrutura oferecida.
- Ao professor Dr.Mauricio Lipiensi
- Ao Sr. Valdair Pimentel pelo auxílio nos testes metalográficos.
- Ao Sr. Jeferson Farias de Paiva pelo auxílio nos testes Laboratório de Superfícies e Filmes Finos
- Ao Sr. Sergio Medeiros pelo auxílio nos testes no Microscópio de Varredura.
- Aos meus colegas da empresa que me auxiliaram a alcançar esse objetivo.
- A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURAS	vii
LISTAS DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO	01
2. AÇOS	03
2.1 AÇOS AO CARBONO	05
2.2 AÇOS DE BAIXA LIGA	06
2.3 AÇOS DE ALTA LIGA	07
2.4 CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A NORMA ABNT	07
2.4.1 Aços a o Carbono e Aços de Baixa Liga	07
2.4.2 Aços de Alta Liga	09
3. DESCARGAS ELÉTRICAS DE CORRENTE CONTÍNUA	10
3.1 INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO PLASMA	10
3.1.1 Regimes de Descarga	11
3.1.2 Distribuição de Potencial ao Longo da Descarga Elétrica	12
3.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA	15
3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO	17
3.3.1 Filmes DLC (“diamond like carbon”)	19
3.3.2 Técnicas de Deposição de Carbono	20
3.3.2.1 A técnica PECVD empregando fonte de microondas	22
3.3.3 Aspectos Relativos à Superfície das Amostras e teste de riscamento	23
3.3.4 Procedimentos da Determinação das Propriedades Nanomecânicas	23
3.3.5 – Aspectos Qualitativos Relacionados aos Efeitos de deslocamento e Arrancamento do Filme Depositado	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS E A CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.1.1 Confeções das Amostras	29
4.2 APARATO EXPERIMENTAL	30
4.2.1 Tratamento de Nitretação por Plasma	30
4.2.2 Tratamento de Deposição de Filme de Carbono Amorfo (DLC)	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS	34
4.3.1 Análise Química pela Técnica de Espectrofotometria de Raio-x	34
4.3.2 Análise Metalográfica e Determinação de Perfis de Microdureza	35
4.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e	36

Microsonda de energia Dispersiva de Raios-x.	
4.3.4 Testes de Aderência por Riscamento (“Scratch Test”)	
Abrangendo Aplicação de Força Constante e Força Variável	37
4.3.5 Testes de Aderência por Penetração	37
4.3.5.1 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Newton	37
4.3.5.2 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Kgf	37
4.3.6 Determinação das Características Nanomecânicas pela Técnica de Nanoindentação	38
5. RESULTADO E DISCUSSÃO	38
5.1 RESULTADOS PRELIMINARES	38
5.1.1 Análise Química	39
5.1.2 Análise Metalográfica	39
5.1.3 Perfis de Microdureza das Amostras Nitretadas por Plasma	42
5.2 RESULTADOS DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS COM FILME DE CARBONO AMORFO	43
5.2.1 Caracterização do Filme de Carbono Amorfo por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios –x	43
5.2.2 Estudo da Medição da Espessura do Filme de Carbono e “Cr”	44
5.2.3 Resultados dos Testes de Aderência por Riscamento (“Scratch Test”)	
Abrangendo Aplicação de Força Constante e Força Variável	46
5.2.3.1 Resultados dos testes de aderência com aplicação de força constante	46
5.2.3.2 Resultados dos testes de aderência com aplicação de força variável	51
5.2.3.3 Resultados dos testes de aderência por penetração	55
5.2.3.4 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Newton	55
5.2.3.5 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em 60 e 150 Kgf (Durômetro Rockwell – escalas HRC e HRA)	57

5.2.3.6 Determinação das características nanomecânicas pela técnica de nanoindentação	59
CONCLUSÃO	67
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
GLOSSÁRIO	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXO 1	74
ANEXO 2	76

LISTAS DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (depois de brunatto, reproduzido de Vossen e Kern [1]) 11
- FIGURA 2 – Distribuição do potencial do plasma (parte inferior) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [9] 13
- FIGURA 3 – Representação esquemática da câmara de descarga elétrica para obtenção de filmes DLC pela técnica PECVD empregando fonte de microondas [42] 23
- FIGURA 4 – Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato (depois de Michel [37]) 24
- FIGURA 5 – Representação esquemática da curva típica de carga (p) X profundidade de penetração (h) e as interpretações gráficas (depois de Michel [37]) 25
- FIGURA 6 – Curvas de carga-descarga de indentações em sistema de (a-c:h)/si a partir do gás buteno, em -200 V. Em (a) o indentador utilizado foi do tipo canto e cubo utilizando carga máxima de 60 mN; Em (b) o indentador foi do tipo Berkovich utilizando carga máxima de 275 mN. Em (c) e (d) são mostradas as respectivas micrografias das indentações (depois de Michel [37]) 26
- FIGURA 7 – Deslocamento e arrancamento do filme depositado 27
- FIGURA 8 – (a) Aspecto da superfície de uma amostra submetida ao processo de retificação; (b) Projeto com todas as dimensões da referida amostra 30
- FIGURA 9 – Representação esquemática do aparato experimental enfatizando os aspectos construtivos do reator de nitretação por plasma 31
- FIGURA 10 – Fotografia instalação de nitretação por plasma utilizada no presente trabalho 32
- FIGURA 11 – Aço ABNT 1010 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (mo); e b) MEV aumento 1500x. 39
- FIGURA 12 – Aço ABNT 1010 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (mo) e b) MEV aumentos de e 1500x 40

FIGURA 13 – Aço ABNT M5 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (MO) e b) MEV aumento 1500x	41
FIGURA 14 – Aço ABNT M5 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (mo); e b) MEV aumento 1500x	41
FIGURA 15 a – Perfis de microdureza das amostras aço ABNT 1010	43
FIGURA 16 - Resultados das análises químicas dos filmes de C e Cr	44
FIGURA 17 – Medição das espessuras das camadas de Cr e do Carbono Amorfo	46
FIGURA 18 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 5N aumento 500x	48
FIGURA 19 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 20N aumento 500x para os quatros casos estudados	49
FIGURA 20 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 50N aumento 500x para os dois casos do Aço ABNT M5	50
FIGURA 21 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 80 n aumento 500x	51
FIGURA 22 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 5 e 20N	52
FIGURA 23 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 20 e 50N, para as amostras de aço M5 aumento 500x	53
FIGURA 24 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 5 e 80N aumento 500x	54
FIGURA 25 – Teste de aderência por aplicação de força constante 50N aumento 500x	55
FIGURA 26 – Teste de aderência por aplicação de força constante 80N aumento 500x	56
FIGURA 27 – Teste de aderência por aplicação de força constante 150N aumento 500x	57
FIGURA 28 – Teste de aderência por aplicação de força constante 60kgf aumento de 500x	58
FIGURA 29 – Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf aumento 500x	59

- FIGURA 30 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT 1010 não nitretado por plasma 62
- FIGURA 31 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT 1010 nitretado por plasma 63
- FIGURA 32 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço abnt 1010 não nitretado por plasma 64
- FIGURA 33 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço abnt 1010 nitretado por plasma 65
- FIGURA 34 – Determinação do perfil de rugosidade de amostras de aço ABNT M5; a) não nitretado por plasma; b) nitretado por plasma 66

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 – Classificação de aços ao carbono e aços baixa liga pela norma ABNT [11] A título de exemplo, um aço ABNT 1010, tal qual utilizado no presente trabalho, é um aço ao carbono, contendo em média, 0,09% C, 0,04% Si, 0,04% Mn, 0,017% P, 0,019% S, em peso e balanço em Fe.	08
TABELA 2 – Algumas propriedades típicas esperadas em filmes DLC [37]	19
TABELA 3 – Resumo de algumas técnicas de deposição e algumas características apresentadas de diferentes técnicas de revestimentos de DLC (depois de Michel [37])	21
TABELA 4 – Especificação da composição química (% em peso) do aço ABNT 1010 e o resultado da análise química realizada	39
TABELA 5 – Especificação da composição química (% em peso) do aço ABNT M5 e o resultado da análise química realizada	39
TABELA 6 – Medição das espessuras das camadas de carbono amorfo depositado nos substratos	45
TABELA 7 – Medição das espessuras das camadas de cr depositado nos substratos	45

INTRODUÇÃO

Deposição superficial é um processo de tratamento termoquímico, que envolve a deposição de um filme fino geralmente de aproximadamente de 1 a 2 micros sobre um substrato metálico e que se constitui numa das mais importantes técnicas da engenharia de superfície. Também conhecida por revestimento químico uma tecnologia avançada de modificação de superfície que se utiliza da descarga luminescente (“Glow”) em regime anormal amplamente usada na indústria com substancial desenvolvimento nos últimos anos. Este método é uma efetiva técnica para o aumento da resistência ao desgaste, resistência à fadiga, aumento da dureza superficial e resistência à corrosão de componentes industriais [1] metálicos como, por exemplo, aço baixa liga. O tempo e o custo do processo são ainda relativamente altos e o controle da camada superficial é extremamente difícil, principalmente em peças com grande massa e geometrias não uniformes. Além disso, o tratamento superficial pode sofrer influência devido ao tipo de material que será revestido.

O processo de deposição superficial envolve diversas variáveis como tempo, temperatura de exposição, pressão, mistura dos gases e o controle destas variáveis é fundamental para a determinação da estrutura da camada depositada. Além disso, deve-se enfatizar que as características e propriedades do componente mecânico tratado superficialmente podem ser fortemente dependentes do material do substrato utilizado, em função da resposta do conjunto como um todo, ou seja, da interação entre o filme depositado e o material a ser revestido.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência de quatro diferentes tipos de substrato (ferro ABNT 1010 não nitretado, ferro ABNT 1010 nitretado por plasma, aço ABNT M5 não nitretado e aço ABNT M5 nitretado por plasma) na aderência de filmes DLC (“Diamond Like Carbon”), procurando-se avaliar as características bem como o grau de homogeneidade com que os filmes são depositados ao longo da peça.

Aço ABNT 1010 foi escolhido para este trabalho por ter baixo conteúdo de carbono e elementos de liga e, por apresentar estrutura predominantemente ferrítica, caracteriza um substrato de matriz bastante dúctil e de baixa dureza. Neste sentido, muitos artigos têm sido publicados com ferro puro devido a estas características. Por

sua vez, o aço ABNT M5 foi escolhido devido a sua grande aplicabilidade no setor metal - mecânico, por apresentar elevada dureza e boa tenacidade, quando devidamente tratado termicamente.

A utilização da técnica de nitretação por plasma como etapa adicional do preparo da superfície para deposição posterior do filme de carbono advém das vantagens que a mesma pode apresentar na melhoria das propriedades da superfície do material. É sabido que a nitretação por plasma aumenta a resistência ao desgaste, à fadiga e normalmente a corrosão do material tratado [2]. É importante ressaltar, ainda, o crescente interesse nos estudos envolvendo a utilização da técnica de nitretação por plasma associada à aplicação de filmes DLC em substratos de aço, em função do potencial que se vislumbra no sentido de aperfeiçoar as propriedades de superfície dos materiais tratados, tratamentos estes chamados de “duplex” [3 - 9]

Para se atingir os objetivos propostos no presente trabalho, as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, envolvendo análise metalográfica por microscopia ótica e eletrônica de varredura, testes de aderência por riscamento (“scratch test”) abrangendo aplicação de força constante e força variável, testes de aderência por penetração, determinação de perfis de microdureza, bem como determinação das características nanomecânicas pela técnica de nanoindentação.

2. AÇOS

Aços são ligas metálicas de ferro e carbono, com porcentagens variáveis de carbono entre 0,008 e 2,11%, em peso. O ferro fundido que também é uma liga de ferro e carbono, mas com teores de carbono entre 2,06% e 6,67% [10,11]

A diferença fundamental entre ambos é que os aços, pela sua ductibilidade, podem ser facilmente deformáveis por forja, laminação e extrusão, enquanto que peças em ferros fundidos, diferentemente, são normalmente fabricadas em sua forma final pelos processos de fundição.

Dentre as diversas propriedades físicas / mecânicas pode-se destacar:

- Densidade média do aço: 7860 kg/m³ (ou 7,86 g/cm³);
- Módulo de elasticidade (Módulo de Young) Transversal: 210 GPa;
- Módulo de elasticidade (Módulo de Young) Longitudinal: 79 GPa.

O aço é atualmente a mais importante liga metálica, sendo empregue de forma intensiva em numerosas aplicações tais como máquinas, ferramentas, em construção, etc. Entretanto, a sua utilização está condicionada a determinadas aplicações devido a vantagens técnicas que oferecem outros materiais como o alumínio no transporte por sua maior leveza e na construção por sua maior resistência a corrosão, o cimento (mesmo combinado com o aço) pela sua maior resistência ao fogo, e os materiais cerâmicos em aplicações que necessitem de elevadas temperaturas. [10].

Ainda assim atualmente emprega-se o aço devido a sua nítida superioridade frente às demais ligas considerando-se o seu preço. Já que [10,11]:

- Existem numerosas jazidas de minerais de ferro suficientemente ricas, puras e fáceis de explorar, além da possibilidade de reciclar a sucata.
- Os procedimentos de fabricação são relativamente simples e econômicos, e são chamados de aciaria. Os aços podem ser fabricados por processo de aciaria elétrica, onde se utiliza elétrodos e onde se utiliza sopro de oxigênio no metal líquido por meio de uma lança.

- Apresentam uma interessante combinação de propriedades mecânicas que podem ser modificados dentro de uma ampla faixa variando-se os componentes da liga e as suas quantidades, bem como mediante a aplicação de tratamentos térmicos e químicos.
- A sua plasticidade permite obter peças de formas geométricas complexas com relativa facilidade.
- A experiência acumulada na sua utilização permite realizar previsões de seu comportamento, reduzindo custos de projetos e prazos de colocação no mercado.

Os aços incorporam vários elementos químicos, alguns prejudiciais, provenientes da sucata, do mineral ou do combustível utilizado no processo de fabricação, como o enxofre e o fósforo. Outros são adicionados intencionalmente para melhorar algumas características do aço para aumentar a sua resistência, ductibilidade, dureza ou outra, ou para facilitar algum processo de fabrico, como usinabilidade, é o caso de elementos de liga como o níquel, o cromo, o molibdênio e outros [10,11].

Nos aços comuns ao carbono, o somatório dos teores de C, P, S, Mn e Si estará normalmente abaixo dos 2%. Quando elementos diferentes dos acima citados se apresentam no material, com somatório inferior a 5% o aço passa a ser chamado de baixa- liga. Acima de 5% é considerado de alta-liga. O Enxofre e o Fósforo são elementos prejudiciais ao aço, pois interferem fortemente nas suas propriedades físicas deixando o aço quebradiço.

Os objetivos da adição de elementos de liga são específicos para cada um dos dois grupos de aços ligados. Nos aços de baixa liga, a adição tem por finalidade atender aos seguintes objetivos [11]:

- a busca da homogeneização das propriedades mecânicas ao longo de toda a seção transversal do componente mecânico;
- o aumento da temperabilidade do material. Quanto maior a temperabilidade, maior será a profundidade de endurecimento após a realização de um tratamento térmico de têmpera; e, por fim,

- a redução de peso morto, pelo aumento de resistência mecânica, quando do projeto de um determinado componente mecânico.

Por outro lado, nos aços de alta-liga a adição tem por finalidade atender a objetivos específicos, tais como [11]:

- o aumento da resistência ao desgaste (é o caso dos aços-ferramentas, aços-rápidos, aços indeformáveis para trabalho a frio, aços indeformáveis para trabalho a quente, entre outros);
- o aumento da resistência à corrosão (sendo o caso típico dos aços inoxidáveis, de um modo genérico);
- o aumento da resistência à elevadas temperaturas (alguns aços inoxidáveis como o austenítico ABNT 310 - o qual apresenta em média 25% Cr, 20% Ni, 1,5% Mn, 1,5% Si, em peso, além de traços de carbono e balanço em Fe - são chamados de aços refratários);
- a melhoria das propriedades elétricas e magnéticas (a adição de Si e Co em teores elevados tende a melhorar tais propriedades nos aços); e, por fim,
- a melhoria da usinabilidade (pois a adição de S, P ou Pb, para teores acima dos considerados usuais para estes elementos, normalmente maiores do que 0,05%, em peso, garantem tal predicado no aço).

2.1 AÇOS AO CARBONO

Aços ao carbono, em sua definição mais simples, são caracterizados como ligas do sistema Fe-C, contendo até 2,14% C, em peso.

A maioria dos aços ao carbono contém de 0,10 a 1,50% C, em peso. Apesar do estudo destes aços serem fundamentado no diagrama Fe-C, na prática todo aço ao carbono constitui-se em uma liga complexa, apresentando também concentrações de P, S, Mn e Si, podendo-se observar ainda a presença de traços de outros elementos tais como N, O e Al, entre outros.

Os elementos Fósforo (P) e Enxofre (S) são normalmente considerados como impurezas nos aços. A presença destes elementos advém do carvão-coque, que é uma das matérias-primas usadas na fabricação do ferro-guza de primeira fusão (liga de Fe

apresentando de 4 a 5% C, em peso), o qual é obtido na etapa de redução do minério de ferro em altos-fornos e usado na etapa de refino do aço junto aos fornos conversores.

A presença dos elementos Manganês (Mn) e Silício (Si) nos aços são decorrentes do processo de fabricação que utilizam estes elementos para eliminar os efeitos nocivos do enxofre (S) e do oxigênio (O), respectivamente.

Segundo a influência do teor de carbono sobre a dureza do aço, costuma-se classificar os aços ao carbono em seis grupos principais (aqui a palavra “doce” deve ser entendida com o sentido de mole, macio, dúctil) [10,11]:

- aços extra doces, contendo até 0,15% C;
- aços doces, com teores entre 0,15 e 0,30%;
- aços meio doces, com teores entre 0,30 e 0,40% C;
- aços meio duros, com teores entre 0,40 e 0,60% C;
- aços duros, com teores entre 0,60 e 0,70% C;
- aços extra duros, com teores entre 0,70 e 1,50% C, em peso.

2.2 AÇOS DE BAIXA LIGA

Aços de baixa liga são caracterizados como ligas do sistema Fe-C contendo elementos adicionados intencionalmente e/ou apresentando elementos residuais em teores acima dos que são considerados normais. Neste caso, apresentam normalmente um somatório de elementos de liga inferior a 5%.

No caso específico dos aços de baixa liga, além da presença usual dos elementos P, S, Mn e Si, elementos como Cr, Ni, Mo, Si, Mn e B são adicionados em quantidades moderadas, com a finalidade principal de aumentar a temperabilidade do material e possibilitar a otimização de suas propriedades através da realização de tratamentos térmicos específicos. A escolha correta do tratamento térmico possibilita a obtenção de microestruturas específicas, as quais são as responsáveis pelo conjunto de propriedades mecânicas que o aço apresentará após a realização do mesmo, garantindo sua utilização para uma determinada aplicação (importante quando da especificação do material na etapa de projeto de um componente mecânico). [10,11].

AÇOS DE ALTA LIGA

Os aços de alta liga diferenciam-se dos aços de baixa liga pela quantidade de elementos de liga, apresentando um somatório de elementos de liga superior a 5%.

Entre os principais elementos de liga introduzidos no aço para lhe conferir propriedades específicas destacam-se o Ni, Cr, Si, Mn, Mo, V, W, Ti, Nb.

Alguns aços de alta liga apresentam baixíssimos teores de carbono, sendo representativos da classe de aços resistentes à corrosão e a altas temperaturas. Por outro lado, alguns aços podem apresentar teores de carbono extremamente elevados, superando inclusive o valor de 2,14%, que corresponde ao limite de solubilidade máximo de carbono na austenita, sendo normalmente representativos da classe de aços ferramentas.

2.4 CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A NORMA ABNT

No Brasil, as normas de classificação de aços são regidas pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, que se baseia no sistema americano de classificação (AISI - "American Iron and Steel Institute").

Esta norma classifica os aços em dois grandes grupos de forma distinta:

- Aços ao carbono e os aços de baixa liga; e
- Aços de alta liga.

2.4.1 Aços ao Carbono e Aços de Baixa Liga

Estes aços são classificados por meio de 4 números. A norma estabelece as seguintes considerações:

- O primeiro número representa o(s) elemento(s) de liga(s) presentes no aço;
- O segundo número representa o teor desses elementos de liga (devem-se consultar as tabelas, junto à norma);
- Os terceiro e quarto números representam o teor de carbono multiplicado por 100.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais classificações para os referidos grupos de aços.

ABNT ou AISI	TIPO DE AÇO
C10XX	Aços ao carbono
C11XX	Aços de usinagem fácil (com alto teor de S)
C12XX	Aços de usinagem fácil (com altos teores de P e S)
13XX	Aços ao Mn (de 1,5 a 2,0% Mn)
23XX	Aços ao Ni (de 3,25 a 3,75% Ni)
25XX	Aços ao Ni (de 4,75 a 5,25% Ni)
31XX	Aços ao Ni-Cr (1,10-1,40% Ni e 0,55-0,90% Cr)
E33XX	Aços ao Ni-Mo (3,25-3,75% Ni e 1,40-1,75%Cr)
40XX	Aços ao Mo (0,20-0,30% Mo)
41XX	Aços ao Cr-Mo (0,40-1,20% Cr e 0,08-0,25%Mo)
43XX	Aços ao Ni-Cr-Mo (1,6-2,0% Ni; 0,4-0,9% Cr; 0,2-0,3% Mo)
46XX	Aços ao Ni-Mo (1,40-2,00%Ni e 0,15-0,30% Mo)
48XX	Aços ao Ni-Mo (3,25-3,75% Ni e 0,20-0,30% Mo)
50XX	Aços ao Cr (0,27-0,50% Cr)
51XX	Aços ao Cr (0,70-1,20% Cr)
61XX	Aços ao Cr-V (0,70-1,10% Cr e 0,10%V)
86XX	Aços Ni-Cr-Mo (0,2-0,4% Ni; 0,3-0,5% Cr; 0,08-0,15% Mo)
87XX	Aços Ni-Cr-Mo (0,4-0,7% Ni; 0,4-0,6% Cr; 0,2-0,3 %Mo)
92XX	Aços ao Mn-Si (1,4-2,0 %Si e 0,60-0,90% Mn e 0-0,7% Cr)
XXBXX	Aços ao B contendo 0,0005-0,003% B (Ex.: aço 10BXX = aço ao carbono com B; aço 50BXX = aço ao Cr com B)

TABELA 1 – Classificação de aços ao carbono e aços baixa liga pela norma ABNT [11]
 A título de exemplo, um aço ABNT 1010, tal qual utilizado no presente trabalho, é um aço ao carbono, contendo em média, 0,09% C, 0,04% Si, 0,04% Mn, 0,017% P, 0,019% S, em peso e balanço em Fe.

2.4.2 Aços de Alta Liga

A norma ABNT classifica os aços de alta-liga em duas classes distintas:

- Aços resistentes a corrosão e a altas temperaturas; e
- Aços ferramentas.

Os aços resistentes a corrosão e a altas temperaturas são classificados com três números. Como exemplo, pode-se citar:

- Aço ABNT 430 (aço inoxidável ferrítico);
- Aço ABNT 304 (aço inoxidável austenítico);

Por sua vez, os aços ferramentas são classificados segundo uma letra que retrata de alguma forma o material, seguida de um ou dois números. Destacam-se as seguintes categorias de aços de acordo com as respectivas letras:

- W: aços temperáveis em água;
- O: aços temperáveis em óleo;
- A: aços temperáveis ao ar;
- S: aços resistentes ao impacto;
- T: aço rápido ao W;
- M: aço rápido ao Mo;
- H: aço indeformável para trabalho a quente;
- D: aço indeformável para trabalho a frio;
- L: aço para uso especial em baixa liga;
- F: aço para uso especial contendo C e W.

A título de exemplo, um aço ABNT M5, tal qual foi utilizado no presente trabalho, é um aço alta-liga, contendo em média 0,84% C, 4,20% Cr, 4,40% Mo, 1,20%V, em peso (apresentando ainda teores P: máx. 0,03%; S: máx. 0,03%; Mn: máx. 0,45%; e Si: máx. 0,6% e balanço em Fe). Este aço, usado na fabricação de ferramentas de corte, punções e matrizes, é normalmente classificado como um aço rápido ao Molibdênio, o

qual associa elevada dureza e boa tenacidade quando tratado termicamente de forma adequada.

3. DESCARGAS ELÉTRICAS DE CORRENTE CONTÍNUA

3.1 INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO PLASMA

A obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso a baixa pressão. O campo elétrico provoca uma movimentação dos elétrons que devido a sua carga negativa, são acelerados pelo campo elétrico promovendo uma série de colisões com espécies neutras do gás provocando a ionização do mesmo.

De forma simplificada, um plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado. Os plasmas utilizados em tratamentos de superfície são geralmente pouco ionizados, apresentando grau de ionização da ordem de 10^{-5} . Isto significa dizer que estes plasmas são constituídos de um mesmo número de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons) dispostas de forma aleatória em meio de uma infinidade de partículas neutras. Estes plasmas são chamados de plasmas frios por apresentar temperatura das partículas neutras e dos íons ligeiramente superior a temperatura ambiente (100 a 1000°C), enquanto que a energia dos elétrons é muito maior, 2 a 5 eV (1 eV = 11 600 K) [1, 12-18]. Esta definição é característica de plasmas frios ou pouco ionizados, os quais são utilizados nas técnicas de descargas elétricas luminescentes com aplicações para fins metalúrgicos, tais quais os utilizados nas técnicas de nitretação por plasma, bem como nas técnicas de deposição de filmes finos.

Por outro lado, dependendo da velocidade com que os elétrons atingem as espécies neutras do gás ou do ângulo de incidência, nos processos colisionais [9], a transferência de energia pode não ser suficiente para provocar a ionização podendo apenas provocar a excitação ou dissociação. As espécies excitadas são as responsáveis pelo aspecto brilhante da região luminescente, que emitem fótons de luz durante o relaxamento [1, 9].

No tratamento superficial de nitretação, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio podendo conter também argônio. Por sua vez, na técnica de deposição de DLC, utilizada no presente trabalho, conforme será visto à frente, os gases utilizados foram argônio, acetileno e hidrogênio.

3.1.1 Regimes de Descarga

Os principais regimes de descarga que podem ser estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica à medida que se aplica a tensão nos eletrodos estão indicados na Figura 1. Dentre os regimes apresentados são de especial interesse para os processos de tratamento de superfície o regime anormal, o qual apresenta a característica importante de ser o único a ter o cátodo totalmente envolvido pela descarga, condição esta imprescindível para a realização de tratamento uniforme em peças e o regime de arco, o qual deve ser sempre evitado, em decorrência da desestabilização da descarga elétrica. [9]

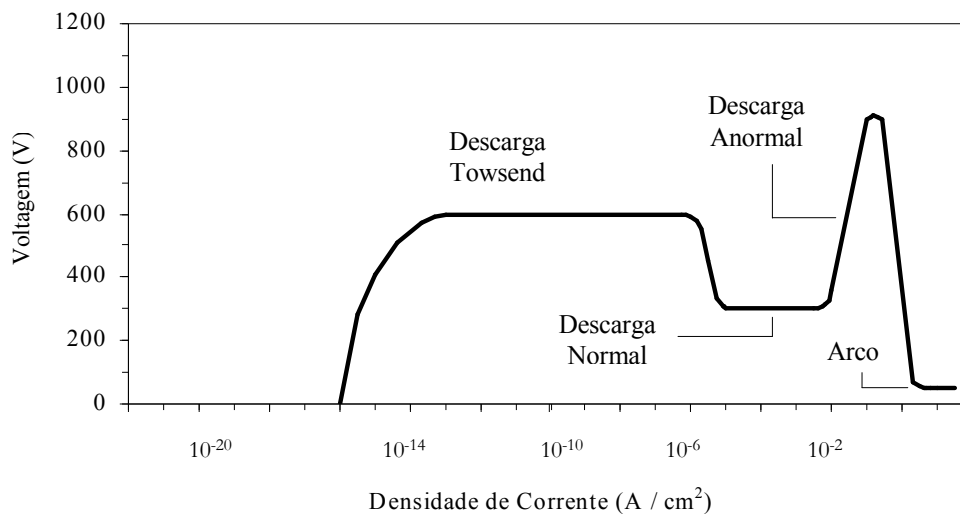


FIGURA 1 – Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (depois de brunatto, reproduzido de Vossen e Kern [1])

Observado no gráfico acima que à medida de uma tensão é aplicada um incremento de mecanismos de ionização da descarga é verificado. Inicialmente a corrente é de baixa intensidade e não é suficiente para produzir grande número de colisões. Aumentando a tensão uma maior quantidade espécies carregadas é produzida

decorrente do bombardeamento dos cátodos que provocam emissões de elétrons chamados secundários resultando num número maior de colisões com espécies neutras do gás. Com a geração de mais cargas a corrente passa a crescer uniformemente, porém a voltagem fica limitada pela fonte de potência determinando a região conhecida como Townsend [1].

Com a emissão sucessiva de íons sendo acelerados em direção ao cátodo e conseqüentemente emissão de elétrons secundários produzindo mais íons. Quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir o mesmo número de íons que produzem o mesmo número de elétrons que são perdidos nas paredes do sistema o no anodo a descarga torna-se auto-sustentável. Quando isto acontece, a voltagem cai e a corrente cresce abruptamente e mesmo com um aumento de potência a descarga da permanece constante o que caracteriza uma descarga luminescente normal [12-18].

Quando um determinado nível de potência é aplicado ao sistema elétrico, o aumento da tensão aplicada resulta em um incremento proporcional na corrente fazendo com que a descarga (a "glow") envolva totalmente a superfície do cátodo, o que caracteriza o regime de descarga anormal. Por este motivo é de especial interesse para a prática de tratamentos térmicos e superficiais. Esta condição é essencial para se aquecer e poder realizar tratamentos de forma uniforme nos referidos processos. São no cátodo que normalmente são dispostos os componentes (ou amostras) a serem tratados. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle da corrente e, portanto, da temperatura do material. A descarga mantém-se no regime anormal para valores de densidade de corrente iguais ou superiores a 2 mA/cm^2 e tende a operar neste regime para pressões variando entre 10^{-2} e 10^2 Torr [1].

3.1.2 Distribuição de Potencial ao Longo da Descarga Elétrica

Considerando a obtenção de uma descarga elétrica em regime anormal entre dois eletrodos (um cátodo e um anodo), a mesma pode ser dividida em três principais partes, de acordo com a figura 2, a saber:

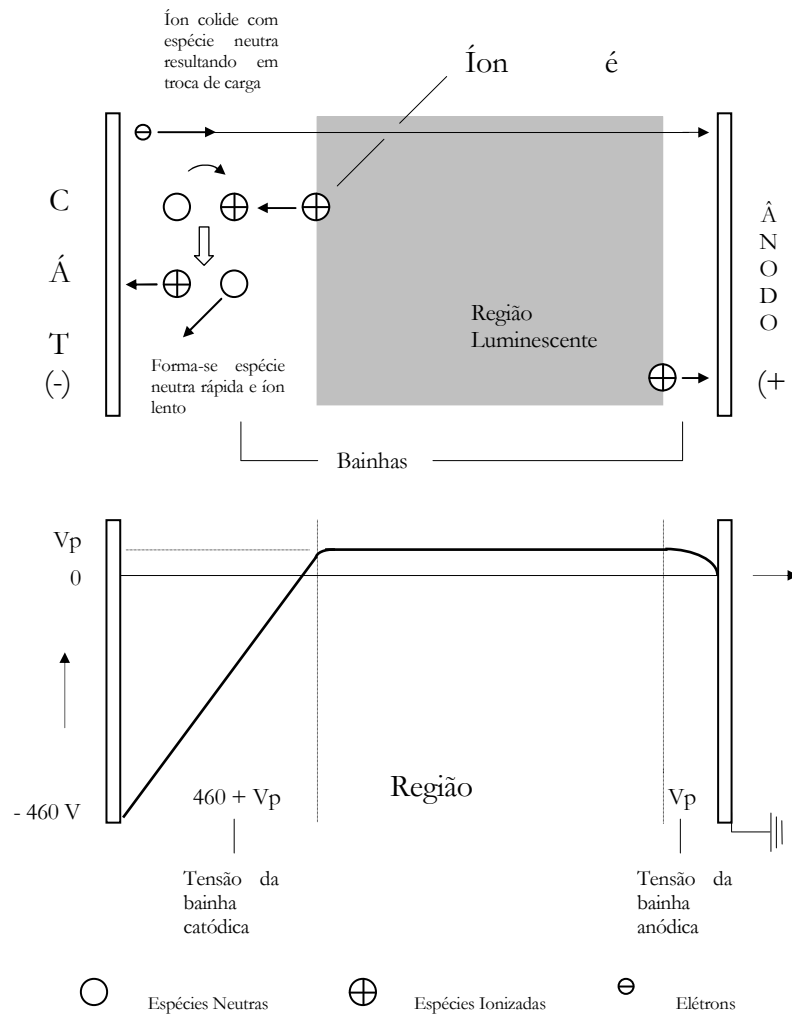


FIGURA 2 – Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [9]

- Região da bainha catódica;
- Região luminescente;
- Região da bainha anódica.

Destas três regiões, especial atenção deve ser dispensada para as duas primeiras.

Junto ao cátodo, forma-se a bainha catódica, caracterizada pela presença de um forte campo elétrico. Este campo elétrico ocorre entre a superfície do cátodo até a

interface entre o plasma (região luminescente) e o início da bainha catódica, apresentando uma distribuição de potencial aproximadamente linear, a qual varia de um potencial cujo valor é igual ao potencial negativo aplicado junto ao cátodo (potencial negativo da fonte de potência elétrica, ex.: - 660 V) até o valor de potencial de plasma, o qual é de aproximadamente + 10 V, segundo Chapman [11]. Os íons positivos presentes na região luminescente (plasma) que aleatoriamente atingirem esta interface, serão acelerados em direção à superfície do cátodo, por ação do campo elétrico presente nesta bainha.

Por sua vez, é na região luminescente, ou no plasma propriamente dito que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma. Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons. Estes elétrons são geralmente originados no cátodo (chamados de elétrons secundários) e devido a sua carga negativa, sofrem ação do campo elétrico, junto à bainha catódica, alcançando a região luminescente com energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás. Na criação das espécies ativas destacam-se os seguintes processos colisionais [11]:

- Ionização: $e + N \rightarrow e + e + N^+$;
- Excitação: $e + N \rightarrow e + N^*$;
- Dissociação: $e + N_2 \rightarrow e + N + N$;
- Relaxação: $N^* \rightarrow N + h\nu \downarrow$;
- Recombinação: $e + N^+ + \text{parede} \rightarrow N$.

Sendo:

N = átomo de nitrogênio;

N_2 = molécula de nitrogênio;

N^+ = espécie ionizada;

e = elétron;

N^* = espécie excitada;

$h\nu$ = quanta de luz.

A introdução de hidrogênio no plasma é justificada pelos seguintes motivos:

- Devido a seu caráter redutor, pois o oxigênio, quando presente, reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as.
- Por aumentar a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização, diminuindo os riscos de formação de arcos.

Deve-se enfatizar que o oxigênio é um elemento extremamente nocivo nos processos de descarga elétrica luminescentes, pois quando do processo de nitretação por plasma, o oxigênio, por ser um forte receptor de elétrons, tende a baixar a ionização da descarga, resultando na necessidade de se aumentar a potência elétrica efetiva fornecida ao processo para manter a temperatura do substrato [17]. Além disso, quando dos processos de deposição de filmes de DLC, o mesmo impede a obtenção de um filme aderente, homogêneo e resistente.

A introdução de argônio no plasma é justificada em função da sua grande massa, que confere aos íons deste elemento uma maior capacidade de transferência de energia por bombardeio, possibilitando a ocorrência tanto do efeito de aquecimento do substrato quanto do fenômeno de “sputtering” de átomos metálicos do alvo.

Sendo de interesse o leitor poderá encontrar detalhes adicionais nas seguintes referências: [1, 11,18-23].

3.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma é uma tecnologia avançada de modificação de superfície utilizada substancialmente no desenvolvimento industrial nos últimos 30 anos. Este método é uma das mais efetivas técnicas para aumento de resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão em componentes industriais. O princípio básico do tratamento de nitretação, utilizando misturas gasosas contendo H_2 e N_2 , é baseado na difusão de átomos de nitrogênio para dentro do material, sendo o plasma, a fonte de nitrogênio para o mesmo. Em função do bombardeio iônico da superfície do material posicionado

no cátodo, por meio de íons positivos de nitrogênio, além do aquecimento, o plasma ativa fortemente o processo de formação da camada nitretada. Este processo é, portanto, termicamente ativado, sendo fortemente dependente da temperatura e do tempo de tratamento [23 – 26].

Dependendo do tipo e quantidade de elementos de liga presentes no aço, bem como dos parâmetros de processo, como temperatura, tensão (potencial), tempo, pressão e mistura gasosa, diferentes tipos de camadas nitretadas poderão ser obtidas [1].

A faixa normal para temperaturas de tratamento no processo de NPP ocorre entre 500 e 580 °C. Sob tais condições, ou seja, para temperaturas de tratamento inferiores à temperatura de transformação eutetóide do sistema Fe-N (abaixo de 592 °C), a nitretação ocorre no campo ferrítico e verifica-se a obtenção de uma camada nitretada formada por duas camadas distintas, as quais são conhecidas pelos nomes de camada branca e camada de difusão [2]. A camada branca (ou camada composta) é formada na superfície do componente tratado e é constituída essencialmente de nitretos de ferro. Caracteriza-se por uma elevada dureza e pode ser constituída pelas fases $Fe_4N - \gamma \epsilon$ e/ou $Fe_{2-3}N - \epsilon$, podendo ser monofásica ou polifásica, dependendo da composição da mistura gasosa do plasma [27-30].

A camada de difusão situa-se logo abaixo da camada branca.

Esta região conhecida também por zona de difusão corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. Caracteriza-se por dois regimes distintos, sendo a primeira rica em nitretos precipitados na forma de agulhas e a segunda, subsequente a primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial. Por outro lado, quando a temperatura de tratamento é superior a temperatura eutetóide do sistema Fe-N [2], a nitretação ocorre no campo austenítico. Neste caso surge uma camada intermediária entre as camadas branca e de difusão, de aspecto escuro quando revelada metalograficamente por nital. A camada escura ("braunit") é resultante da decomposição eutetóide da austenita de nitrogênio nas fases Fe - N e $Fe_4N - N'$, durante o resfriamento desta logo após o término do tratamento [30-35].

Um dos parâmetros mais importantes do processo de nitretação é a composição do plasma. Em função da escolha adequada da mistura gasosa, é possível prever e determinar as fases nitretos que constituirão a camada branca.

De acordo com os trabalhos de Bocchini e co - autores e Edenhofer [14,16] têm-se a seguinte relação:

- Em plasmas com muito baixo teor de nitrogênio ocorre a total supressão da camada branca, havendo somente a formação da camada de difusão; neste caso, é comum chamar o processo de nitretação por “bright nitriding” [26].
- Em plasmas contendo 7 - 20 % N₂ em volume, ocorre formação de camada branca predominantemente constituída pela fase Fe₄N - γ' . Neste caso, a espessura desta camada dificilmente supera 10 mm mesmo para longos tempos de tratamento;
- Por ultimo, em atmosferas contendo teores superiores a 20 % de N₂, predomina a formação de camadas brancas constituídas pela fase Fe₂₋₃N - e, cujas espessuras podem atingir até 50 μ m, conforme [36]. Neste caso é comum introduzir f mistura traços de carbono (1 - 3 % C), na forma de metano, garantindo a formação de camada branca monofásica Fe₂₋₃N - e (carbonitretação).

3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO

Vários processos de deposição de filmes finos podem ser utilizados para aperfeiçoar as superfícies de ferramentas e componentes de precisão, assim como para incrementar o seu comportamento e rendimento, dentre os quais se destacam as técnicas de PVD (“Physical Vapor Deposition”) e CVD (“Chemical vapor deposition”) [36].

De acordo com Michel [37], o processo de produção de filmes finos contém os seguintes passos seqüenciais:

- passo 1 (Fonte do material que forma o filme): a fonte pode ser um sólido, líquido, vapor, ou gás. Materiais sólidos necessitam ser vaporizados para serem

transportados até o substrato. Estes métodos são categorizados como PVD (physical vapor deposition). Os processos de produção de filmes finos que usam gases como materiais fonte são categorizados como CVD (chemical vapor deposition). Tanto em PVD quanto em CVD, a taxa de abastecimento e a contaminação são os maiores problemas do material fonte;

- passo 2 (Transporte de matéria): neste passo o maior problema é a taxa de uniformidade alcançada sobre a área do substrato. Os fatores que afetam esta uniformidade são muito diferentes, dependendo se o meio de transporte é um alto vácuo ou um fluido (gasoso). No caso de alto vácuo, moléculas viajam da fonte até o substrato em linhas retas e a taxa de uniformidade alcançada é determinada pela geometria. Por outro lado, num fluido existem muitas colisões entre as moléculas e a taxa de uniformidade é determinada pelo fluxo do gás padrão e pela difusão das moléculas da fonte através de outros gases presentes. Muitos processos de deposição de filmes finos operam em plasma, que é tido como um terceiro meio de transporte.
- passo 3 (Deposição do filme sobre a superfície do substrato): O mecanismo de deposição é determinado pelos fatores material, fonte e transporte e pelas condições na superfície de deposição, que incluem: condições de superfície do substrato, reação do material fonte e a energia fornecida. As condições de superfície do substrato incluem rugosidade, nível de contaminação e grau de ligação química com o substrato. O fator reação do material fonte se refere à probabilidade de encontrar moléculas que reagem com a superfície e tornam-se incorporadas ao filme. Estes três fatores de deposição determinam a composição e estrutura do filme depositado, e, a estrutura e composição, por vez, determinam as propriedades dos filmes;
- Passo 4 (Análise do filme depositado): Esta consiste de medidas daquelas propriedades que são importantes para a aplicação dos filmes.

3.3.1 Filmes DLC (“diamond like carbon”)

O carbono é encontrado na natureza na forma cristalina. O carbono cristalino inclui grafite, diamante e a família dos fulerenos [37]. São de importância para o setor metal-mecânico, a grafite e o diamante. O grafite, exibindo excelentes propriedades de lubrificação, é formado por planos paralelos de anéis com 6 átomos de carbono com ligações sp^2 e sp^3 , apresentando estrutura cristalina hexagonal. No diamante, os átomos de carbono estão ligados apenas com ligações sp^3 , na forma tetraédrica, caracterizando o material de maior dureza conhecido na natureza.

O carbono também pode ser encontrado na forma amorfa. Nos últimos anos, filmes finos de carbono amorfo (a-C) e carbono amorfo hidrogenado (a-C: H), conhecidos como (DLC), têm sido extensivamente estudados por apresentarem propriedades parecidas com as do diamante (apesar de possuírem baixas concentrações de ligações sp^3). Dentre elas, alta dureza, resistência ao desgaste, inércia química, além de boas propriedades térmicas e ópticas [37].

O DLC é adequado para as condições mais adversas de desgaste e com velocidades relativas elevadas, mesmo em condições de funcionamento a seco. O revestimento permite uma proteção excelente contra a abrasão, oxidação por atrito e aderência (deformação). O revestimento permite pressões de superfície que, em condições normais, causariam imediatamente a deformação e a solda a frio. As perdas por fricção são reduzidas ao mínimo. A boa resistência contra a corrosão protege o substrato dos ataques destrutivos. Além disso, o DLC não ataca os produtos alimentícios. [38-40]

Propriedades dos revestimentos DLC	
Material dos revestimentos	a-C:H
Micro-dureza* (HV 0.05)	> 2.000
Coefficiente de atrito* no aço (seco)	0,1 - 0,2
Temperatura máxima de serviço (°C)	350
Cor do revestimento	preto

TABELA 2 – Algumas propriedades típicas esperadas em filmes DLC [37]

Os revestimentos de DLC apresentam normalmente espessuras da ordem do micrometro e são mais duros que o aço. Apresentam elevada resistência ao desgaste e elevada estabilidade química, o que garante a obtenção de superfícies quimicamente inertes.

Como aspectos funcionais dos revestimentos de carbono amorfo, merecem destaque as seguintes características [37]:

- Baixo coeficiente de atrito (atrito de adesão e de deslizamento), da ordem de $0,05 \mu\text{m}$.
- No funcionamento a seco, bem como no caso de atrito misto, o coeficiente de atrito é reduzido para cerca de 0,1 a 0,15 se for revestido apenas um único parceiro do par tribológico, e, em caso do revestimento ocorrer em ambos os lados do par tribológico, valores da ordem de 0,06 a 0,12 podem ser observados.

Por fim, na prática, ou seja, no campo de aplicação industrial, a condição ideal do revestimento é determinada segundo as condições de utilização e as ponderações do ponto de vista econômico. O material e as propriedades dos revestimentos podem ser escolhidos para irem ao encontro das necessidades específicas do cliente. As espessuras típicas do revestimento que podem ser reproduzidas em linhas de produção em massa variam entre $0.5 \mu\text{m}$ e $4 \mu\text{m}$. Os bordos afiados, os acabamentos de superfície texturizados ou acabamentos polidos, bem como as tolerâncias mínimas de produção podem ser mantidos inalterados. Assim, não é necessário nenhum trabalho de acabamento posterior e o revestimento pode ser feito como etapa final da produção.

3.3.2 Técnicas de Deposição de Carbono

Segundo Michel [37], dentre as diversas técnicas existentes para a produção de filmes de carbono amorfo, podem-se destacar as técnicas de revestimentos depositados por arco catódico (FCA), deposição por feixe de íons (IBD), ressonância eletrônica ciclotrônica (ECR-CVD), vaporização anódica (DC sputtered) e deposição de vapores químicos estimulada por plasma (PECVD). Algumas características das referidas técnicas podem ser encontradas na Tabela 3.

Técnicas de deposição	Processos	Taxa de deposição (nm.s ⁻¹)	Algumas Características apresentadas
Deposição por arco catódico (FCA)	Íons energéticos de C produzidos por uma descarga em arco entre o cátodo de grafite e o ânodo aterrado.	0,1 à 1	Alta taxa de sp ³ a-C Em substratos isolantes Possuem baixa adesão Baixa taxa de deposição Alta tensão residual*
deposição por feixe de íons (IBD)	Um feixe de íons/átomos de C produzidos a partir de um alvo de grafite ou uma fonte de gás são acelerados até o substrato.	0,1 à 1	Baixa taxa de deposição a-C:H
ressonância eletrônica ciclotrônica (ECR-CVD)	Íons de hidrocarbonetos, produzidos por decomposição do plasma de um gás precursor na presença de um plasma em ressonância ciclotron do elétron.	1 à 10	Alta taxa de deposição Baixa temperatura Alta qualidade dos filmes depositados a-C:H Alto custo do equipamento
vaporização anódica DC/Sputtering	O revestimento de C é depositado por partículas que são arrancadas de um alvo de grafite por íons de um plasma gerado de Ar.	1 à 10	a-C:H Apresenta menor valor de dureza* (H)
deposição de vapores químicos estimulada a plasma (PECVD)	Um plasma é gerado (r.f., DC) formando íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme	1 à 30	a-C:H Baixa temperatura Boa cobertura do degrau Geralmente contém hidrogênio até 50%.

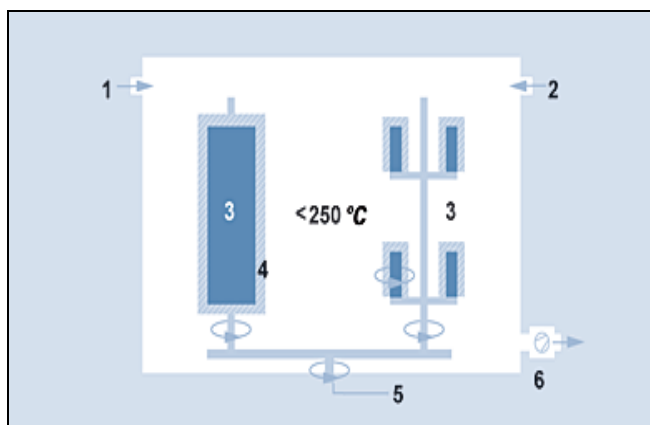
TABELA 3 – Resumo de algumas técnicas de deposição e algumas características apresentadas de diferentes técnicas de revestimentos de DLC (depois de Michel [37])

Merece destaque a produção de depósitos de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C: H) a partir de gases hidrocarbonetos, pela técnica de PECVD. Este fato decorre da exatidão e facilidade de aplicação da tensão de autopolarização (Vb), característica esta que possibilita a melhoria das propriedades dos filmes, sendo um dos fatores que contribuem para tornar esta técnica uma das mais populares usadas nos laboratórios para a produção filmes de (a-C: H) [41-45].

No presente trabalho, conforme detalhado na seqüência, os filmes DLC são obtidos pela técnica PECVD empregando uma fonte de microondas. Deve-se enfatizar que, em alguns casos, é comum realizar a deposição de um filme metálico intermediário, previamente à deposição do DLC, de modo a aumentar a compatibilidade deste, em termos de aderência, com o material do substrato. Neste caso, podem ser empregados metais como cromo, molibdênio, tungstênio, vanádio, entre outros. Este procedimento poder assegurar a alta aderência dos filmes nos componentes, conforme apresentado em [48- 52].

3.3.2.1 A Técnica PECVD empregando fonte de microondas

A figura 3 apresenta de forma esquemática a câmara de descarga elétrica onde são posicionados os componentes a serem tratados. Num primeiro momento, adentra-se na câmara o gás de processo inerte, no caso argônio, o qual é responsável pela realização de duas etapas distintas, a saber: a) limpeza superficial dos componentes através do mecanismo de bombardeamento iônico; e b) deposição do filme metálico intermediário, a partir da técnica de magnetron sputtering [47-49]. Na seqüência, introduz-se o gás reativo, no caso acetileno (C_2H_2), que contém os elementos para a formação do filme de carbono amorfo. Uma vez obtida a descarga elétrica, as reações típicas de dissociação, ionização e excitação, envolvendo basicamente estes diferentes processos colisionais, possibilitam a criação de átomos e íons de carbono, hidrogênio, bem como dos diversos radicais (C_xH_y) possíveis, os quais são responsáveis pela formação do filme denso de DLC. Deve-se enfatizar, por fim, que a variação na tensão aplicada no substrato (“bias”) influencia também nas propriedades finais do filme depositado, de acordo com [29 -50].



- 1 Gás de processo inerte (argônio)
- 2 Gás de processo reativo (acetileno)
- 3 Componentes
- 4 Revestimento de plasma
- 5 Conexão por alta-freqüência
- 6 Bomba de vácuo

FIGURA 3 – Representação esquemática da câmara de descarga elétrica para obtenção de filmes DLC pela técnica PECVD empregando fonte de microondas [42]

3.3.3 Aspectos Relativos à Superfície das Amostras e Teste de Riscamento.

Para que o material revestido com filme de carbono amorfo apresente uma redução significativa do desgaste, quando da sua solicitação mecânica, algumas premissas devem ser respeitadas, de acordo com o apresentado em [46], a saber:

- A superfície do substrato deve apresentar uma rugosidade R_z inferior à metade da espessura do filme. A título de exemplo, para um filme de espessura de $2,6\ \mu\text{m}$, a rugosidade R_z da superfície deve ser inferior a $1,3\ \mu\text{m}$;
- O substrato deve apresentar, se possível, uma dureza superior aos 54 HRC ou 600 HV_{0,3}.
- A compressão de arestas vivas deve ser evitada, tanto quanto possível, o que pode ser contornado na etapa de projeto do componente prevendo-se o arredondamento das arestas.
- Quando aos testes de riscamento, é importante enfatizar que o mesmo é um teste qualitativo o qual permite evidenciar a ocorrência ou não de deslocamento.

3.3.4 Procedimentos da Determinação das Propriedades Nanomecânicas.

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequena. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos. A técnica consiste em fazer

penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar as amostras [37].

De acordo com Michel [37], a figura 4 ilustra o princípio geral da determinação de propriedades nanomecânicas, no qual uma superfície de um material é penetrada com uma ponta carregada com uma força P , com o indentador dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração h . Nessa profundidade ocorrem deformações elásticas e plásticas. Após a retirada total da carga aplicada à deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual devido ao penetrador utilizado durante o teste de indentação.

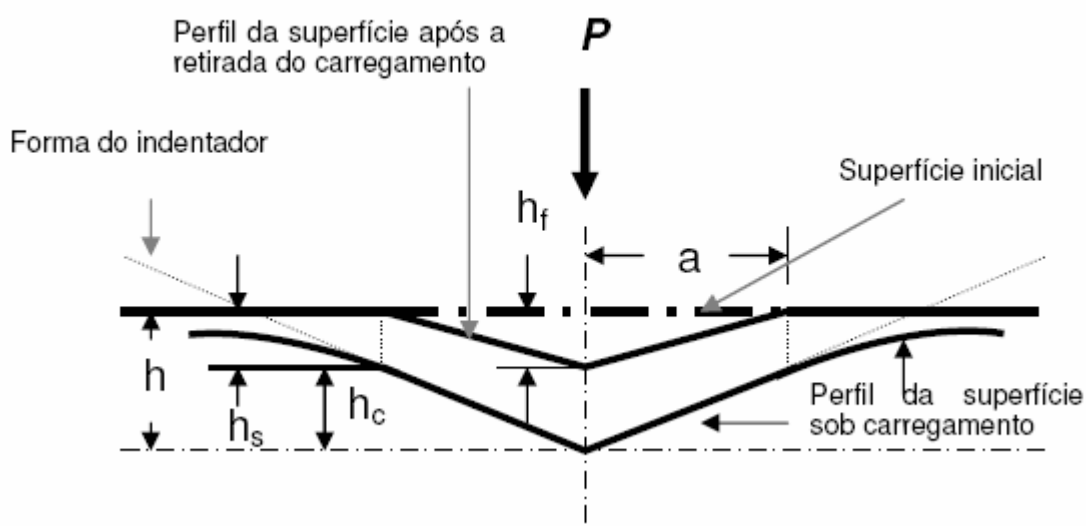


FIGURA 4 – Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato (depois de Michel [37])

h = profundidade de penetração ou de carregamento ($h = h_s + h_c$);

h_c = profundidade de contato;

h_f = profundidade final após descarregamento completo ou profundidade deixada pela parcela de deformação plástica causada pela ação do penetrador;

Grandezas como o módulo elástico e a dureza são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas. Durante a indentação, a carga P e a

profundidade de penetração h são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga-profundidade, conforme ilustrado na figura 5. Um registro de experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o espécime é carregado a uma carga máxima P_{max} , a profundidade da indentação aumenta até um máximo h_{max} (curva de carregamento). À medida que a carga vai sendo retirada, uma curva é registrada até o final do descarregamento. A profundidade final não será zero, mas algum valor finito h_f , devido à deformação plástica do material durante a indentação [37].

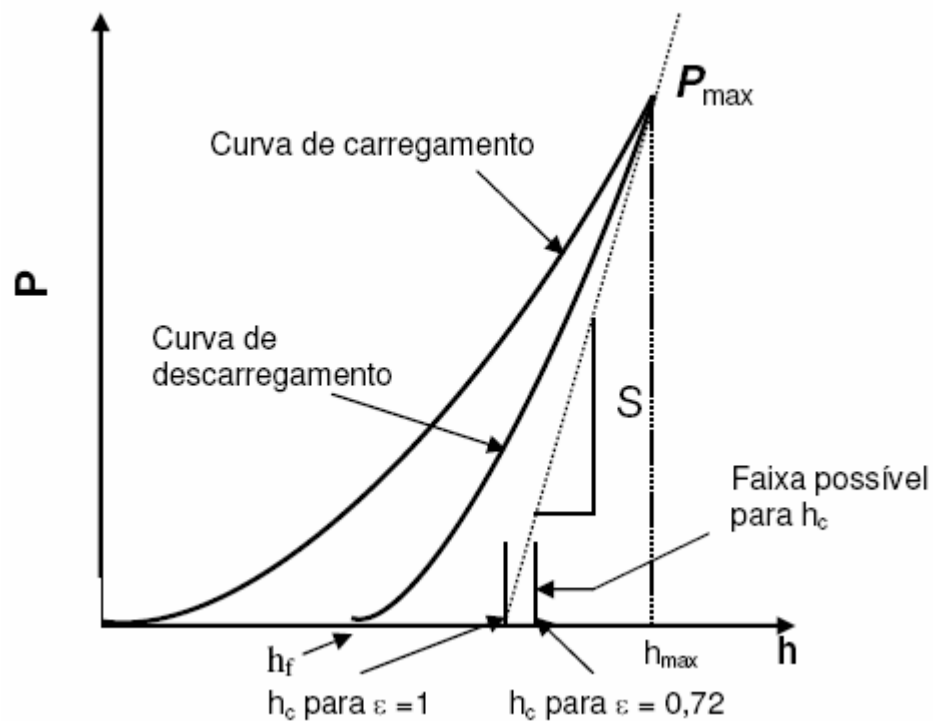


FIGURA 5 – Representação esquemática da curva típica de carga (p) versus profundidade de penetração (h) e as interpretações gráficas (depois de Michel [37])

S = rigidez (calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, onde $h=h_{max}$);

ϵ = é uma constante que depende da geometria do penetrador (o valor de 0,75 é comumente usado para penetrador Berkovich).

O detalhamento de toda a teoria e fundamento da determinação das características nanomecânicas de materiais, utilizando a técnica de nanoindentação,

pode ser encontrado na tese de doutoramento de Michel [37], utilizado no presente trabalho como referência base da referida técnica.

A título de informação, é importante ressaltar ainda que a nanoindentação tem sido utilizada também para estudar os mecanismos de fratura em revestimentos. Com essa técnica é possível produzir trincamentos em revestimentos com baixas cargas e por meio de diferentes tipos de indentadores. Na figura 6 são apresentadas duas curvas típicas de carga-descarga de indentação e respectivas micrografias, realizadas num mesmo filme, indicando o comportamento característico da curva quando da ocorrência do trincamento do filme (Figuras 6a, c), bem como quando o referido fenômeno de trincamento, também conhecido por lascamento ou deslocamento do filme, não ocorre (Figuras 6b, d) [37]. Note-se que quando ocorre o trincamento ou deslocamento do filme, a curva obtida sofre uma interrupção de continuidade.

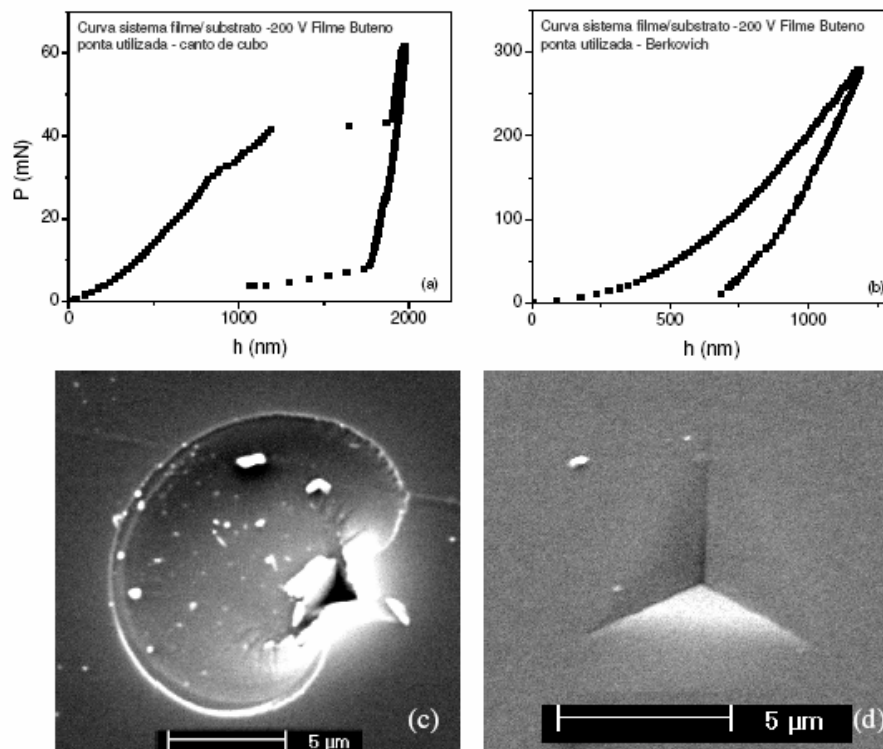


FIGURA 6 – Curvas de carga-descarga de indentações em sistema de (a-c:h)/si a partir do gás buteno, em -200 V. Em (a) o indentador utilizado foi do tipo canto e cubo utilizando carga máxima de 60 mN; Em (b) o indentador foi do tipo Berkovich utilizando carga máxima de 275 mN. Em (c) e (d) são mostradas as respectivas micrografias das indentações (depois de Michel [37])

3.3.5 – Aspectos Qualitativos Relacionados aos Efeitos de Deslocamento e Arrancamento do Filme Depositado.

Na Figura 7 são apresentados exemplos qualitativos diferenciando dois fenômenos característicos e distintos relacionados aos ensaios de aderência de filmes depositados, enfatizando os efeitos de deslocamento (fig 7a) e arrancamento (fig 7b).

O efeito de deslocamento é entendido quando realizado exames microscópicos do filme e pode-se observar através das curvas de carregamento como a de descarregamento uma perfeita combinação do sistema filme/substrato, uma vez que não existe nenhuma mudança drástica nessas curvas que pode indicar uma perfeita combinação entre o substrato e o filme depositado. Realizando um estudo por MVE pode observar nos filmes que possuem deslocamento que o mesmo está levantado em um dos lados da região analisado (fig 7a), isso indica que não existe uma perfeita aderência e indica a presença do deslocamento. Por fim, outro ponto que evidencia o deslocamento e a existência de microtrincas na região estudada.

No caso do arrancamento é evidenciado quando é aplicada uma força muito elevada que deforma completamente o filme depositado atingindo e deformação também o substrato, desta forma o filme é completamente arrancado nessa região, porém imediatamente ao lado pode observar os microscopicamente que não existe o surgimento de trincas ou o levantamento do filme (fig 7b).

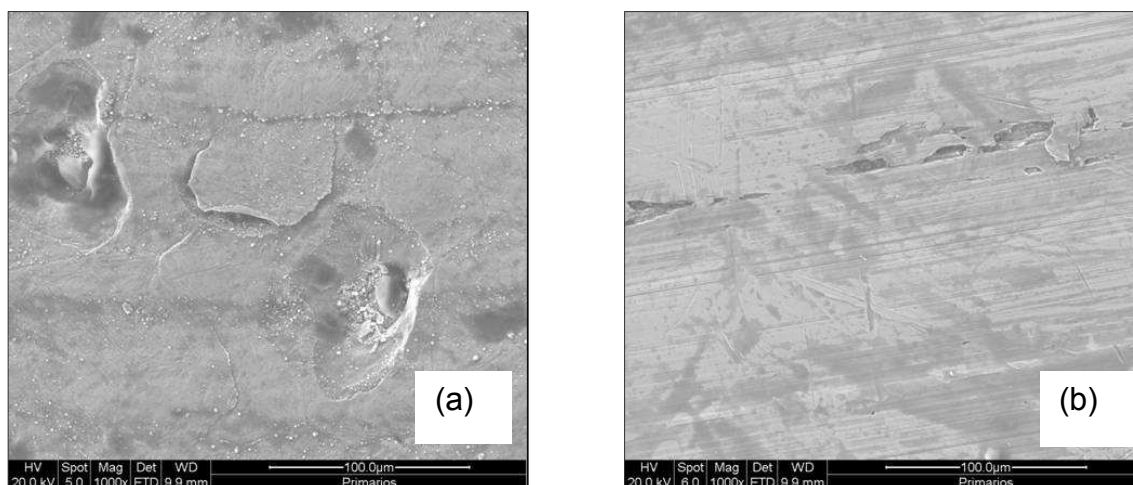


FIGURA 7 – Deslocamento e arrancamento do filme depositado

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão abordados os principais aspectos relativos à montagem do aparato experimental e dos procedimentos realizados neste trabalho. O procedimento experimental foi dividido nos seguintes passos;

- Confecção dos corpos de provas;
- Nitretação das amostras de aços na instalação de nitretação por plasma do LTPP-Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do DEMEC/TC/UFPR;
- Deposição de filme de carbono amorfo em reator industrial nas amostras de aços;
- Caracterização das amostras de aço ABNT 1010 e aço ABNT M5 revestidas com filme de carbono amorfo. Para cada aço foram estudadas duas condições distintas: a) deposição de filme DLC sobre superfícies não-nitretadas; e b) deposição de filme DLC sobre superfícies nitretadas por plasma.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS E A CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram usados os seguintes materiais, a saber:

- Aço ABNT 1010, na condição esferoidizado, apresentando em sua microestrutura os constituintes ferrita e cementita.

A título de curiosidade, a ferrita, também chamada de Fe- α pode ser definida como sendo solução sólida de carbono no ferro, apresentando estrutura cúbica de corpo centrado, contendo traços de carbono, ou seja, a solubilidade do carbono na ferrita é praticamente nula a temperatura ambiente, atingindo o valor máximo de 0,021% C a temperatura de 727°C. Apresenta estrutura de grãos poligonais irregulares, é uma fase de baixa dureza (HB 90, “Hardness Brinell”), de baixo limite de resistência à tração (350 MPa), apresentando porém excelente resistência ao choque em função de sua elevada ductilidade ($\alpha = 40$ a 44%, alongamento em 2”) é magnética.

Por sua vez, a Cementita ou Fe_3C , nome dado ao carboneto de ferro, pode ser definido como um composto intermetálico, de estrutura cristalina ortorrômbica, com relação estequiométrica definida, Fe_3C , a qual apresenta a composição química fixa de 6,67% C (+ 93,33% Fe). Esta fase é muito dura (HB 650), sendo, portanto muito quebradiça. Apresenta baixa resistência à tração (aproximadamente 30 MPa) e ductilidade nula. É, portanto, a fase responsável pelas elevadas dureza e resistência nos aços de alto carbono, quando obtidos para condições de resfriamento próximas do equilíbrio.

- Aço ABNT M5, na condição temperado e revenido, apresentando em sua microestrutura martensita revenida.

A Martensita pode ser definida como sendo uma solução sólida supersaturada de carbono no Ferro, apresentando estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), na temperatura ambiente, elevadíssima dureza (a qual é uma função do teor de carbono da liga, podendo variar de HV 780 ou HRC 60, para aços contendo 0,4% C, até HV 1000 ou HRC 67, para aços contendo 1,0% C, em peso – sendo “HV = Hardness Vickers” e “HRC = Hardness Rockwell C”).

Deve-se enfatizar que durante o tratamento de revenimento do aço, verifica-se a redistribuição de átomos de carbono ou a precipitação de fases carbonetos, estes eventos ocorrem simultaneamente à saída do carbono de solução sólida da martensita, por meio de difusão atômica, resultando na transformação progressiva da estrutura TCC (martensítica) para a estrutura CCC (ferrítica). Daí se explica o termo típico usado para a martensita revenida, a qual é chamada de martensita cúbica.

4.1.1 Confeções das Amostras

Na Figura 8 tem-se representado o aspecto da superfície de uma amostra cilíndrica submetida ao processo de retificação (Figura 8a) e o projeto com todas as dimensões da referida amostra (Figura 8b).

No presente estudo foram preparados 4 grupos distintos de amostras:

- aço ABNT 1010 na condição não nitretado;

- aço ABNT 1010 na condição nitretado por plasma;
- aço ABNT M5 na condição não nitretado;
- aço ABNT M5 na condição nitretado por plasma.

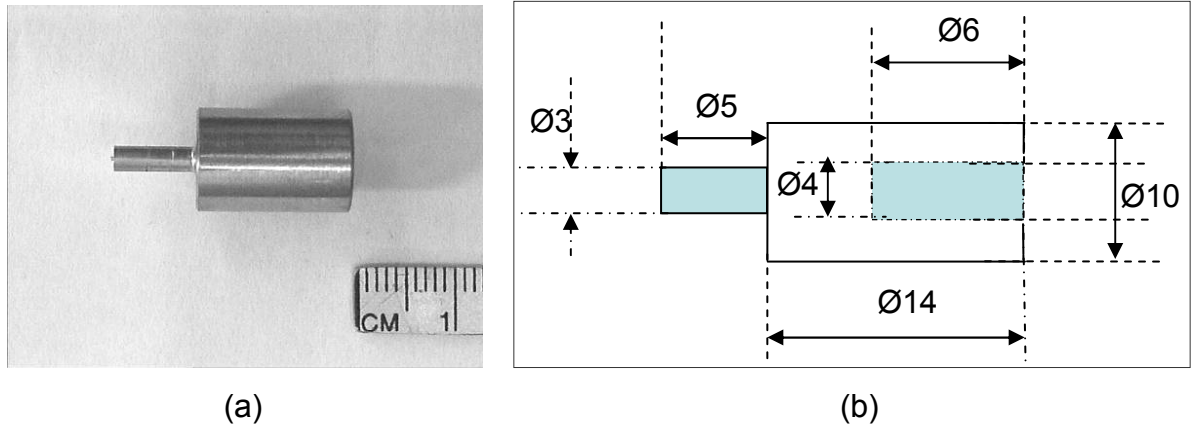
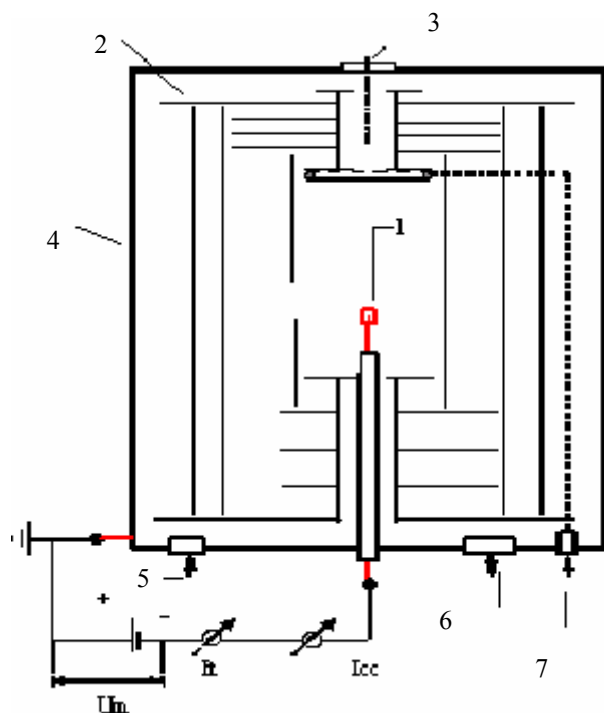


FIGURA 8 – (a) Aspecto da superfície de uma amostra submetida ao processo de retificação; (b) Projeto com todas as dimensões da referida amostra

4.2 APARATO EXPERIMENTAL

4.2.1 Tratamento de Nitretação por Plasma

Na figura 9 encontra-se representado de forma esquemática o aparato experimental utilizado na etapa do tratamento de nitretação por plasma das amostras de aço.



1-Suporte da amostra (cátodo central) \varnothing 9,7 x 12 mm, com termopar cromel-alumel, tipo K, \varnothing 1,5 mm;

2- Anteparos térmicos constituídos de chapas de aço ABNT 304 planas e cilíndricas (ânodo). O primeiro anteparo cilíndrico envolvendo os cátodos apresenta \varnothing 105 x 205 x 1 mm;

3-Janela para observação;

4-Carcaça do reator: \varnothing 350 x 380 mm, em aço ABNT 316 (aterrada, constituindo-se no ânodo);

5- Válvula para entrada de ar e tomada para medida de pressão da câmara de processamento;

6- Saída para a bomba de vácuo (limite: 10^{-2} Torr);

7- Entrada de alimentação da mistura gasosa

FIGURA 9 – Representação esquemática do aparato experimental enfatizando os aspectos construtivos do reator de nitretação por plasma

No presente sistema, o cátodo é constituído por um suporte de aço ABNT 1020, com \varnothing 9,7 x 12 mm, onde são posicionadas as amostras cilíndricas a serem nitretadas sob o efeito de uma descarga luminescente em regime anormal.

Visando o isolamento elétrico e térmico da estrutura de sustentação do cátodo, foram utilizados dois tipos de cerâmica de engenharia: alumina de alta densidade e alumina ligada com óxido de cromo.

O sistema elétrico é formado por uma fonte de potência de tensão pulsada e por dois eletrodos, sendo um cátodo e um ânodo. O cátodo é ligado ao negativo da fonte. O ânodo, aterrado e ligado ao positivo da fonte, é constituído pela carcaça do reator juntamente com a estrutura de chapas que envolvem ambos os cátodos. Esta estrutura tem a finalidade de atuar também como anteparo térmico, refletindo a radiação emitida pela região luminescente e pelas superfícies aquecidas.

A fonte de tensão pulsada, apresentando um período de pulso de tensão de 240 μ s, foi especificada para uma corrente máxima de 6 A e tensão de pico de pulso variando entre 300 e 700 V. Esta forma de alimentação do plasma tem a vantagem de diminuir a possibilidade de a descarga entrar em regime de arco. Uma proteção

suplementar de interrupção da descarga elétrica baseada na medida da variação de corrente foi instalada na fonte de alta tensão, interrompendo a descarga pelo corte da corrente quando da existência de micro-arcos, uma vez que os mesmos podem levar a descarga para o regime de arco. Entre a fonte de potência e o cátodo foi posicionada uma resistência em série ajustada em 50 ohms.

A figura 10 apresenta uma fotografia da instalação de nitretação por plasma utilizado no presente trabalho, a qual é similar a utilizada para a realização do trabalho de Brunatto [1].

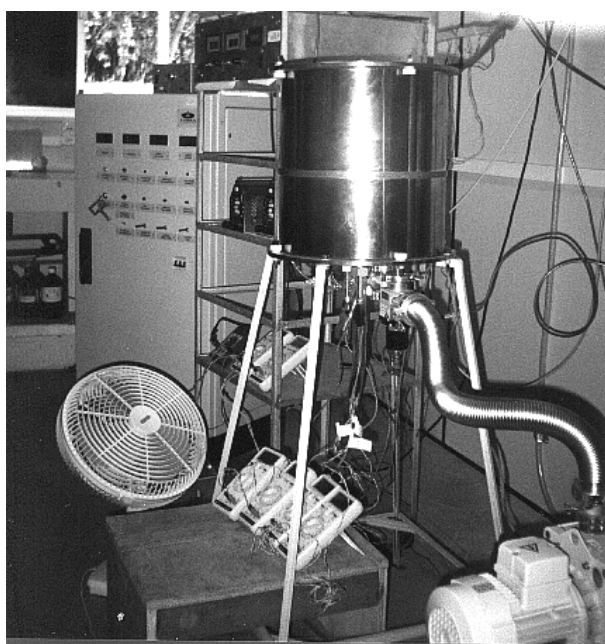


FIGURA 10 – Fotografia instalação de nitretação por plasma utilizada no presente trabalho

Conforme indicado na Figura 10, a instalação apresenta uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, responsável pela manutenção do fluxo de mistura gasosa a baixa pressão. O vácuo limite do sistema aberto (reator de sinterização + tubulação condutora de gás com fluxímetros fechados) é da ordem de 10^{-2} Torr.

A determinação da pressão de trabalho da câmara de descarga (reator) é realizada por um medidor de pressão absoluta, da marca MKS, para a faixa de 0 a 100 Torr. O zero desse medidor foi calibrado por meio de uma bomba turbo molecular com vácuo limite de 10^{-7} Torr. Uma válvula de entrada de ar, posicionada junto ao medidor

de pressão através de uma união do tipo “T”, permite a abertura da câmara para limpeza, montagem e posterior processamento.

Utilizou-se cobre recozido de pureza comercial como material da tubulação condutora de gás (\varnothing 6,35 mm). Válvulas de bloqueio de fluxo foram estrategicamente posicionadas na tubulação de gás de modo a permitir o isolamento da câmara de descarga entre a bomba de vácuo e o conjunto de controladores de fluxo.

A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de nitrogênio e hidrogênio ultra-puros (pureza de 99,999%), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgf/cm² no manômetro de baixa pressão. Segundo especificação do fornecedor, ambos os gases apresentam quantidades de impurezas da ordem de O₂ < 1, H₂O < 2, CO₂ < 1, N₂ < 5 e CO < 1 ppm (ppm = parte por milhão).

O fluxo de mistura gasosa foi regulado através de fluxímetros (de 500 sccm, para ambos os gases - sccm = “standard cubic centimeter per minute”). O cálculo do fluxo da mistura gasosa foi realizado considerando a relação em volume dos gases utilizados.

Os corpos-de-prova, dos diferentes conjuntos de amostras, foram distribuídos uns sobre os outros no suporte, constituindo-se no cátodo. Cada carregamento possibilitou a realização do tratamento simultâneo de 4 amostras.

As amostras foram nitretadas para uma única condição de tratamento, tendo sido utilizados os seguintes parâmetros: temperatura de 500 °C, durante 2 horas, na pressão de 4 Torr, fluxo de gás de 4 cm³/s, na mistura gasosa 5% N₂ + 95% H₂, tensão de 660 V. Esta condição de nitretação foi escolhida no sentido de possibilitar a obtenção de uma camada nitretada com ausência de camada branca, processo usualmente conhecido por “bright nitriding” [26], conforme visto anteriormente.

Previamente à realização da etapa de nitretação, as amostras foram submetidas a duas etapas de limpeza: a) limpeza em banho de éter de petróleo sob ultra-som durante 15 minutos; e b) limpeza realizada sob descarga elétrica de hidrogênio a uma temperatura de 300 °C com um tempo de 10 min, pressão de 3 Torr, tensão de 660 V e um fluxo de 3,8 cm³/s.

4.2.2 Tratamento de Deposição de Filme de Carbono Amorfo (DLC)

Os filmes de carbono amorfo (DLC) foram obtidos pela técnica de deposição de vapores químicos estimulado por plasma (PECVD) utilizando um reator industrial com fonte de microondas. Os parâmetros de processo foram ajustados no sentido de garantir a obtenção de um filme conjugado, constituído de uma camada intermediária de cromo, variando entre 0,3 e 0,6 μm seguido da deposição de um filme de DLC apresentando espessura variando entre 1,6 e 2,0 μm , de acordo com o apresentado no item “i” do tópico 3.3.2, do presente trabalho. As amostras foram revestidas para uma única condição de tratamento, tendo sido utilizados os seguintes parâmetros: temperatura de aproximadamente 150 °C, tempo de 5 horas, na pressão de 1 Torr, fluxo de gás de 120 cm^3/s , tensão de Bias de 100 V, corrente de Bias 8 A, potência de microondas de 1200 W, mistura gasosa utilizada de acetileno e argônio.

Previamente à realização da etapa de revestimento, as amostras foram submetidas a duas etapas de limpeza: a) limpeza em banho de éter de petróleo sob ultra-som durante 35 minutos; e b) limpeza realizada sob descarga elétrica de hidrogênio a uma temperatura de 150 °C com um tempo de 300 min, pressão de 1 Torr, tensão de Bias de 100 V e um fluxo de 100 cm^3/s .

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS

Na obtenção das características físicas e metalúrgicas dispôs-se, basicamente, das seguintes técnicas de análise, conforme especificações descritas norma DIN V ENV 1071-3. Especificações normativas gerais são colocadas em EN ISO 2064, PN-EN ISO 1463 e ISO 3882. Em prática, estes são os métodos utilizados para a inspeção dos revestimentos PECVD.

- Análise química pela técnica de Espectrofotometria de Raio-X;
- Análise metalográfica e determinação de perfis de microdureza;
- Microscopia Eletrônica de Varredura com Microssonda de Energia Dispersiva de Raio-X acoplada;

- Testes de aderência por riscamento (“scratch test”) abrangendo aplicação de força constante e força variável;
- Testes de aderência por penetração;
- Determinação das características nanomecânicas pela técnica de nanoindentação.

4.3.1 Análise Química pela Técnica de Espectrofotometria de Raio-x

A composição química dos materiais utilizados neste estudo foi obtida via análise química em espectrofotômetro de emissão ótica simultâneo por centelhamento, Fabricante Spectro, modelo Spectrolab LAX-X7 (anexo 1. Figura 4).

A determinação automática da % de carbono do aço M5 foi executada por queima direta no equipamento Quimitron modelo QCS 7000, com escalas de medição de carbono entre 0,0001 a 6% (anexo Figura 4).

4.3.2 Análise Metalográfica e Determinação de Perfis de Microdureza

A preparação das amostras para realização da análise metalográfica procurou seguir as seguintes etapas:

- Revestimento da amostra com uma camada de cobre realizado por um processo galvânico;
- Corte na seção transversal;
- Embutimento em baquelite;
- Lixamento utilizando-se lixas de granas 220, 400 e 600, respectivamente, de acordo com a norma ASM-11;
- Polimento com pasta de diamante de 2 a 4 μm , conforme a norma ASTM-11;
- Ataque químico utilizando-se como reagente químico solução Nital apresentando concentração de 2 % de ácido nítrico diluído em álcool etílico.

A determinação dos perfis de microdureza, na escala Vickers, foi feita utilizando-se um microdurômetro automático LECO modelo LM 700 AT, com carga de 300 gramas

(HV 0,3). A determinação dos pontos de medição foi realizada a cada 100 μm . O procedimento utilizado procurou respeitar a norma técnica ASTM E384-04. Para cada amostra foram realizados três perfis de microdureza distribuídos uniformemente a 120 ° ao longo da circunferência da seção transversal. Os resultados apresentados correspondem à média dos perfis obtidos.

A determinação das microestruturas, bem como das profundidades dos diferentes tipos de camadas foram realizadas utilizando-se Microscópio Ótico da marca Olympus (Anexo I figura 1) e Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI modelo Quanta 200 (Anexo I figura 5).

4.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-x

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para o estudo da microestrutura, determinação da espessura dos filmes depositados de cromo e DLC, bem como determinação qualitativa da composição química dos referidos filmes. O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi o modelo FEI Quanta 200 ambiental (Baixo vácuo) equipado com microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X da marca Oxford modelo 6427 com resolução de 137 eV (Anexo I figura 2).

Para a determinação das espessuras dos filmes depositados procurou-se utilizar uma ampliação de 5000X. O procedimento adotado na escolha da magnitude (de 5000X) e no preparo das amostras procurou respeitar o indicado na norma técnica ASTM B 748 - 90 [13]. Esta norma, que objetiva a determinação de espessuras de revestimentos metálicos por MEV, prevê que o campo de visão deve ser escolhido entre 1,5 e 3 X a espessura do revestimento.

Ainda no procedimento de determinação das espessuras dos filmes depositados, cada amostra foi dividida em 4 setores, tendo sido realizadas 5 medições em cada uma das 4 geratrizes escolhidas ao longo do diâmetro da amostra.

Por fim, procurou-se determinar o perfil químico dos filmes depositados utilizando-se para tanto a microsonda de energia dispersiva de raios-X acoplada ao

microscópio. As análises químicas foram feitas pontualmente a cada 0,25 μm , para dentro do filme.

4.3.4 Testes de Aderência por Riscamento (“Scratch Test”) Abrangendo Aplicação de Força Constante e Força Variável

Consiste na aplicação de uma determinada força (expressa em Newton) utilizando-se de um penetrador cônico de diamante, com um raio na ponta de 200 μm , o qual será transladado ao longo de um percurso de 5 mm para verificação da qualidade da aderência da camada depositada. Esta técnica possibilita a obtenção de um resultado que indique a presença de regiões apresentando alguma irregularidade da referida camada, a partir da ocorrência de deslocamento do filme depositado. A força aplicada pode ser constante ou variável. Aplica-se força constante para verificar a homogeneidade do filme ao longo do percurso, pois com esse teste poderá verificar que ao longo do percurso medido houve pontos deslocamento, enquanto que a força variada e aplicada para verificar se existe ruptura no filme quando se aplica uma determinada força e qual a distância que essa ruptura ocorre.

Um diamante de Rockwell-C é colocado sobre o filme depositado de DLC, utilizando um carregamento gama crescente que varia de 1 à 150N.

O som emitido do diamante rasgando o filme durante o teste é registrado continuamente. Alguns instrumentos também permitem registrar as forças abrasivas. Depois do teste, o riscamento realizado pelo diamante é medido por um microscópio luz-óptico, e também por um microscópio de elétron, em seguida são avaliados o tipo e tamanho da deformação para a camada como uma função do carregamento (Figura 11). Aquele carregamento debaixo do qual um padrão de deslocamento do filme específico a ser definido acontece (carregamento crítico) é usado como uma medida da coesão da combinação do filme / substrato. Se padrões de deslocamento diferentes acontecerem, pode haver vários carregamentos críticos.

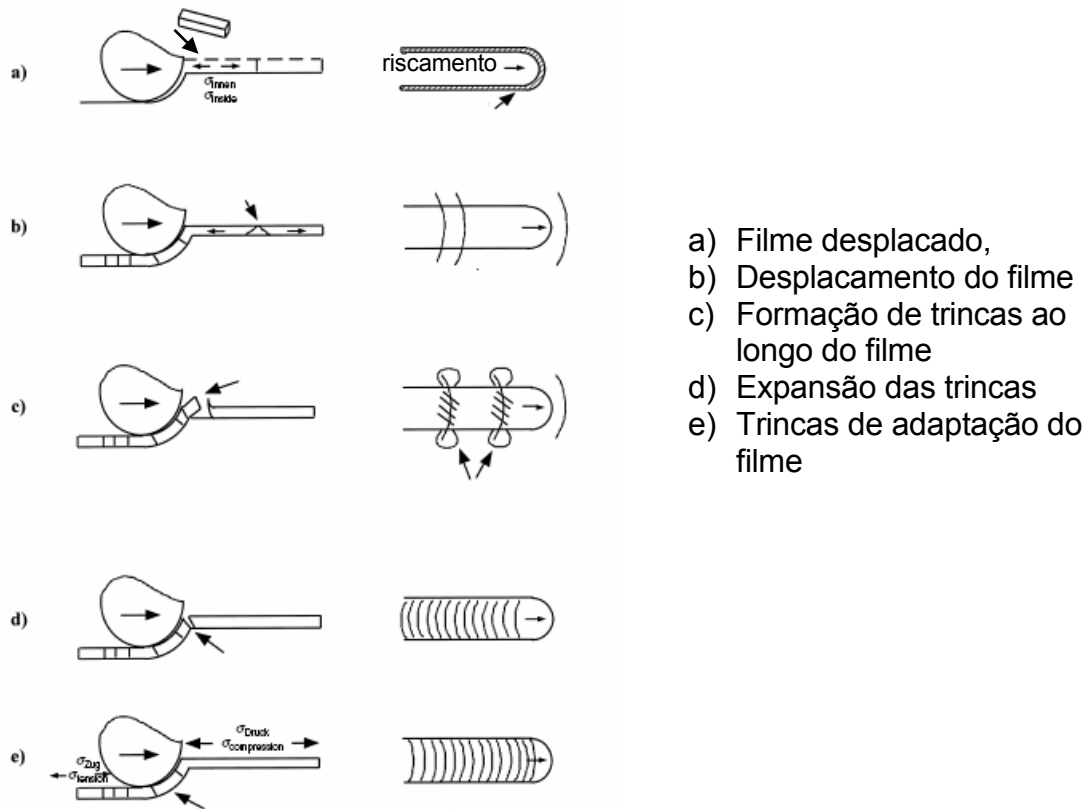


FIGURA 11 - Modos de deslocamento durante teste de riscamento da superfície de acordo com norma DIN1071-3

Para o presente trabalho foram utilizadas ambas as possibilidades: a) uso de força constante para quatro diferentes valores, a saber: 5, 20, 50 e 80 N; e b) uso de uma força variável entre 5 e 50; 5 e 80 N, para os quatro grupos de amostras estudadas. O equipamento utilizado para este exame foi o CSM Revetest, sendo usado um microscópio ZEISS para registro das condições da superfície (Anexo 1 figura 6).

O ensaio de risco é um método utilizado para testar mecanicamente uma superfície, onde um elemento duro o suficiente para provocar um risco (identador), normalmente um diamante, é usado pressionado com certa carga sobre a superfície em estudo para gerar um sulco (ranhura). A carga também pode ser aumentada progressivamente durante o teste. [53]

Há registros de que no século XVII já se avaliava a dureza de pedras preciosas, esfregando-as com uma lima. No século XVIII desenvolveu-se um método para determinar a dureza do aço, riscando-o com minerais diferentes. Mas o primeiro método padronizado de ensaio de dureza do qual se tem notícia, baseado no processo de risco,

foi desenvolvido por Mohs, em 1822. Este método deu origem à escala de dureza Mohs, que apresenta dez minérios-padrões, ordenados numa escala crescente do grau 1 a 10, de acordo com sua capacidade de riscar ou ser riscado.

Dureza ao risco é definida como a carga normal por unidade de área do suporte durante o risco, levando em conta a formação de cumes. Como é normalmente difícil medir a área de suporte durante o ensaio de risco, ela é calculada a partir da largura do risco obtido depois do ensaio. Usando esta consideração, a dureza ao risco pode ser expressa em termos de comprimento do sulco, b , para qualquer configuração de ponta de risco bem definida. Esta expressão varia com a geometria da ponta. Para pontas de área de secção transversal circular

Uma das principais vantagens do ensaio de dureza ao risco é que para deformações pouco profundas é muito mais fácil medir precisamente a largura de um risco longo do que medir a diagonal de uma indentação. Assim, ensaios de risco apresentam melhores condições para avaliar estruturas pequenas e camadas de superfície muito finas.

Outra vantagem da dureza ao risco em relação à medida de dureza por indentação é a possibilidade de estudar as variações de dureza ao longo do risco. A dureza das diferentes fases (por exemplo, o perfil da dureza causado por deformação mecânica, ou até diferenças de dureza entre diferentes orientações cristalográficas) pode ser determinada por um único risco.

Os valores absolutos em posições específicas podem ser calculados medindo a largura do sulco e aplicando a fórmula de dureza apropriada.

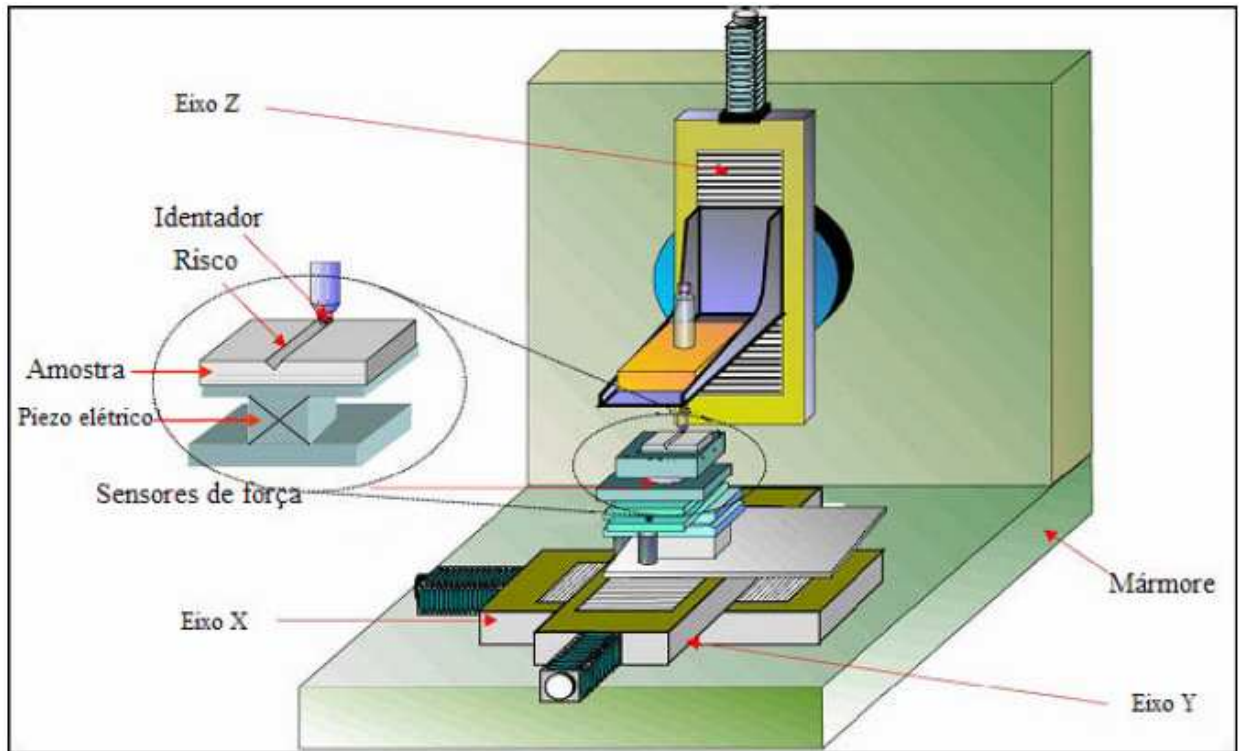


Figura 2-6 Esquema de funcionamento do ensaio de risco [54]

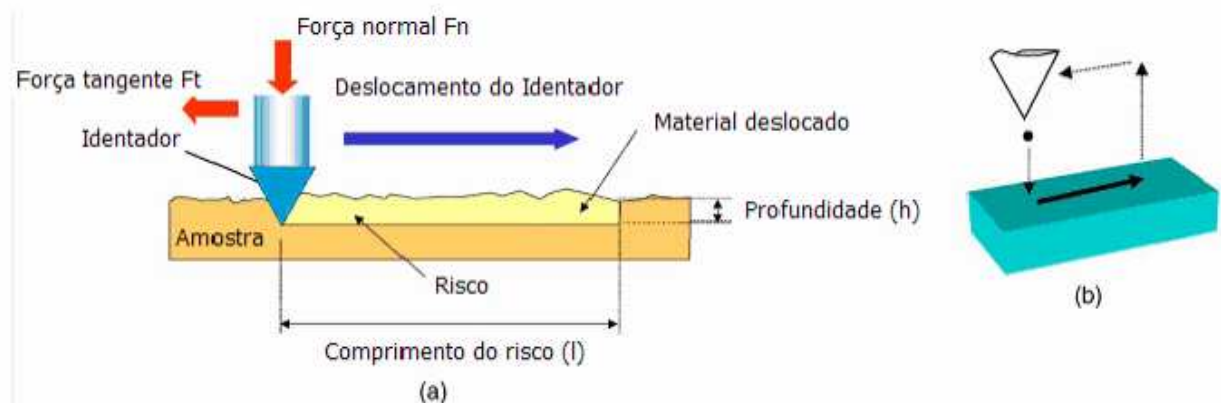


Figura 2-7 (a) Princípio de um ensaio de risco e (b) ciclo de deslizamento [54]

De acordo com as propriedades da superfície, a deformação pelo deslocamento do material pode ocorrer conforme mostrado na Figura 2-8 [55]

- Micro sulcamento: a ponta do indutor provoca deformações plásticas sem provocar perda de material que, deformado, flui lateralmente ou acumula-se na frente da partícula.

- Micro corte: a tensão cisalhante na frente das partículas abrasivas “arranca”

Fragmentos na forma de micro-cavacos.

- Micro deslocamentos: grandes fragmentos são subitamente arrancados da superfície da amostra devido à formação e propagação de trincas. Este mecanismo é restrito a materiais frágeis e ocorre quando as tensões produzidas pelas partículas abrasivas excedem os valores críticos.

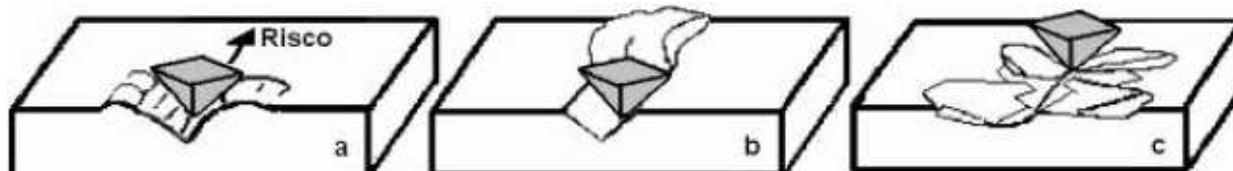


Figura 2-8. Modos de deformação (a) micro sulcamento, (b) micro corte, (c) micro deslocamentos [56].

Os diferentes tipos de deformação que ocorrem são, então, associados à cargas críticas obtidas por uma inspeção visual da amostra depois do risco. Contudo, as dimensões da faixa e a força de fricção necessária para mover o indutor podem ser úteis na caracterização da superfície [57].

À medida que o indutor fica mais afiado, a deformação plástica torna-se localizada na superfície e é mais fácil evitar a deformação plástica do substrato. Nestes casos, é mais fácil analisar e quantificar os resultados do teste. Contudo, o desgaste na ponta de diamante durante o teste torna-se muito mais significativo com o aumento da afiação. A escolha da ponta representa um ajuste entre o desgaste e a facilidade de análise dos dados.

Muitos dispositivos de ensaio de risco são equipados com medidores para monitoramento contínuo da força de fricção. Além disso, parâmetros como a profundidade de penetração e a emissão acústica também podem ser monitoradas.

O ensaio de risco de materiais pode ser realizado com vários objetivos que podem ser agrupados em quatro categorias principais:

- Avaliação da dureza ao risco
- Estudos de mecanismos de risco
- Medidas de resistência à abrasão
- Medição da adesão da camada (no caso de materiais revestidos)

- Tenacidade

Na literatura, encontram-se diversos estudos que utilizam o ensaio de risco na avaliação de revestimentos para qualificação de superfícies em revestimentos duros. A força de adesão nestes revestimentos foi estudada em Glozman [58] e Essen [59]

Segundo Rabinowicz et al. (1965), em um ensaio de risco a razão entre o volume de material real removido e o volume de material removido pelo risco pode ser descrito pela fração f_{ab} é definida por:

$$f_{ab} = \frac{A_V - (A_1 + A_2)}{A_V}$$

Onde A_V é a área de desgaste removida pelo risco medida na seção transversal e (A_1+A_2) são as áreas de material empurradas por deformação plástica para as bordas do risco.

Valores de f_{ab} de 0,15 a 1 foram medidos experimentalmente para trinta materiais diferentes por Mewes e Zum Gahr [60] usando-se a secções transversais.

4.3.5 Teste de Aderência por Penetração

Especificações foram descritas conforme norma VDI 3198. São avaliados o tamanho e tipo da camada deslocadas ao redor de uma impressão na combinação (depois da dureza analisada de acordo com Rockwell - C, EN 10 109-1) de camada / substrato usando umas séries de quadros conforme figura 12. De acordo com a norma é considerada uma perfeita deposição até a classe HF3, acima dessa classe é considerado que o filme não teve uma perfeita adesão e conseqüentemente existe deslocamento da camada depositada.

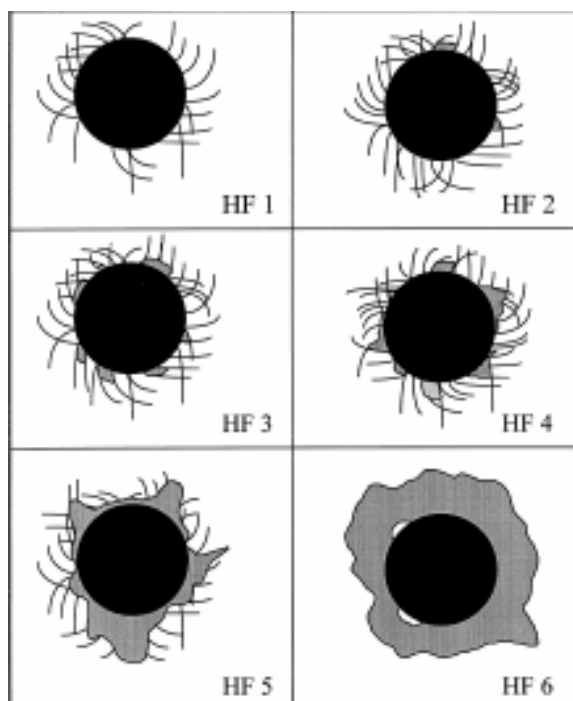


FIGURA 12 - Classe de adesão de acordo com diretriz VDI 3198

4.3.5.1 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Newton

Este exame consiste na aplicação de uma carga (expressa em Newton) utilizando-se de um penetrador cônico de diamante, com um raio na ponta de 500 μm , onde após a aplicação da carga, verifica-se a quantidade de pontos em que ocorreu algum deslocamento do material depositado. Utiliza-se neste exame o equipamento CSM Revetest aplicando-se duas forças distintas: a) de 80 N para o primeiro teste; e b) 150 N para uma segunda avaliação, para cada amostra dos quatro diferentes grupos de materiais de substratos estudados, sendo usado um microscópio ZEISS para registro das condições da superfície. Neste equipamento a carga é aplicada de modo intermitente por etapas e não contínuo.

4.3.5.2 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Kgf (Durômetro Rockwell – escalas HRC e HRA)

Para este exame aplica-se uma carga de 150 Kgf (escala HRC), a partir de um equipamento de determinação de durezas na escala Rockwell, utilizando-se de um

diamante de ângulo de 120° , para verificar a dureza superficial do material. Foi utilizado o para este exame o equipamento Reicherter Stiefelmayer. Foram realizados dois exames para cada amostra empregando-se cargas distintas de: a) de 150 Kgf (escala HRC); e b) de 60 Kgf (escala HRA), para cada amostra dos quatro diferentes grupos de materiais de substratos estudados, sendo usado um microscópio ZEISS para registro das condições da superfície. Nesse equipamento a carga é aplicada normalmente de modo contínuo e não intermitente.

4.3.6 Determinação das Características Nanomecânicas pela Técnica de Nanoindentação

O equipamento utilizado nos testes foi um Nano Indenter XP da MTS, com capacidade máxima de carga de 400 mN, utilizando a técnica da nanoindentação, de acordo com Michel [37]. Os ensaios foram realizados utilizando carga máxima de 400 mN e 10 ciclos de carga-descarga. Os testes foram realizados em atmosfera e temperatura ambiente, utilizando uma ponta Berkovich de base piramidal. Foram realizados 3 testes de indentação para cada filme depositado. Durante o ciclo de indentação foi utilizado o tempo de 15 s (tempo para carregamento), 15 s (tempo para descarregamento) sendo que, entre o ciclo de carregamento e de descarregamento, a carga foi mantida constante por um período de 10 s. Para cada amostra foram determinadas as seguintes curvas: a) curva de carga x penetração; b) curva de dureza x penetração; c) curva de dureza x profundidade de contato; d) curva de módulo de elasticidade x penetração; e) curva de módulo de elasticidade x profundidade de contato. Os testes foram realizados no Laboratório de Caracterização de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR.

5 - RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. RESULTADOS PRELIMINARES

5.1.1 Análise Química

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados obtidos na análise química de amostras retiradas de barras cilíndricas dos dois aços especificados para a realização

do presente trabalho. Os resultados obtidos encontram-se dentro das especificações técnicas dos aços ABNT 1010 e ABNT M 5, respectivamente.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
Verificado	0,09%	0,06%	0,43%	0,01%	0,01%	0,02%	0,01%	0,04%	0,02%	0,00%

TABELA 4 – Especificação da composição química (% em peso) do aço ABNT 1010 e o resultado da análise química realizada

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Especificado	0,78 a 0,88	0,2 a 0,6	0,15 a 0,45	0,03 máx.	0,03 máx.	3,75 a 4,50	3,9 a 4,75	0,8 a 1,25
Verificado	0,8	0,42	0,23	0,019	0,01	3,94	4,43	0,97

TABELA 5 – Especificação da composição química (% em peso) do aço ABNT M5 e o resultado da análise química realizada

5.1.2 Análise Metalográfica

Na Figura 11 são apresentadas às micrografias obtidas junto à superfície das amostras de aço ABNT 1010 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (MO); e b) MEV. As análises da estrutura metalográfica obtida confirmam a existência de uma matriz ferrítica apresentando a dispersão de uma segunda fase constituída de cementita, a qual é característica de uma estrutura esferoidizada.

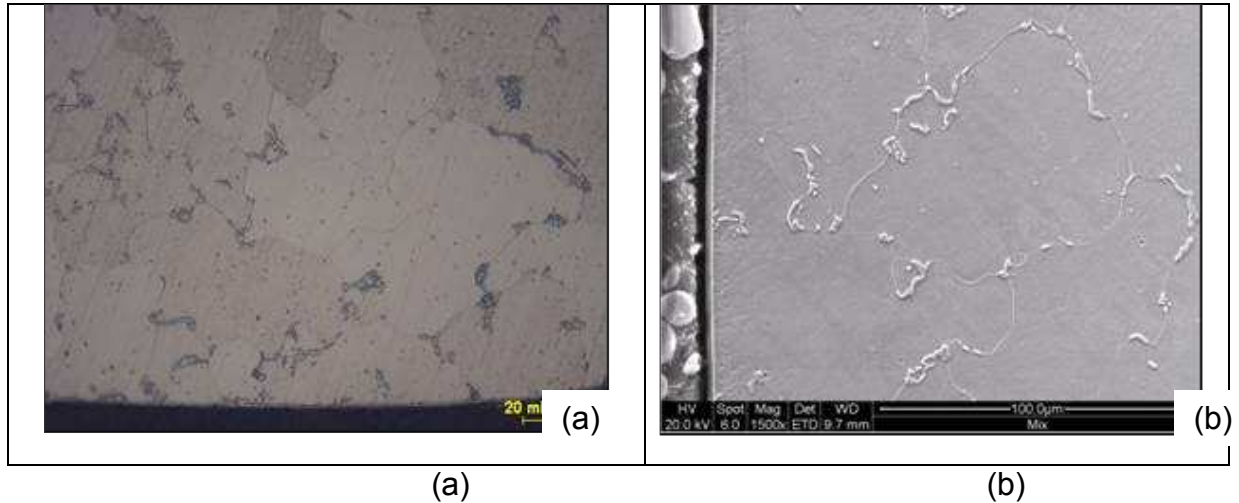


FIGURA 13 – Aço ABNT 1010 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (mo); e b) MEV aumento 1500x.

Na Figura 14 são apresentadas as micrografias obtidas junto a superfície das amostras de aço ABNT 1010 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (MO); e b) MEV. Os resultados da análise metalográfica indicam a obtenção de uma camada nitretada apresentando uma camada branca da ordem de 3 μm e uma camada de difusão da ordem de 350 μm de profundidade. Os nitretos na forma de agulhas alongadas aparecem na camada de difusão para profundidades da ordem de 200 μm . É importante ressaltar que a ocorrência de camada branca não era esperada, ao menos, para a condição de nitretação utilizada no presente tratamento, no qual foi especificada uma mistura gasosa contendo apenas 5% N_2 , condição esta normalmente usada para supressão da camada branca, de acordo com [31].

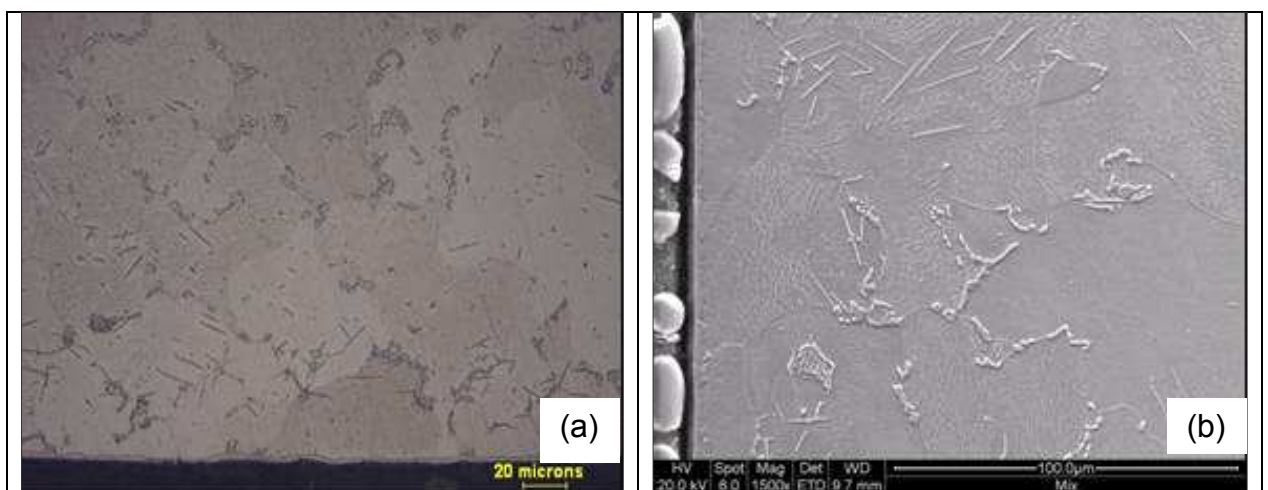
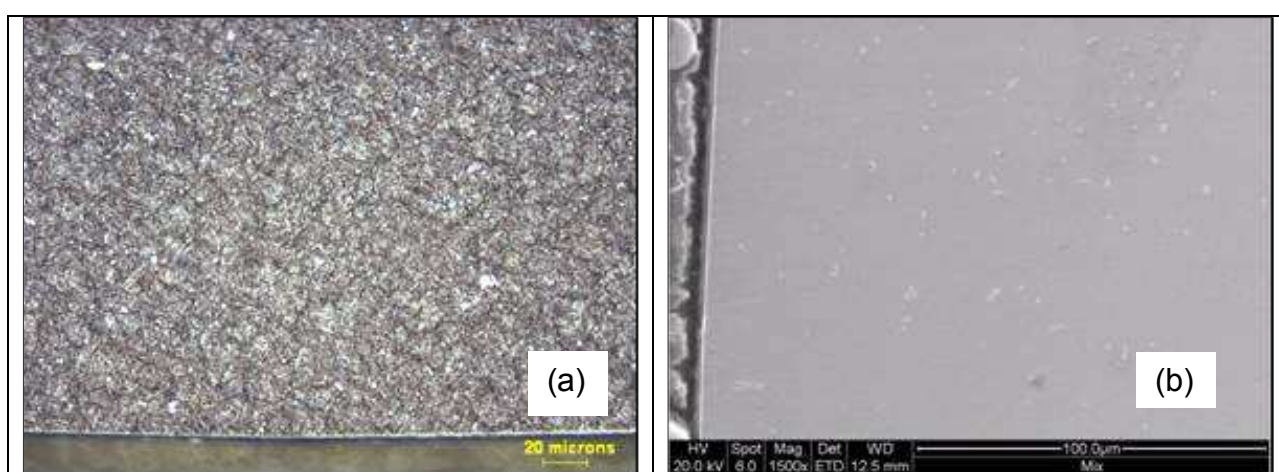


FIGURA 14 – Aço ABNT 1010 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (mo) e b) MEV aumentos de e 1500x

Na Figura13 são apresentadas as micrografias obtidas junto à superfície das amostras de aço ABNT M 5 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (MO); e b) MEV. As análises da estrutura metalográfica obtida confirmam a existência de uma matriz martensita revenida, típica de um material submetido aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.



(a)

(b)

FIGURA 13 – Aço ABNT M5 na condição não nitretado, obtidas por: a) microscopia ótica (MO) e b) MEV aumento 1500x

Na Figura 14 são apresentadas às micrografias obtidas junto a superfície das amostras de aço ABNT M 5 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (MO); e b) MEV. Os resultados da análise metalográfica indicam a obtenção de uma camada nitretada apresentando ausência de camada branca e a formação de uma camada de difusão da ordem de 70 μm de profundidade. Neste caso específico, o resultado obtido está de acordo com o esperado. Segundo Kwietniewski [34], para condições similares de nitretação às usadas neste trabalho, em aço ABNT M 5, foi verificada apenas a obtenção de uma camada de difusão da ordem de 50 μm de profundidade.

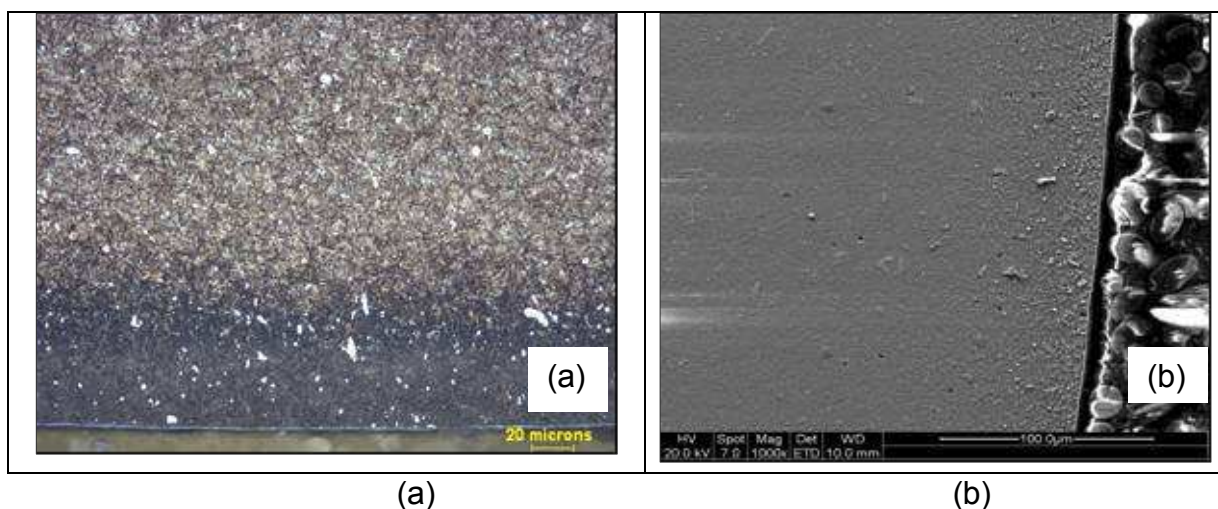


FIGURA 14 – Aço ABNT M5 na condição nitretado por plasma, obtidas por: a) microscopia ótica (mo); e b) MEV aumento 1500x

5.1.3 Perfis de Microdureza das Amostras Nitretadas por Plasma

A Figura 15 mostra os perfis de microdureza obtidos para as amostras nitretadas por plasma dos aços ABNT 1010 e aço ABNT M5. Os resultados indicam microdurezas da ordem de 150 HV_{0,3} para a profundidade de aproximadamente 70 μm , ou seja, na região de precipitação de agulhas de nitreto, dentro da zona de difusão, evoluindo para o valor constante de 130 HV_{0,3}, a qual é a dureza do material base, para as amostras de aço ABNT 1010 (Fig. 15a). Para as amostras de aço ABNT M 5 (Fig. 15b), observam-se valores de microdurezas da ordem de 870HV_{0,3} para a profundidade de 50 μm , dentro da zona de difusão, evoluindo para o valor constante de 780 HV_{0,3}, a qual é a dureza do material base (anexo 2).

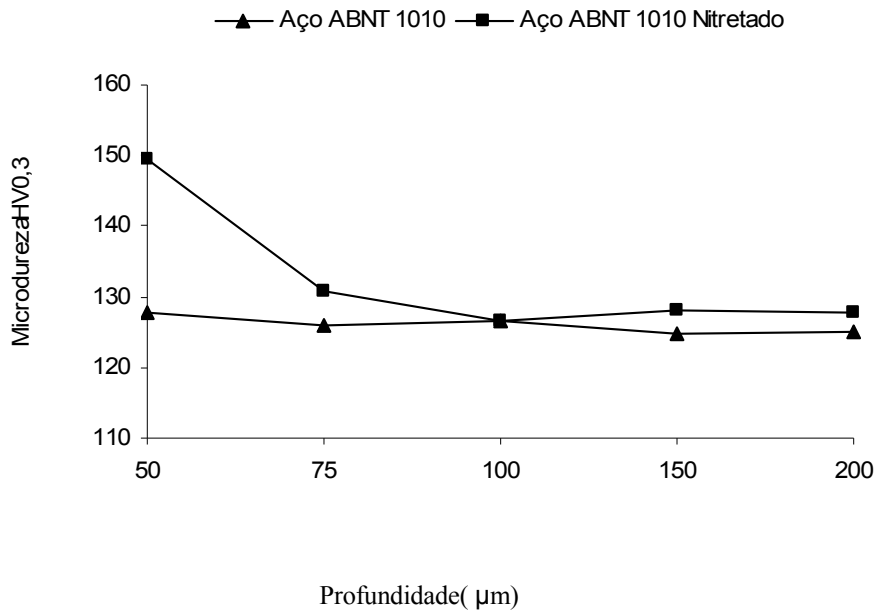


FIGURA 15 a – Perfis de microdureza das amostras aço ABNT 1010

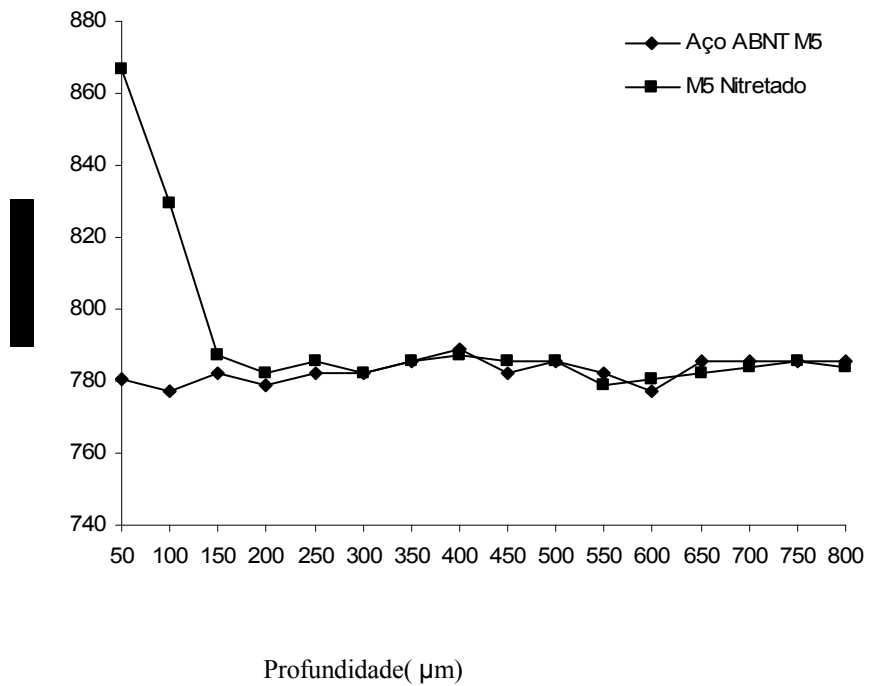


FIGURA 15 b – Perfis de microdureza das amostras aço ABNT M5

5.2 RESULTADOS DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS COM FILME DE CARBONO AMORFO

5.2.1 Caracterização do Filme de Carbono Amorfo por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-x.

Na Tabela XX , são apresentados os resultados das análises químicas dos filmes de C e Cr depositados nos substratos, a) composição química do aço ABNT 1010 sem nitretação, b) composição química de deposição aço ABNT 1010 com nitretação por plasma, c) composição química de deposição aço ABNT M5 na condição sem nitretação por plasma e d) composição química de deposição dos filmes das amostras de aço ABNT M5 na condição com nitretação por plasma

Filme	Elemento químico	Substrato aço ABNT			
		1010	1010 nitretado	M5	M5 nitretado
Carbono	C	93 %	91 %	88%	84%
	Cr	5 %	6 %	9%	12%
	Fe	2%	3 %	3 %	4 %
	Ar	-	-	-	
	Mn	-	-	-	

Filme	Elemento químico	Substrato aço ABNT			
		1010	1010 nitretado	M5	M5 nitretado
Cromo	C	-	-	-	-
	Cr	59 %	69%	65%	59%
	Fe	40 %	30 %	32%	37%
	Mo	-	-	3%	3,5%
	Ar	1%	1%	-	0,5%
	V				

FIGURA 16 - Resultados das análises químicas dos filmes de C e Cr

5.2.2 Estudo da Medição da Espessura do Filme de Carbono e “Cr”

Para determinar-se o perfil da espessura utilizou-se o Microscópio de Varredura eletrônico com uma ampliação de 5000X, onde se computou a média de 3 geratrizes ao longo do diâmetro do corpo de prova e o desvio padrão conforme apresentado na tabela 6 e 7 . A figura 19 apresenta o resultado das micrografias dos filmes da camada de Carbono e Cromo para os quatros diferentes tipos de substratos. Os resultados demonstraram uma pequena variação na espessura da camada dos materiais depositados nos diferentes substratos. a) aço ABNT 1010 não nitretado; b) aço ABNT 1010 nitretado por plasma; c) aço ABNT M 5 não nitretado; e d) aço ABNT M 5 nitretado por plasma. Para o filme de carbono foram verificados espessuras de 1,95; 1,91; 1,90 e 2,16 μm , para o filme de Cr foram medidas espessuras de 0,62; 0,59; 0,64 e 0,53 μm totalizando uma camada conjugada de 2,57; 2,50; 2,54 e 2,69 μm respectivamente para as amostras.

Material Aço ABNT	Camada	Verificado				Média	Desvio
		1	2	3			
1010	C	2	1,89	1,96	1,95	0,05	
1010 Nitretado	C	1,93	1,9	1,89	1,91	0,02	
M5	C	2,06	1,78	1,86	1,90	0,12	
M5 nitretado	C	2,26	2,18	2,04	2,16	0,09	

TABELA 6 – Medição das espessuras das camadas de carbono amorfo depositado nos substratos.

Materia Aço ABNT	Camada	Verificado				Média	Desvio
		1	2	3			
1010	Cr	0,6	0,58	0,68	0,62	0,04	
1010 Nitretado	Cr	0,53	0,57	0,66	0,59	0,05	
M5	Cr	0,79	0,63	0,51	0,64	0,11	
M5 nitretado	Cr	0,47	0,53	0,59	0,53	0,05	

TABELA 7 – Medição das espessuras das camadas de cr depositado nos substratos.

Na figura 17, pode - se observar os resultados da medição das espessuras das camadas de Carbono e Cromo depositado nos substratos: a) aço ABNT 1010 não nitretado; b) aço ABNT 1010 nitretado por plasma; c) aço ABNT M 5 não nitretado; e d) aço ABNT M 5 nitretado por plasma.

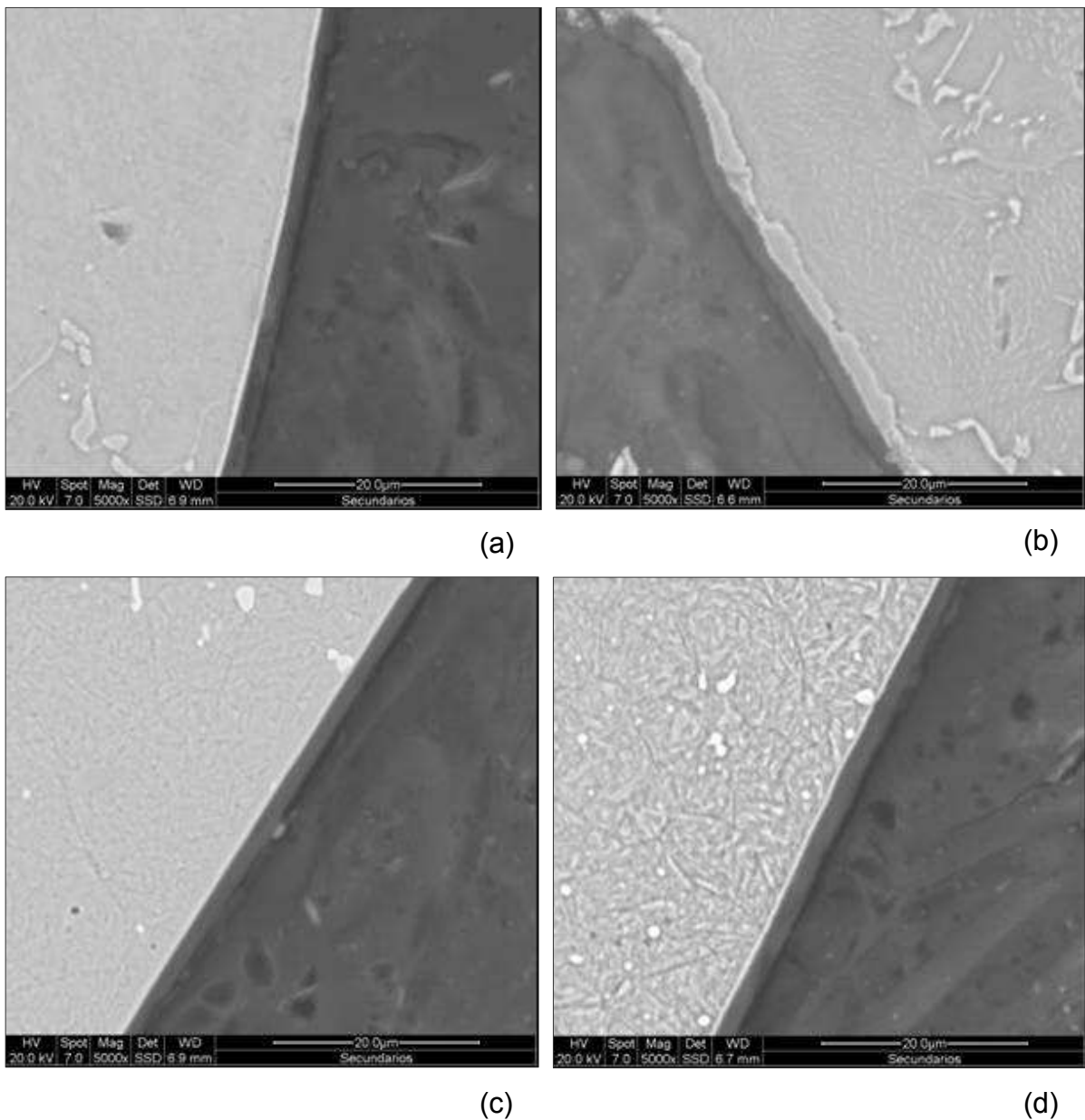
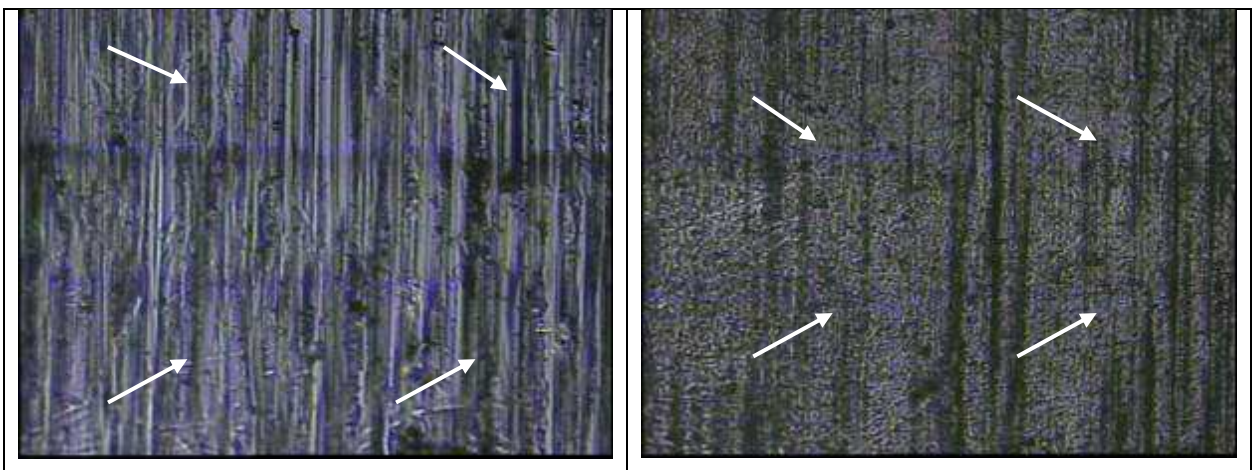


FIGURA 17 – Medição das espessuras das camadas de Cr e do Carbono Amorfo

5.2.3 Resultados dos Testes de Aderência por Riscamento (“Scratch Test”) Abrangendo Aplicação de Força Constante e Força Variável.

5.2.3.1 Resultados dos testes de aderência com aplicação de força constante

As figuras 18 (a, b, c, d) apresentam os resultados qualitativos dos testes de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 5 N realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, para as quatro diferentes condições estudadas. Os resultados indicam uma pequena deformação plástica superficial do substrato, para a amostra de aço ABNT 1010 não nitretado, porém sem qualquer evidência de deslocamento do filme DLC depositado (Fig. 18a). O mesmo ocorre para a amostra de aço ABNT 1010 nitretado por plasma, porém de forma bem menos intensa (Fig. 18b). Como houve uma nitretação, o substrato tornou-se mais duro, o que explica a menor deformação superficial no momento da medição. A cor mais escura é devido à realização da etapa de nitretação realizada previamente à deposição do filme DLC (Fig. 18 b). Por fim, para ambos os casos do aço ABNT M 5, não se evidenciou qualquer deformação plástica na superfície (Fig.18 c, d). É importante frisar que este teste tem como principal objetivo avaliar o grau de adesão do filme ao longo da superfície das peças tratadas. No presente caso, os resultados obtidos demonstram que não houve deslocamento superficial do filme, indicando uma perfeita adesão do filme depositado.



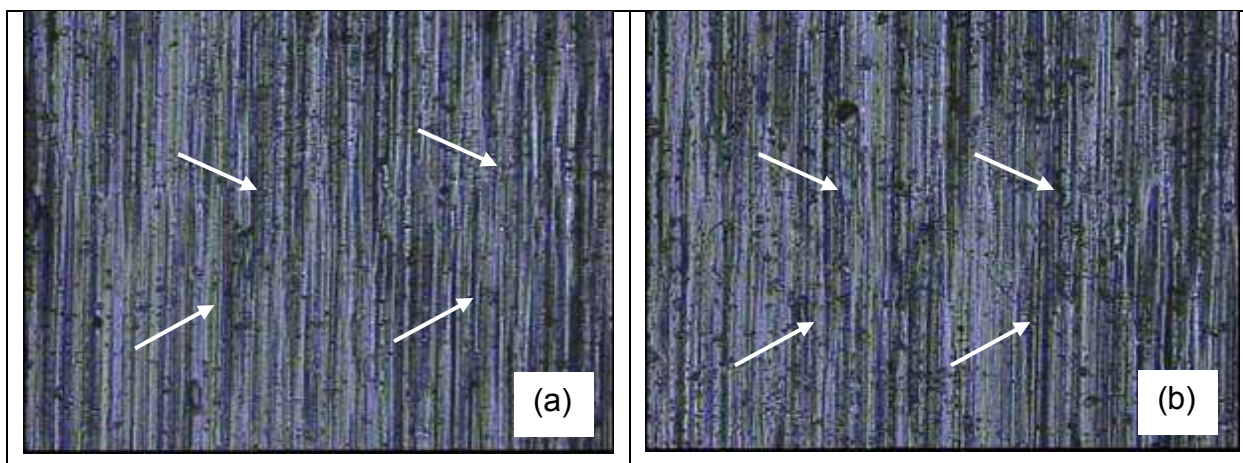


FIGURA 18 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 5N aumento 500x

A figura 19 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 20 N realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, para as quatro diferentes condições estudadas. Os resultados indicam uma forte deformação plástica superficial do substrato, para a amostra de aço ABNT 1010 não nitretado, porém sem qualquer evidência de deslocamento do filme DLC depositado (Fig.19 a), apesar disso evidencia-se o início de arrancamento do filme depositado. O mesmo ocorre para a amostra de aço ABNT 1010 nitretado por plasma, porém de forma menos intensa (Fig.19 b). Por fim, para os casos do aço ABNT M 5, se evidenciou início de três pontos de deslocamento no aço ABNT M 5 sem nitretação por plasma com uma pequena deformação plástica superficial (Fig. 19 c). Para o aço ABNT M 5 nitretado por plasma (Fig.19 d) houve apenas um ponto de deslocamento com uma leve deformação plástica superficial, esses pequenos pontos isolados de deslocamento são consideráveis aceitáveis para exame qualitativo. Desta forma a aderência do filme pode ser considerada normal. No presente caso, os resultados obtidos demonstram que houveram pequenos pontos isolados de deslocamento superficial do filme, provavelmente devido a presença de impurezas na superfície das amostras antecedendo a etapa de deposição do filme. Além disso, tal ocorrência pode estar relacionado com a rugosidade superficial das amostras.

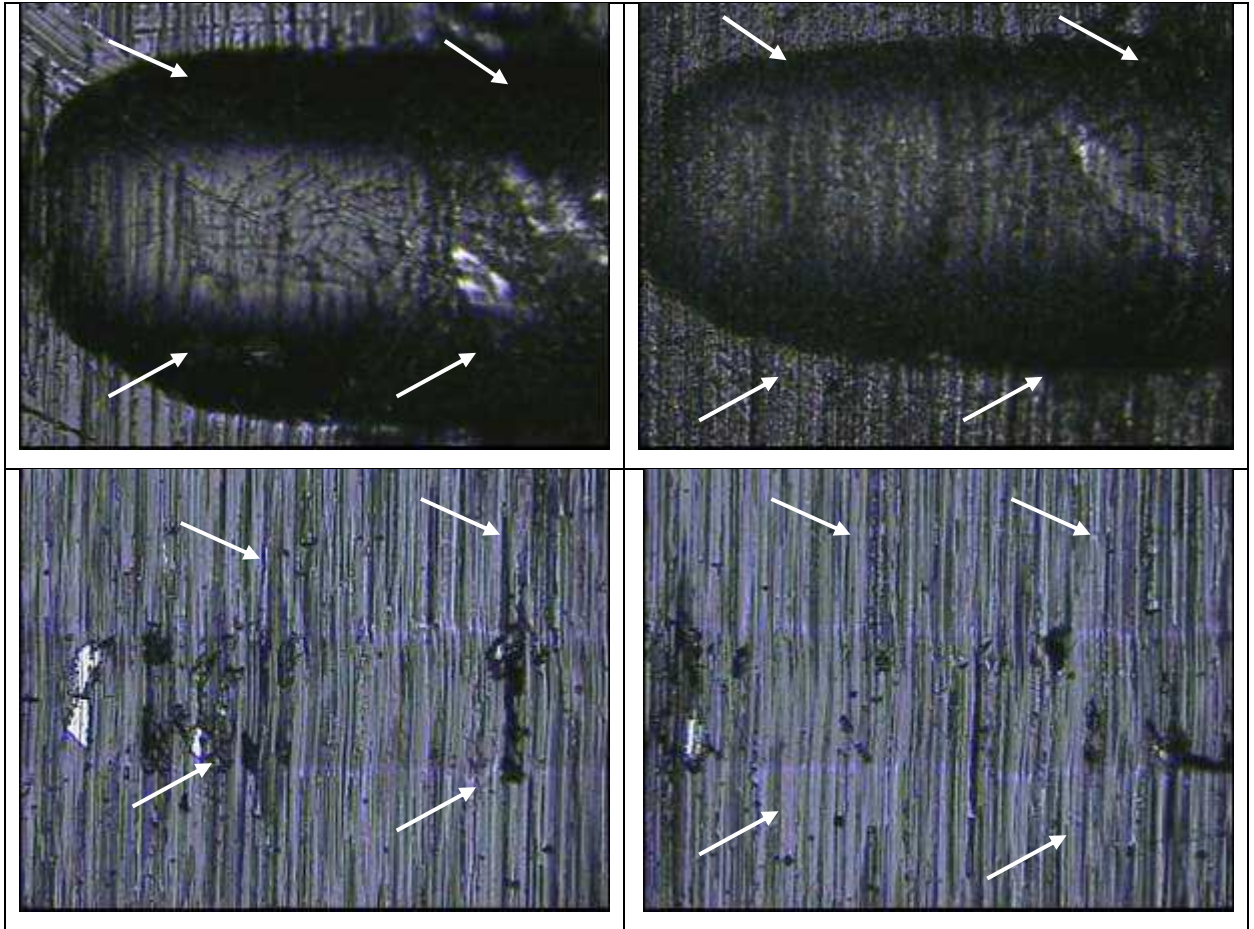


FIGURA 19 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 20N aumento 500x para os quatros casos estudados

A figura 20 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 50 N realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, apenas para as amostras de aço ABNT M5, uma vez que as amostras de aço ABNT 1010 sequer suportaram m a carga de 20 N, conforme visto na Figura 19 (a, b). Os resultados indicam uma forte deformação plástica superficial do substrato, para a amostra de aço ABNT M 5 não nitretado e com diversos pontos de arrancamento do filme que não é considerado deslocamento superficial do filme DLC depositado (Fig. 20 a). Para o aço ABNT M5 nitretado ocorreu uma deformação plástica menos acentuada e sem pontos de deslocamento da camada

depositada de DLC. (Fig. 20 b). No presente caso, os resultados obtidos demonstram que não houve deslocamento superficial, havendo somente arrancamento da camada depositada devido a grande força aplicada na superfície alcançando o substrato.

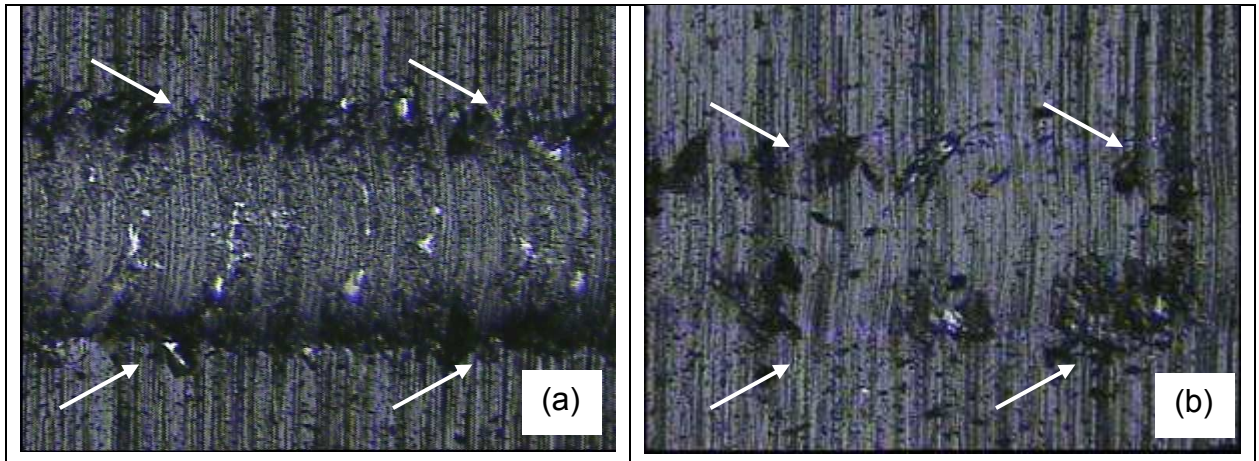


FIGURA 20 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 50N aumento 500x para os dois casos do Aço ABNT M5

A figura 21 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 80 N realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, apenas para as amostras de aço ABNT M5. Os resultados indicam uma forte deformação plástica superficial do substrato, para a amostra de aço M 5 não nitretado, porém sem qualquer evidência de deslocamento do filme DLC depositado (Fig. 21 a). O mesmo ocorre para a amostra de aço M 5 nitretado por plasma, (Fig. 21 b). Em ambos os casos podem-se observar um arrancamento do filme depositado chegando até o substrato, devido a grande força aplicada na superfície. No presente caso, os resultados obtidos demonstram que não houve deslocamento superficial do filme, indicando uma perfeita adesão do filme depositado. Estes resultados para a carga de 80 N confirmam que os pequenos pontos de deslocamento verificados para a carga de 50 N devem estar relacionados a impurezas ou a rugosidade, não sendo devido a qualidade de aderência do filme.

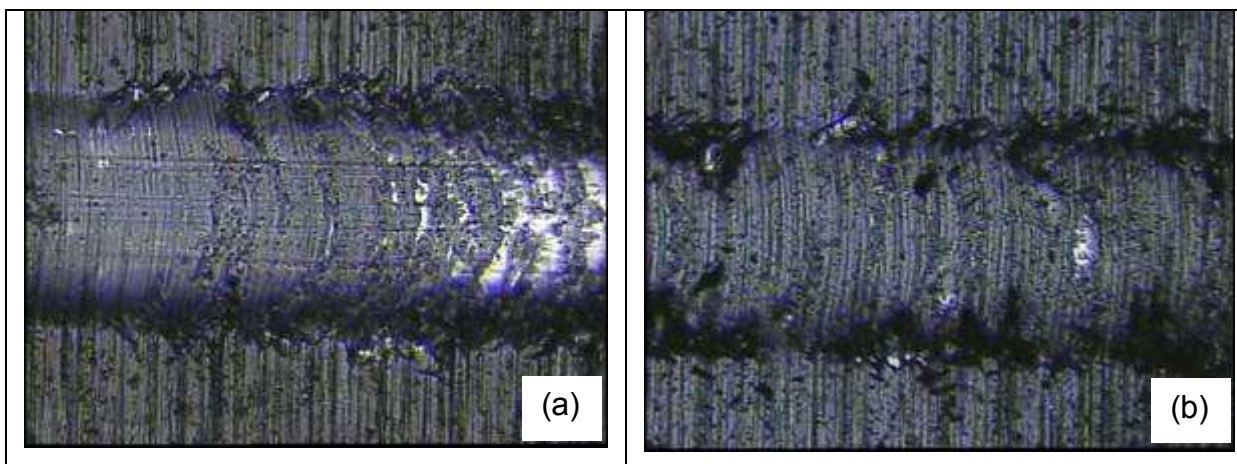


FIGURA 21 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força constante de 80 n aumento 500x

5.2.3.2 Resultados dos testes de aderência com aplicação de força variável

A figura 22 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de variável entre 5 e 20 N, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, para as quatro diferentes condições estudadas. Para as amostras de aço ABNT 1010, são apresentados os resultados para duas posições ao longo de percurso, no início e no final do riscamento. Para a amostra de aço ABNT 1010 não nitretado, evidencia-se que houve uma forte deformação plástica da superfície havendo uma grande remoção do filme através do aspectos de arrancamento do material, sem a existência de deslocamento (Fig. 22 a1, 2). Para a amostra de aço ABNT 1010 nitretado por plasma houve uma menor deformação plástica devido o material ser menos dúctil após a nitretação por plasma, nesse caso não houve deslocamento e apenas um pequeno ponto de arrancamento do filme depositado (Fig. 22 b1, 2). Por fim, para os casos do aço ABNT M 5, não se evidenciou qualquer deformação plástica na superfície no início de percurso, apenas no final do percurso medido (Figs. 22 c, d)..

Os resultados obtidos demonstram que não houve deslocamento, no final do percurso de medição para o caso do aço ABNT 1010 apresenta pequenos pontos de

retirada de carbono da superfície, esse fato está relacionado com a força aplicada, ou seja, esse fato é considerado normal com perfeita adesão do filme depositado.

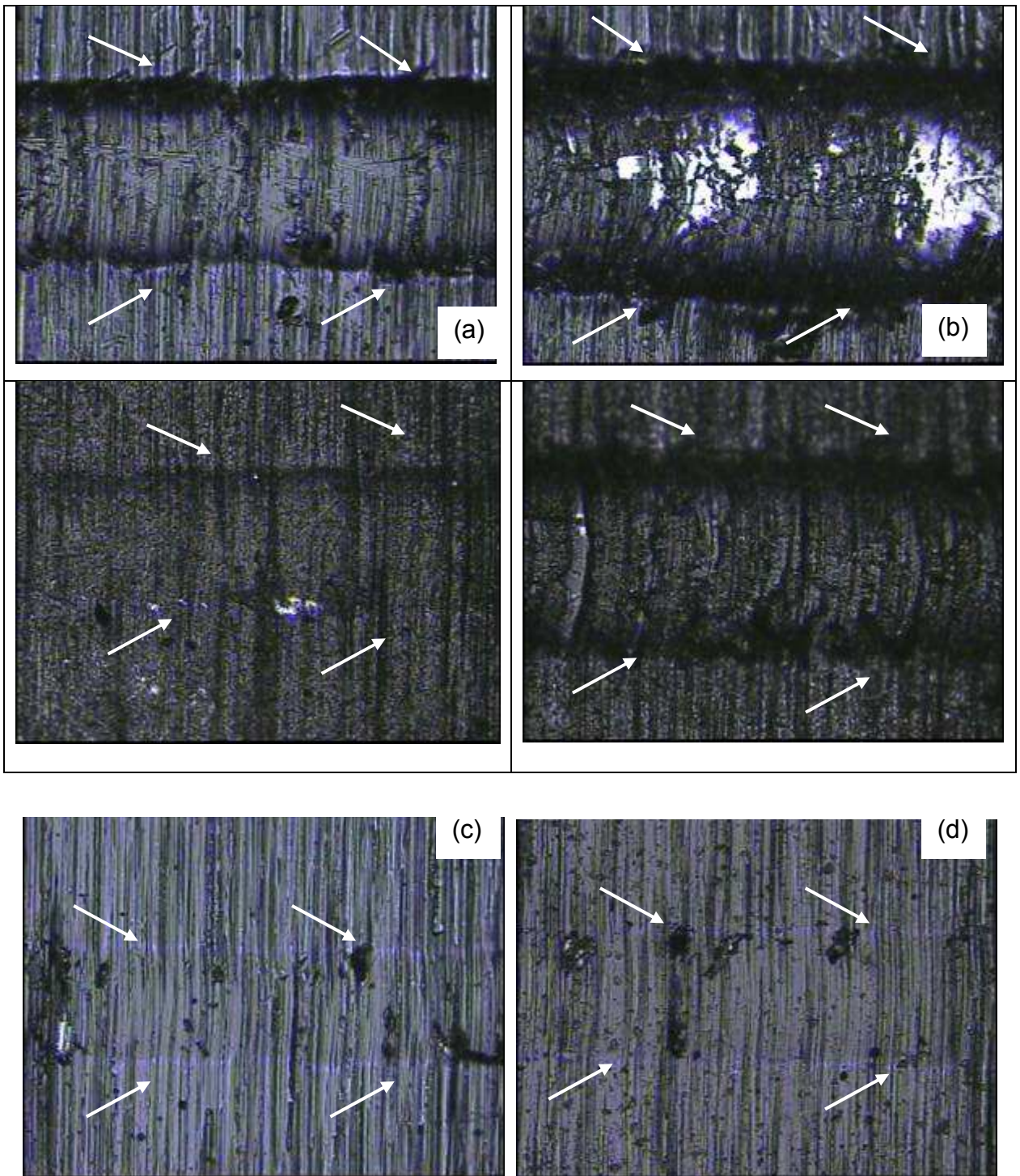


FIGURA 22 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 5 e 20N

A figura 23 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de variável entre 20 e 50 N, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato do aço ABNT M5, pois o aço ABNT 1010 não sequer suporta 20N conforme já visto. Para as amostras de aço M5, são apresentados os resultados para duas posições ao longo de percurso, no início e no final do riscamento. Para a amostra de aço ABNT M5 não nitretado, evidencia-se um pequeno deslocamento no final do percurso medido (Fig. 23 a1, 2). Para a amostra de aço ABNT M5 nitretado por plasma não se evidencia nenhum tipo de deslocamento. (Fig. 23 b1, 2).

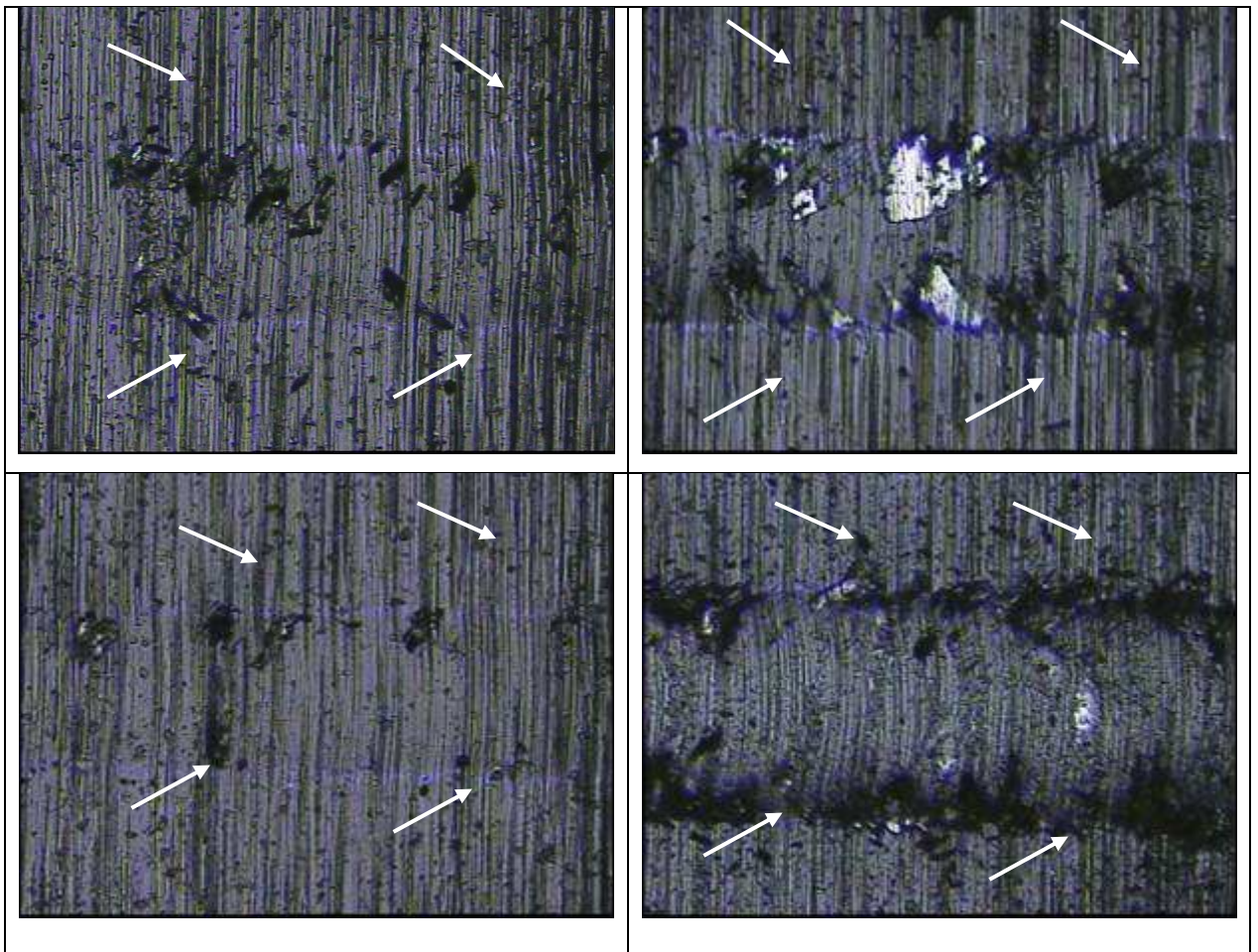


FIGURA 23 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 20 e 50N, para as amostras de aço M5 aumento 500x

A figura 24 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por riscamento com aplicação de variável entre 20 e 80 N, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato, para o aço ABNT M 5. São apresentados os resultados para duas posições ao longo de percurso, no início e no final do riscamento. Para a amostra de aço ABNT M5 não nitretado, evidencia-se um pequeno deslocamento no final do percurso medido. (Fig. 24 a1, 2). Para a amostra de aço ABNT M5 nitretado por plasma não se evidencia nenhum tipo de deslocamento. (Fig. 24 b1, 2). Estes resultados com carga variável confirmam a qualidade de aderência dos filmes já verificada com a carga constante.

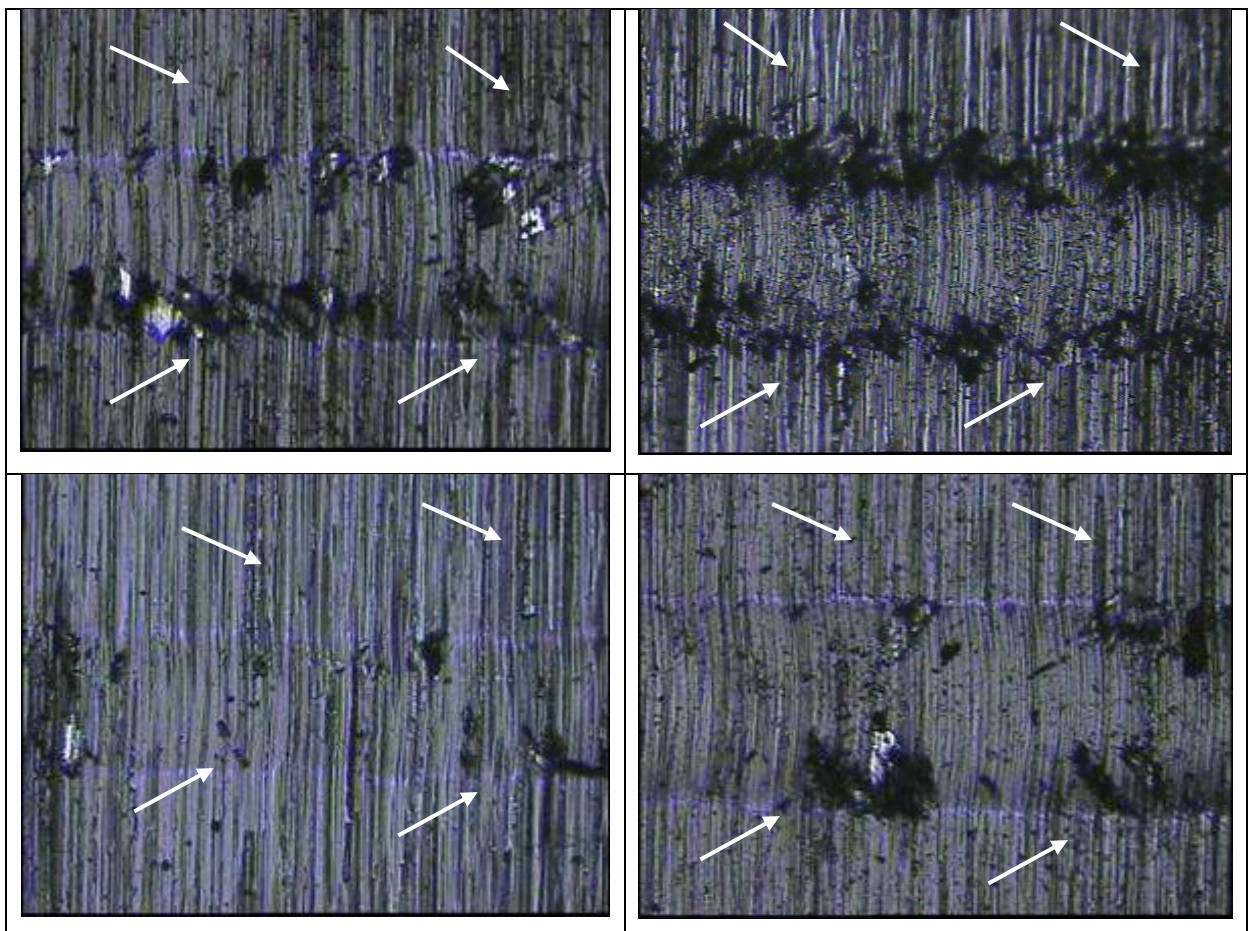


FIGURA 24 – Teste de aderência por riscamento com aplicação de força variável entre 5 e 80N aumento 500x

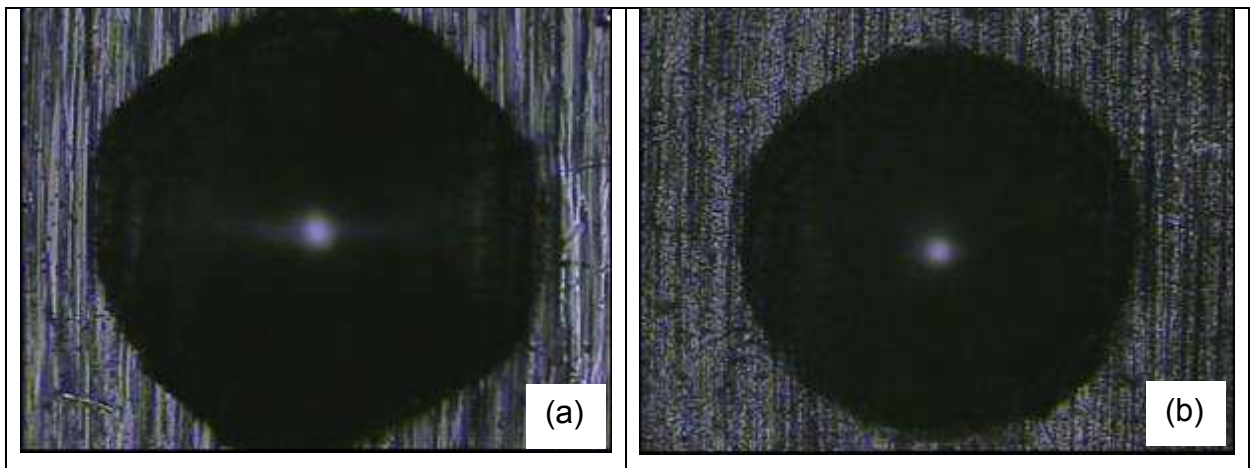
5.2.3.3 Resultados dos testes de aderência por penetração

5.2.3.4 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em Newton

(a1)

(a2)

A figura 25 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por aplicação de uma força de 50 N para os quatros diferentes amostras realizadas na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato. Os resultados apresentam que não houve deslocamentos nem trincamento nas amostras. OS resultados são qualitativos do teste de aderência por aplicação de força constante 50 N, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado nos substratos: a) aço ABNT 1010 não nitretado; b) aço ABNT 1010 nitretado por plasma; c) aço ABNT M 5 não nitretado; e d) aço ABNT M 5 nitretado por plasma.



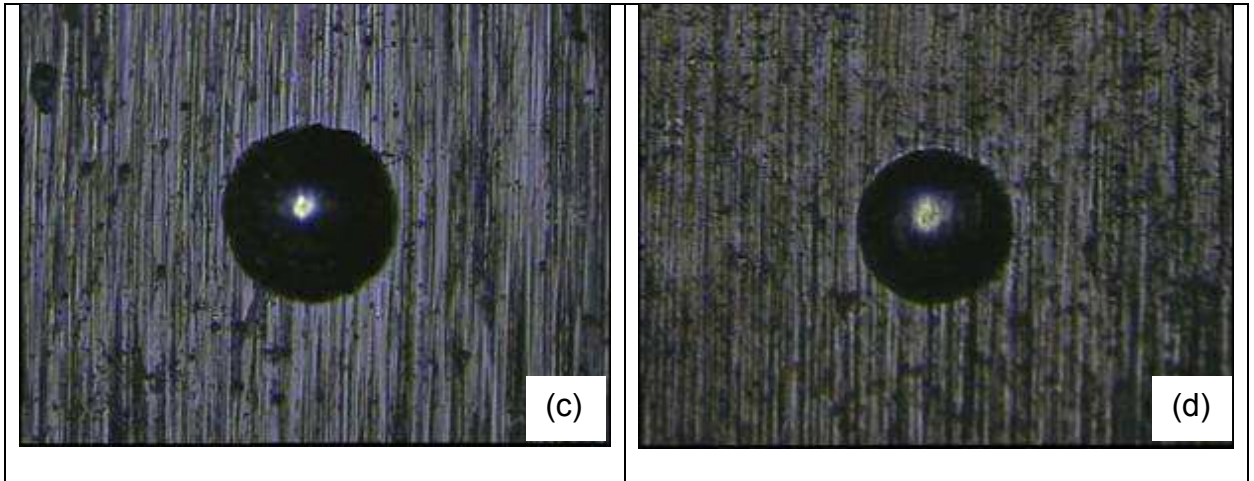


FIGURA 25 – Teste de aderência por aplicação de força constante 50N aumento 500x

A figura 26 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por aplicação de uma força de 80 N para as amostras do aço M5, pois o aço ABNT 1010 suportou somente até 50N, após essa força existe uma grande deformação plástica do substrato, devido ser um material dúctil. Resultados apresentaram que não houve deslocamento nas amostras do aço ABNT M5. Os resultados são qualitativos do teste de aderência por aplicação de força constante 80 N, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato e no substrato: a) aço ABNT M 5 não nitretado; e b) aço ABNT M 5 nitretado por plasma.

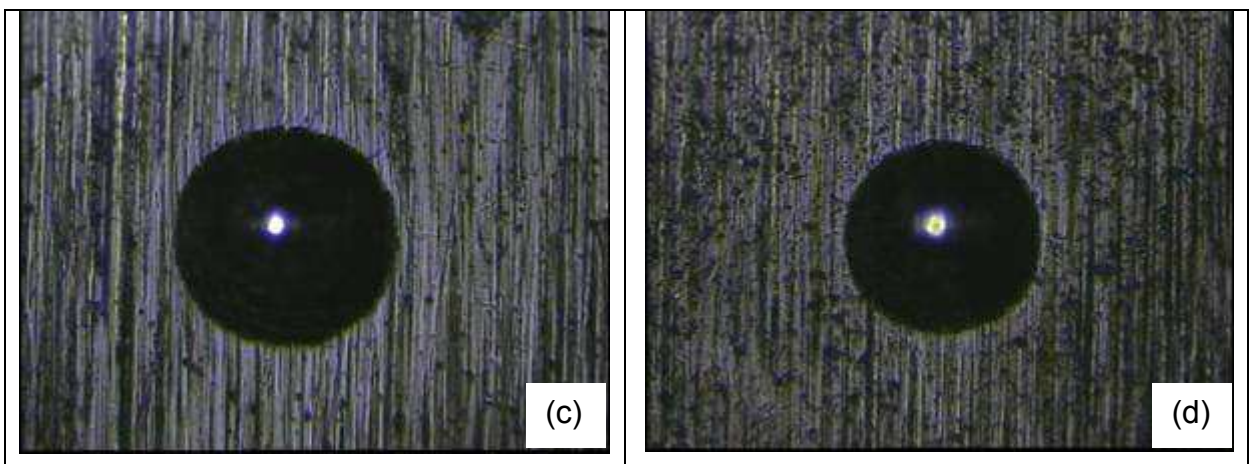


FIGURA 26 – Teste de aderência por aplicação de força constante 80N aumento 500x

A figura 27 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por aplicação de uma força de 150 N para as amostras do aço M5. Os resultados apresentam que não houve deslocamento nas amostras do aço ABNT M 5 sem nitretação e no aço ABNT M 5 com nitretação a) aço ABNT M5 não nitretado conforme tabela 12: b) aço ABNT M 5 nitretado .

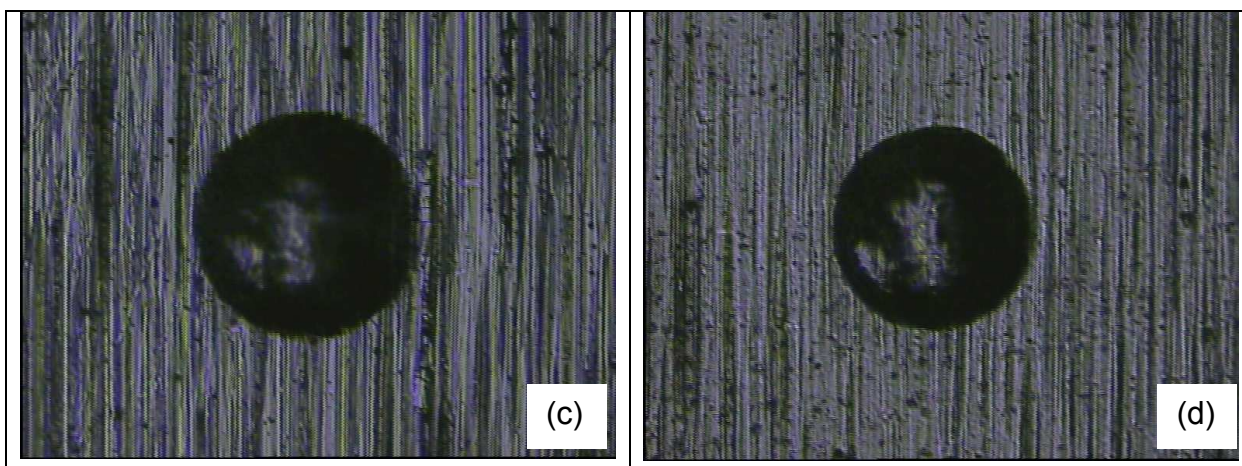


FIGURA 27 – Teste de aderência por aplicação de força constante 150N aumento 500x

5.2.3.5 Estudo do deslocamento do filme através de uma carga aplicada de valor constante expressa em 60 e 150 Kgf (Durômetro Rockwell – escalas HRC e HRA)

A figura 28 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por aplicação de uma força de 60Kgf (HRA) para os quatro diferentes amostras. Os resultados apresentam que não houve deslocamento na amostra aço, porém para o aço ABNT M5 nitretado apresentou três pequenos pontos de início de trinca da camada depositada na região da medição. Os resultados são qualitativos do teste de aderência por aplicação de força constante 60Kgf, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato : a) aço ABNT 1010 não nitretado; b) aço ABNT 1010 nitretado por plasma; c) aço ABNT M5 não nitretado; e d) aço ABNT M5 nitretado por plasma. A ocorrência de trincas está relacionado a menor ductilidade do sistema que apresenta o substrato nitretado por plasma, de acordo com os resultados de dureza da camada nitretada já apresentado (Fig 15 b). Para O caso dos aços ABNT 1010 apenas é

evidenciado a forte deformação plástica do substrato não nitretado sem deslocamento ou trincamento da camada depositada.

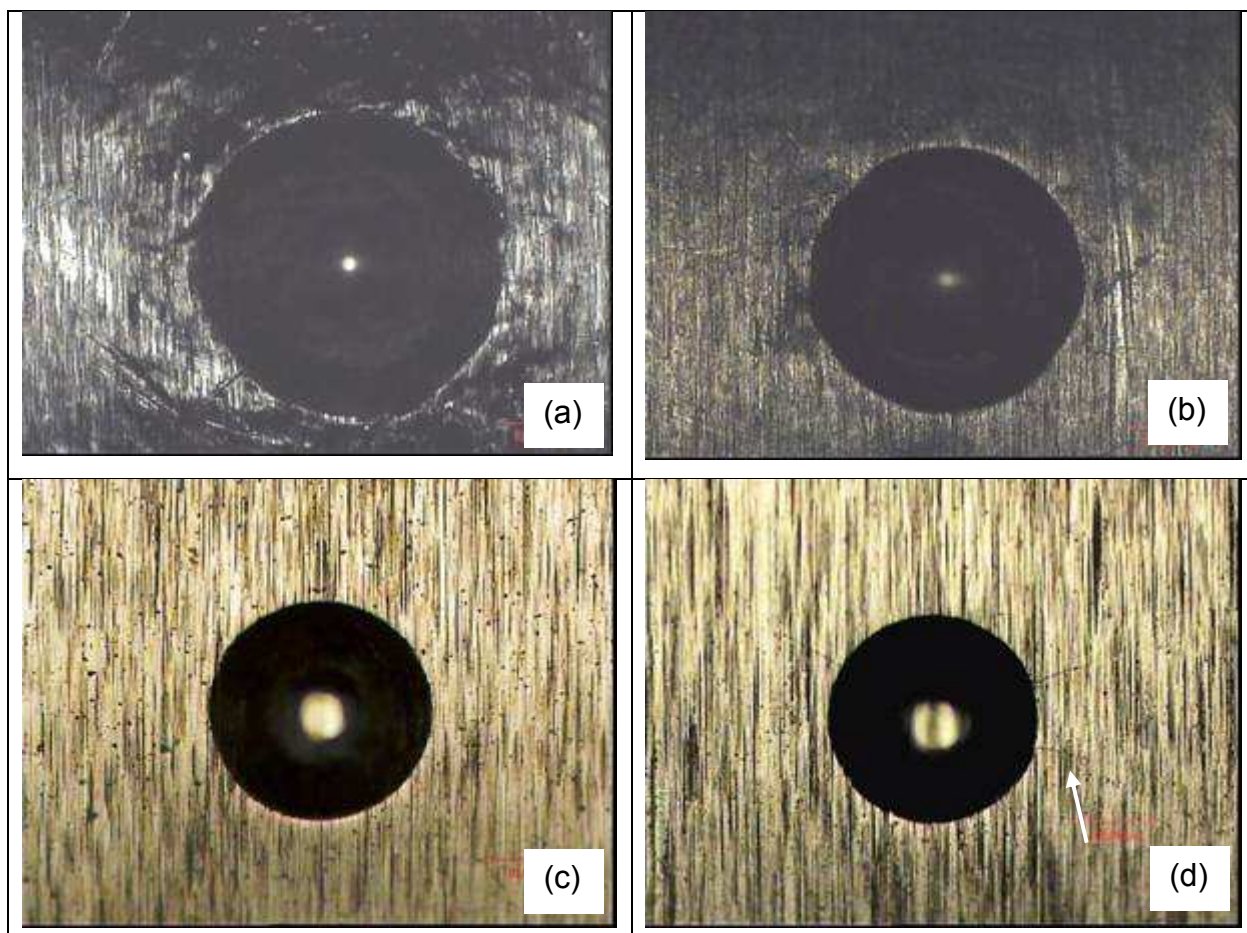


FIGURA 28 – Teste de aderência por aplicação de força constante 60kgf aumento de 500x

A figura 29 apresenta o resultado qualitativo do teste de aderência por aplicação de uma força de 150 Kgf (HRC) somente para as amostras do aço ABNT M 5, pois para o aço ABNT 1010 o material não suporta esta elevada carga. Os resultados apresentam que não houve deslocamento nas amostras, porém para o aço ABNT M5 nitretado a amostra apresentou uma grande quantidade de trincas da camada de carbono amorfo depositado na região da medição. Conclui-se então que existe um filme de dureza elevada depositada em uma superfície com uma dureza superficial também elevada, isso pode levar a um maior trincamento do filme. A diferença na quantidade em ambos

os casos apresentados, uma vez que para o caso não nitretado evidenciou-se trincas também para esta carga, está relacionada á menor ductilidade do conjunto filme e substrato nitretado. Os resultados são qualitativos do teste de aderência por aplicação de força constante 50 n, realizado na superfície do filme de carbono amorfo depositado no substrato e no substrato: a) aço ABNT M 5 não nitretado; b) aço ABNT M 5 nitretado por plasma.

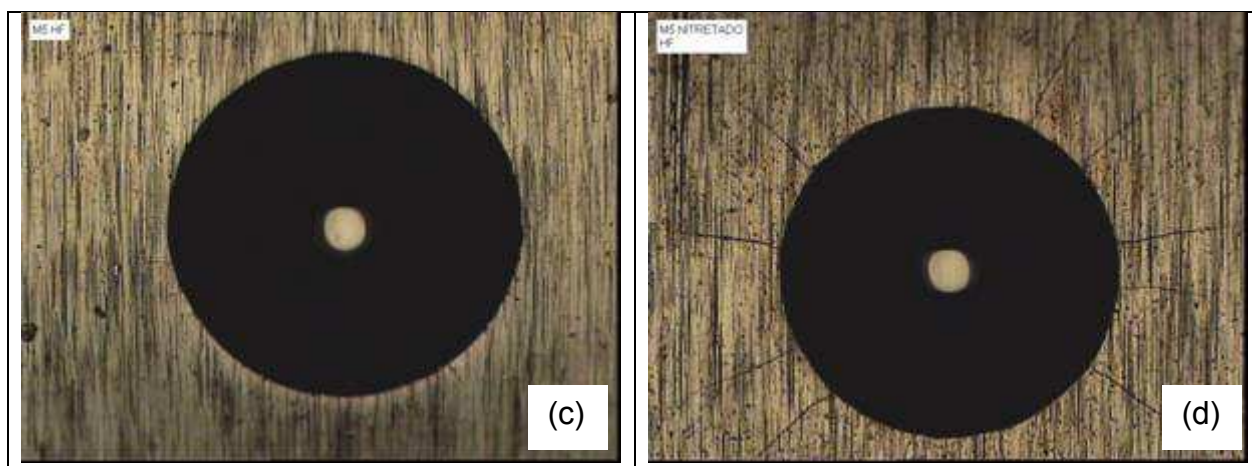


FIGURA 29 – Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf aumento 500x

5.2.3.6 Determinação das características nanomecânicas pela técnica de nanoindentação

Nas Figuras 30 a 33, são apresentados os resultados da caracterização das propriedades nanomecânicas do sistema filme/substrato de amostras de aço ABNT 1010 e ABNT M5 não nitretados e nitretados por plasma, respectivamente, considerando o aspecto da superfície de análise (a), a curva de carga x penetração ou carga descarga (b), a curva de dureza x penetração (c), a curva de dureza x profundidade de contato (d), a curva de módulo de elasticidade x penetração (e) e a curva de módulo de elasticidade x profundidade de contato (f).

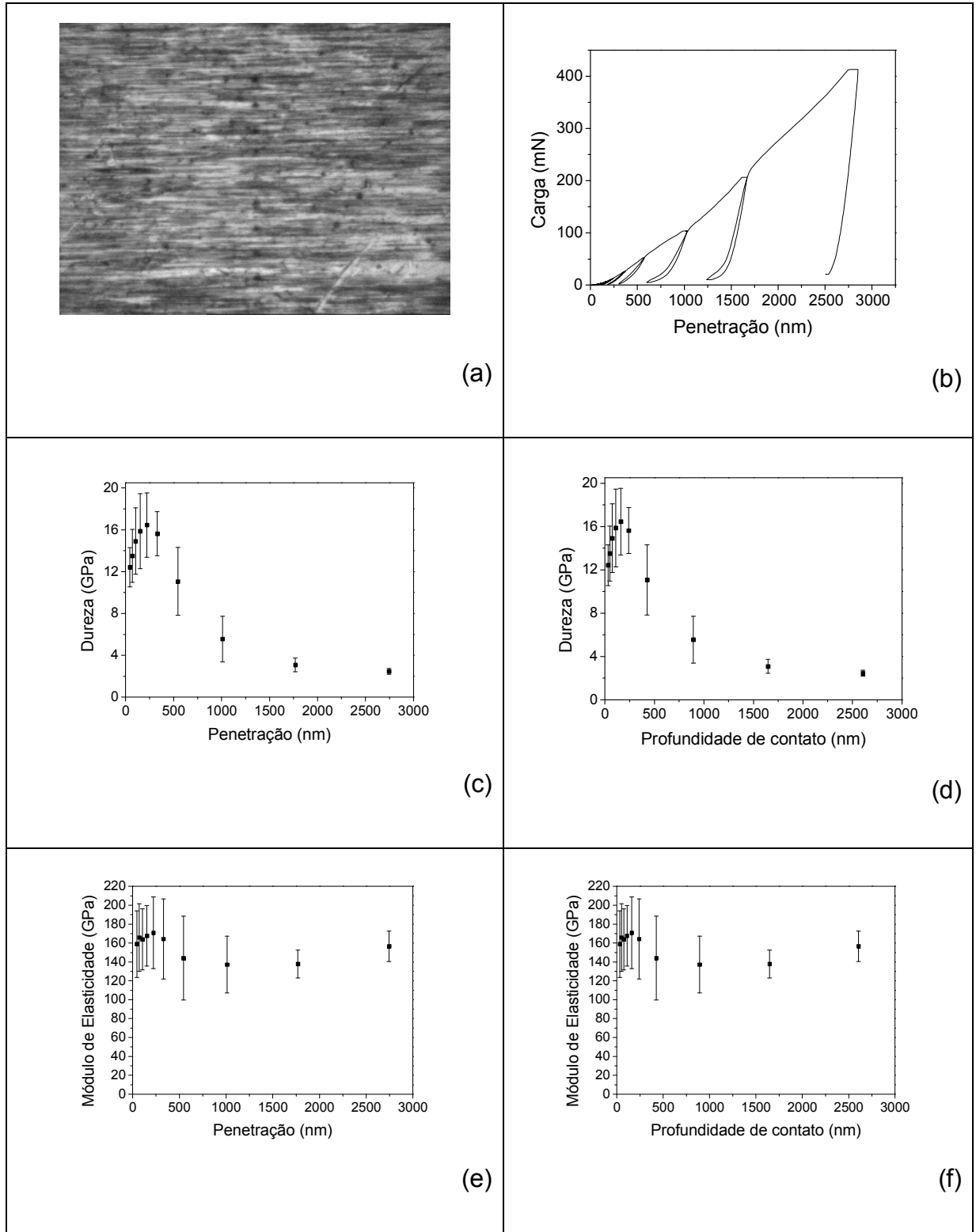


FIGURA 30 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT 1010 não nitretado por plasma

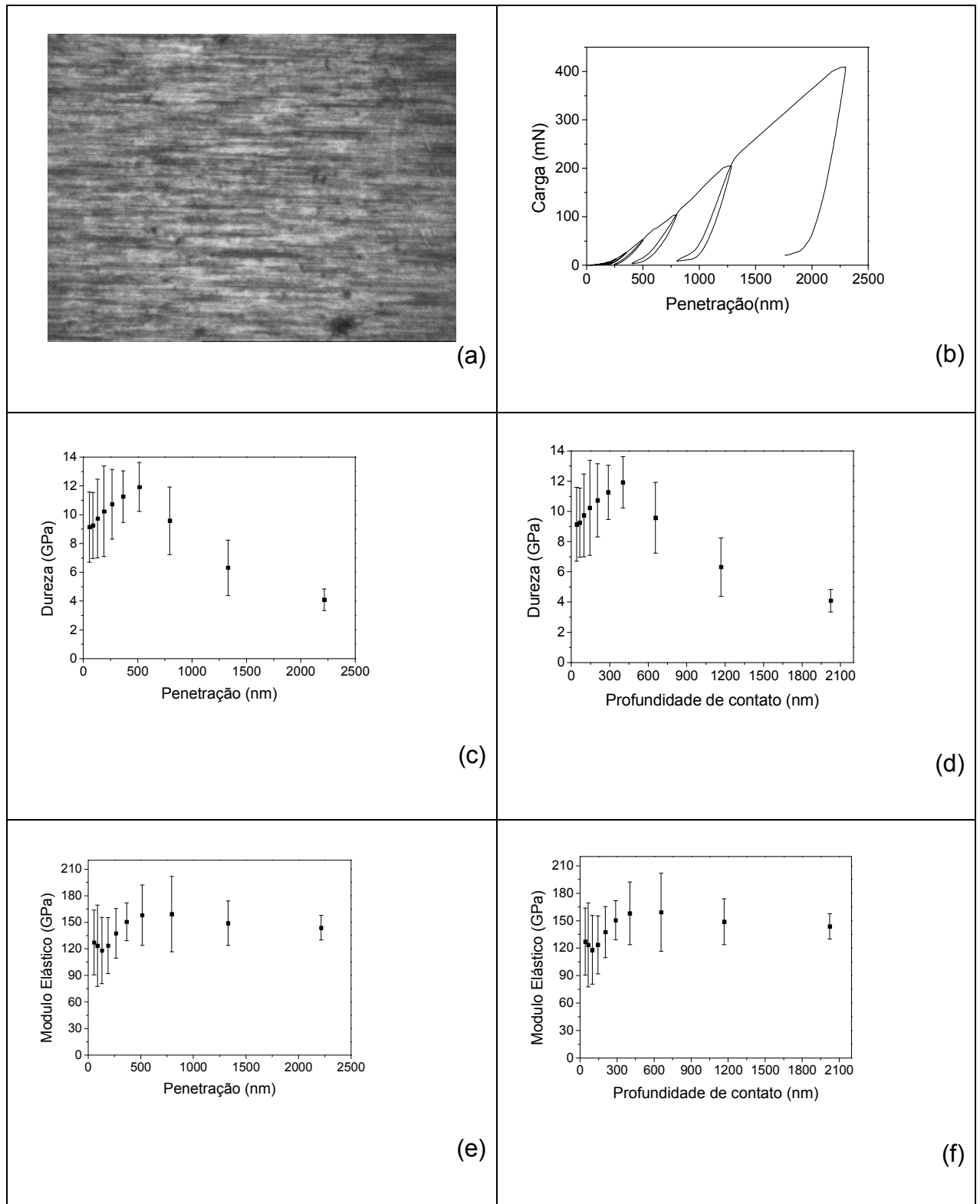


FIGURA 31 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT 1010 nitretado por plasma

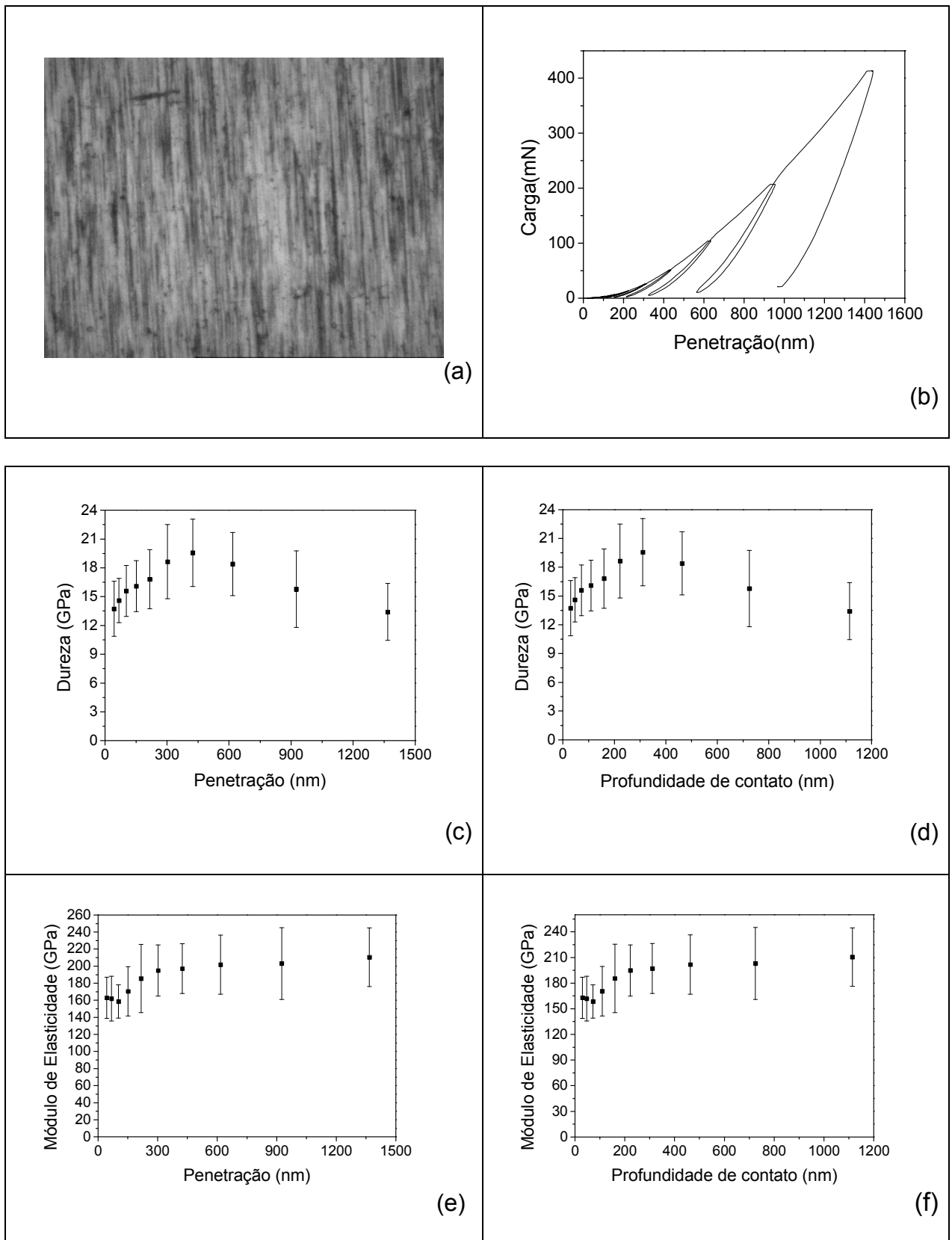


FIGURA 32 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT M5 não nitretado

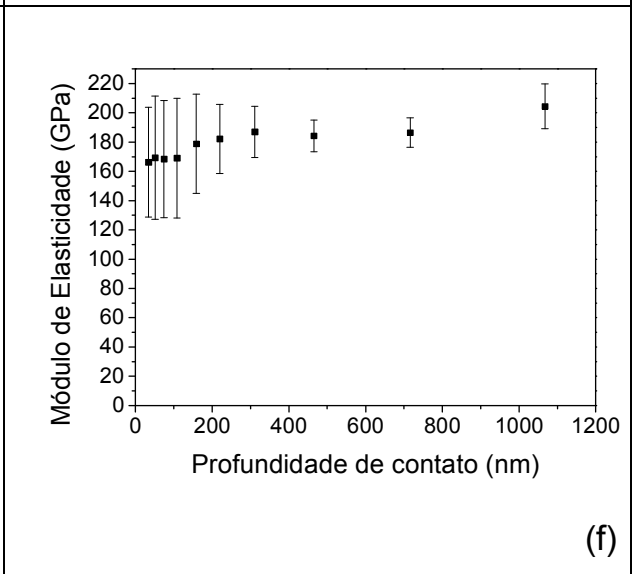
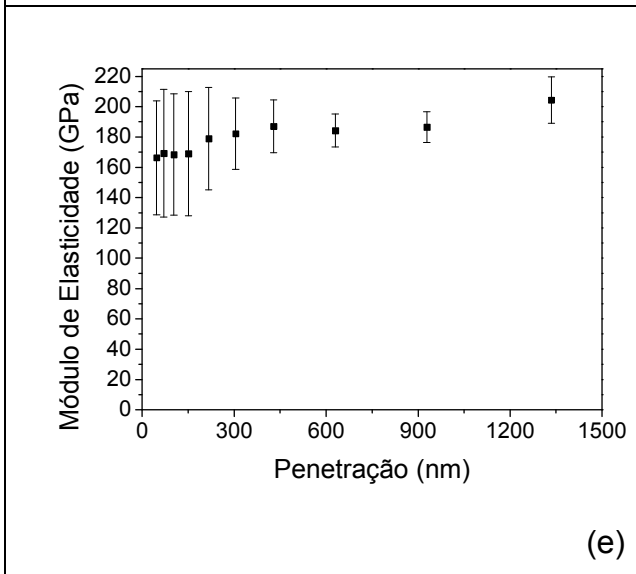
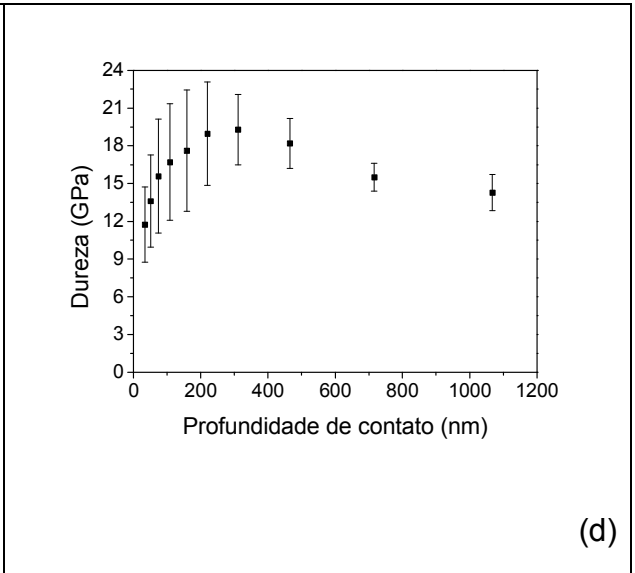
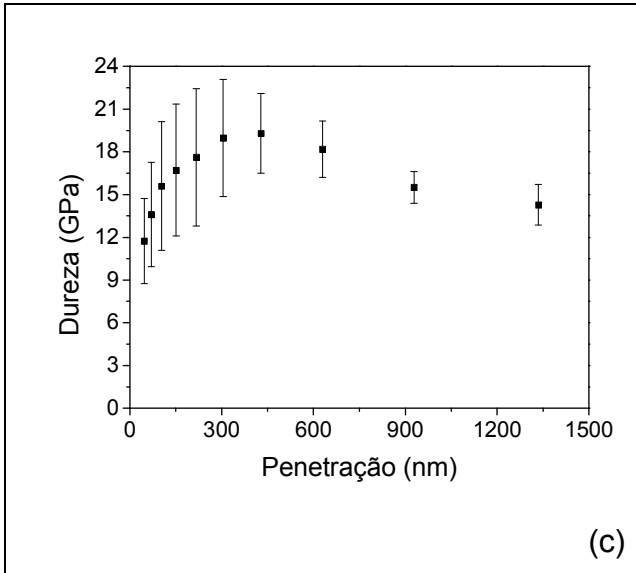
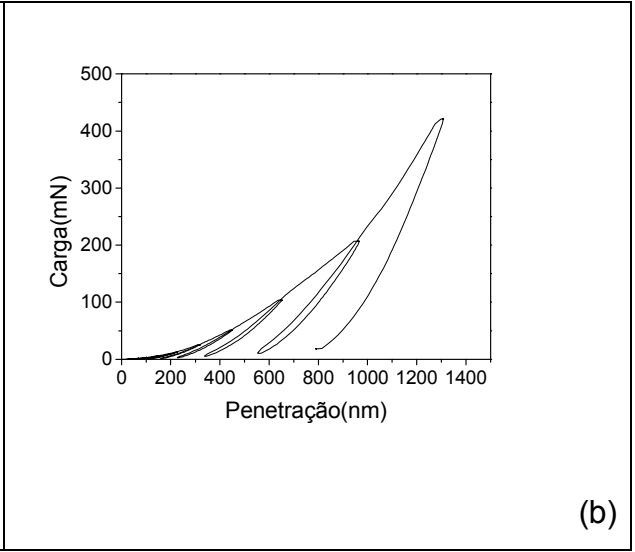
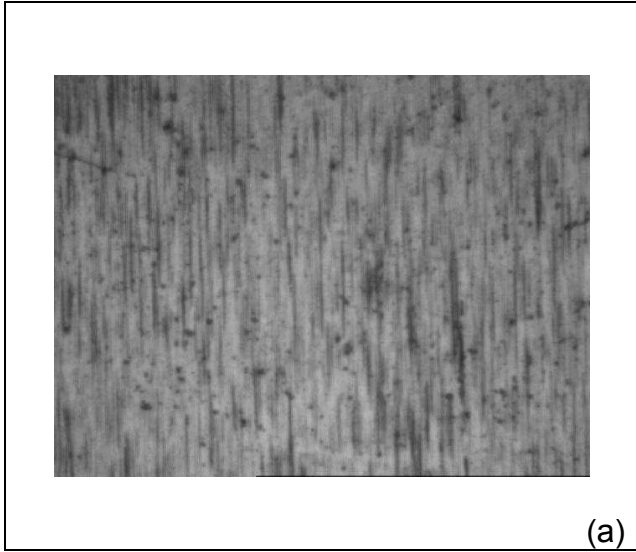
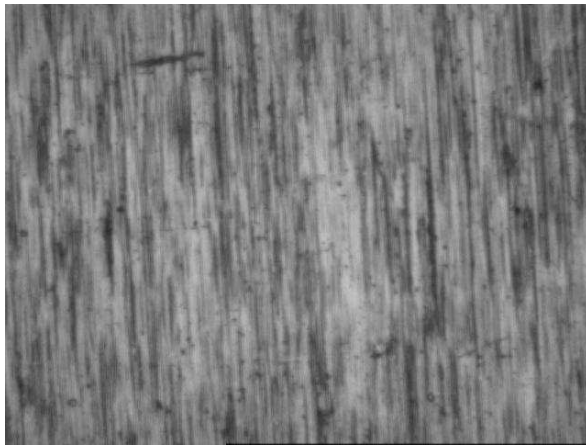
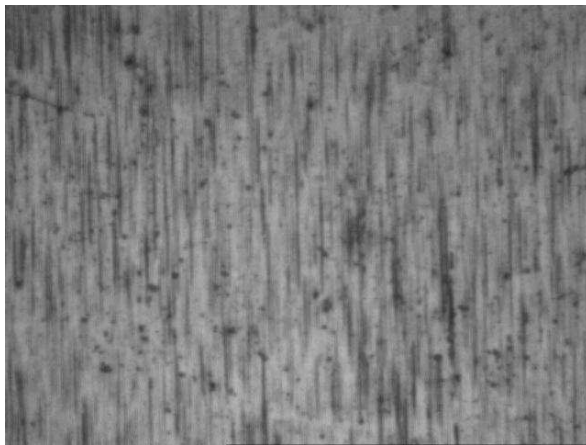
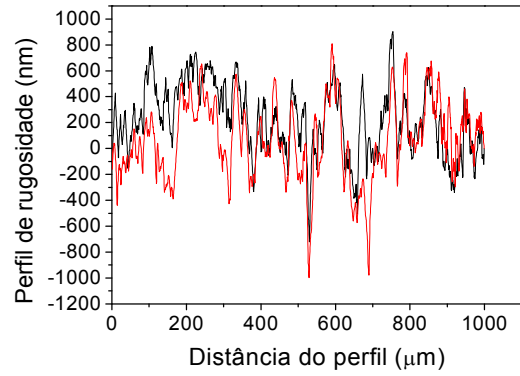


FIGURA 33 – Determinação das propriedades nanomecânicas de amostras de aço ABNT M5 nitretado

Por fim, para as curvas de módulo de elasticidade x penetração (Figuras 36 a e b) apresentam a rugosidade superficial dos filmes para as amostra dos aços ABNT M5, onde pode-se observar que a deposição do filme acompanha a rugosidade superficial do substrato, ou seja, o filme de carbono amorfo na altera rugosidade superficial.



(a)



(b)

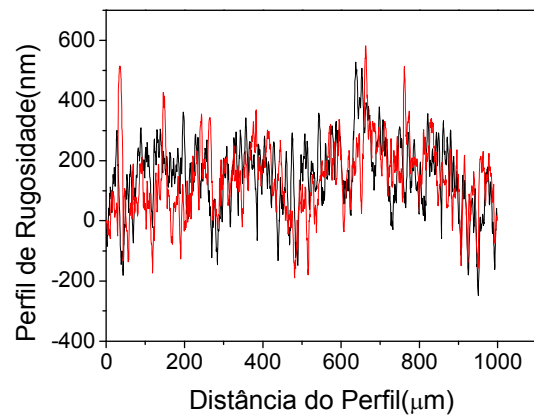


FIGURA 34 – Determinação do perfil de rugosidade de amostras de aço ABNT M5; a) não nitretado por plasma; b) nitretado por plasma.

CAPÍTULO 6

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. MICROESTRUTURAS

As microestruturas apresentadas e discutidas foram produzidas para possibilitar a avaliação das estruturas presentes em cada superfície mostrada e auxiliar na caracterização da superfície quanto a dureza, risco e desgaste.

As Figuras 10 até 13 apresentam as microestruturas da seção transversal das superfícies em estudo observadas nos microscópio óptico.

Observa-se no material sem tratamento (Aço ABNT 1010) a presença de uma matriz ferrítica e apresentando uma segunda fase constituída de cementita, o que caracteriza uma estrutura esferoidizada. Por se apresentar nesse estado sem nenhum beneficiamento é esperada a menor dureza superficial. O que foi comprovado com os resultados apresentados na figura 14.

Nas micrografias do aço nitretado observou-se a presença de uma camada branca da ordem de 3 μm e uma camada de difusão de 350 μm . Os nitretados aparecem até uma profundidade de 200 μm , conforme era esperado após o processo de nitretação por plasma. Sendo a camada branca uma camada extremamente fina e com elevada dureza, é esperada alta dureza superficial. Enquanto esta camada branca estiver presente, a camada de difusão onde se formam nitretos deverá apresentar dureza superior à amostra temperada. Resultado similar foi encontrado por Feder et al. (2006), onde foi comparado o processo de nitretação a plasma com o processo de nitretação a gás.

As microestruturas do aço ABNT M5 não nitretado indicam uma matriz martensítica revenida, o que era esperado devido os tratamento de tempera e revenimento. Para o aço ABNT M5 com nitretação por plasma não foi verificado a presença de camada branca e a formação da camada de difusão na ordem de 70 μm de profundidade similar a descrita por Kwietniewski [34].

6.2.. Microdureza

A Figura 14 e 15 apresenta o perfil de microdureza das superfícies avaliadas. Os valores de microdureza comprovam a previsão inicial de comportamento da dureza ao longo da seção transversal para o aço ABNT 1010 e ABNT M5 nas duas condições, onde se observa diferentes durezas superficiais para os materiais em estudo.

Para o material nitretado observa-se a diminuição progressiva da sua dureza com a aproximação do seu núcleo, isto ocorre devido à elevada dureza superficial observada na camada branca seguido da camada de difusão. Este resultado também foi observado por Podgornik et al. (2001b) no estudo sobre aços nitretados.

6.3. ENSAIO DE RISCO

6.3.1 Teste de aderência com força constante

Observou-se que o aço ABNT1010 sem nitretação tem muito material removido para as laterais, em consequência da grande deformação plástica e grande profundidade do risco. Em relação à superfície sem nitretação, a superfície nitretada apresenta menor profundidade do risco e menor deformação plástica do material. Ao comparar-se a superfície nitretada com a temperada, observa-se que a superfície nitretada apresenta menor área de deformação plástica para as bordas e profundidade do risco foi menor.

Este resultado era esperado uma vez que materiais mais macios apresentam menor resistência à deformação e à remoção de material. Desta forma, é coerente que o material nitretado apresente o menor volume de material deformado e removido. Em Kamminga [53], observou-se resultado semelhante na comparação de aços sem tratamento, nitretado e nitretado revestido. Neste estudo o material como recebido apresentou maior deformação e profundidade do risco do que as superfícies nitretada e revestida. O ensaio de risco com carga constante também foi utilizado no trabalho de Qi [64] para obtenção da largura e da profundidade do risco e, assim, prever o comportamento da resistência ao desgaste de diferentes materiais. Percebeu-se que revestimentos de TiC aspergidos resistem mais ao desgaste abrasivo quando apresentam menor largura e profundidade do risco.

Observa-se uma redução da largura do risco com o aumento da dureza.

Para as cargas testadas e seguindo previsões da literatura a largura do risco é inversamente proporcional à dureza da superfície.

Observa-se que o gradiente de dureza medido nas superfícies testadas não afeta a relação observada uma vez que as medidas são sempre superiores àquelas das superfícies não nitretadas.

A presença de um “gradiente de dureza ” aumentará a largura e profundidade do risco, quando comparado ao resultado de superfícies de dureza constante e de valor igual à maior dureza medida no gradiente.

A mesma relação é observada ao correlacionar-se dureza e profundidade do risco com carga constante. Na Figura 4-11 apresenta-se a relação inversamente proporcional entre dureza e profundidade do risco, observada para cargas constantes de 5,20 e 50N. Conforme descrito por Mezlini [54] onde estudou a relação das superfícies revestidas para a profundidade do riscamento e a dureza. Observou-se que os revestimentos danificados pela aplicação da carga apresentam decréscimo de dureza mais evidente do que os revestimentos sem trincas ou deslocamento.

6.3.2. Teste de aderência com força variada

Nas Figuras 20 até 26 apresentam-se a topografia dos riscos para as diferentes superfícies estudadas em função de uma força aplicada na superfície dos filmes depositados. É verificado que, com o aumento da força aplicada, as características dos riscos são alteradas, sendo que a carga “crítica”, definida como a carga onde se iniciam as trincas, depende das características da superfície. Verifica-se que para o aço ABNT 1010 sem nitretação, a partir de 20N a superfície já apresenta trincas e arrancamento de material acentuado. Isto demonstra que a carga crítica para a utilização deste material já foi alcançada. Para o aço ABNT1010 com nitretação o resultado é similar porém com uma menor deformação plástica ao longo da superfície.

Comportamento similar foi observado por Kamminga [57] na caracterização de revestimentos do tipo duplex. A camada de revestimento apresentou trincas e arrancamento de material enquanto era aplicada uma força normal.

Para o aço ABNT M5 sem nitretação observa-se uma melhora na resistência ao teste de riscamento em relação ao aço ABNT1010. As primeiras trincas e arrancamento de filme ocorrem somente a 50 N, mesmo assim, não são tão acentuadas quanto no material ABNT1010.

No material nitretado observa-se uma elevada resistência ao risco. A 50 N a amostra apresenta-se ainda sem nenhum sinal de trincas ou deslocamento de material. Em 80 N percebe-se maior deformação, ainda assim, sem apresentar trincas ou arrancamento de material acentuado. O não aparecimento de trincas ou desgaste

excessivo indica, segundo Stallard [61], que o filme depositado possui uma perfeita aderência no substrato para utilização até os níveis de esforços testados.

A Figura XX apresenta um exemplo do registro de força normal, coeficiente de atrito, força de atrito e profundidade de indentação obtidos durante os ensaios de risco.

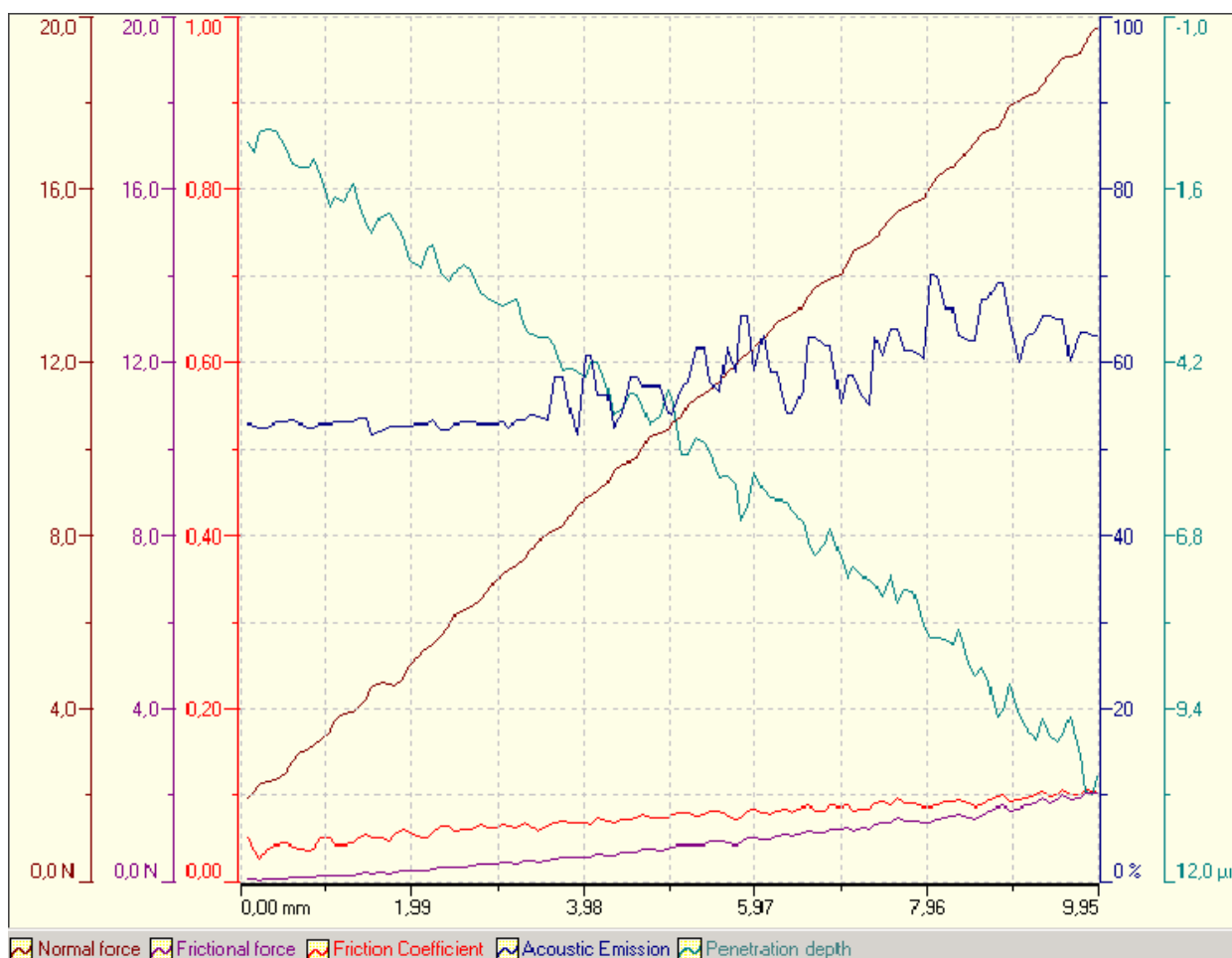


Figura XX. Exemplo de resultado do teste de riscamento para aço ABNT 1010

A taxa de aplicação da força normal configurada foi de 200 N/min. Sendo esta taxa constante, a curva apresentada é uma reta de 45°. Esta metodologia para a realização desses testes também foi utilizada por Podgornik [62] no estudo de superfícies nitretadas em comparação a revestimentos duros.

Conforme observado por Kamminga [53] durante a caracterização e comparação de aços revestidos e nitretados, o coeficiente de atrito é uma característica mecânica da superfície do material. Para o exemplo ilustrado acima, este coeficiente aumenta com a variação da carga normal e da profundidade de indentação ao longo do percurso medido.

Sendo a força de atrito dependente da força normal e do coeficiente de atrito, a curva da força de atrito apresenta tendência de crescimento à medida que a força normal aumenta.

A profundidade de penetração para o exemplo em questão aumenta gradativamente com a aplicação da carga normal. Isto é esperado, uma vez que existe o aumento da pressão de compressão sob o indentador e conseqüentemente sobre a superfície. No estudo da resistência realizado por Kamminga [53] este comportamento também foi observado.

Na Tabela XX, são apresentadas a largura e a profundidade de penetração obtida nos ensaios de riscamento com aumento variado de carga medidas no início e final do teste. Observa-se que para cargas pequenas a profundidade do risco não fornece informações “significativas” ao contrário da largura do risco e que para cargas elevadas a situação se inverte.

Amostras	Início do risco - 2 N		Final do risco - 20 N	
	Largura (µm)	Profundidade (µm)	Largura (µm)	Profundidade (µm)
Aço 1010	153	2	450	50
Aço1010 nitretado	104	2	380	40
Aço M5	83	0,5	150	33
Aço M5 nitretado	75	0,5	130	28

Tabela XX. Largura dos riscos e profundidade de penetração

Com os resultados apresentados constatou-se que no início do teste (2N) as amostras com dureza mais elevada proporcionam menor largura de riscamento. No entanto, à medida que a carga aumenta, a largura dos riscos tende a tornar-se semelhante para as condições analisadas.

Este comportamento é esperado, pois o material nitretado apresenta maior dureza, camada de difusão com espessura de 70µm e a profundidade do risco chega até aprox. 50µm para a carga final (20 N). A esta profundidade, a característica de dureza no aço ABNT1010 é muito semelhante à do material sem nitretação, como demonstrado pelos perfis de dureza, Figura XX.

Conforme Stallard [63], onde foi realizado uma comparação da largura do riscamento para diferentes cargas em revestimentos de TiN, onde os resultados apresentaram que para cargas mais baixas, as amostras com dureza mais elevada resultam em menor largura do risco e, para cargas mais elevadas, ocorre o rompimento do filme ou o seu deslocamento.

6.3.2. Resultados do deslocamento do filme com aplicação de uma carga constante.

Verificou-se que para os teste com a força em N (Figuras 25 á 29) conforme esperado, com o aumento da carga nos diferentes substratos, o filme depositado sofre uma maior ruptura, ou seja, uma quantidade acentuada de trincas na superfície do filme comparando-se com o substrato mais dúctil. Quanto às características de deslocamento, o material mais ductil apresenta deformação mais acentuada que o material menos dúctil, porém sem o surgimento de deslocamento, conforme padrão estabelecido pela norma DIN VDI 3198 (Figura 12) classe de adesão, até uma carga de 80N. Para a carga aplicada de 150N evidenciou uma remoção localizada imediatamente ao lado do local de medição o que fica caracterizado o surgimento de deslocamento para o aço ABNT M5, por fim para o aço ABNT M5 nitretado não evidenciou-se nenhuma remoção superficial do filme, ou seja, o filme aplicado suportar a carga destinada no teste.

No caso do teste com aplicação de uma força em Kgf, evidenciou-se um aumento acentuado de trincas no material aço ABNT M5, esse evento já era esperado devido ser um material menos dúctil, porém em nenhuma das forças testadas evidenciou-se deslocamento.

Para explicar o deslocamento surgido em uma menor força como no caso de 150N e o não surgimento na força de 150Kgf, este fato está diretamente relacionado com a metodologia do teste, a sistemática da força aplicada e a geometria do penetrador. Por fim pode-se concluir ainda que nesse caso a nitretação por plasma melhora a aderência do filme a nível de deslocamento, pois não ocorreu esse fenomeno para a amostra nitretada.

6.4 Determinação das características nanomecânicas pela técnica de nanoindentação

Para as diferentes condições estudadas, podem-se observar curvas de carga x penetração (carga-descarga) típicas (Figuras 30-33, b). Os resultados obtidos para os quatro sistemas filme/substrato indicam a não ocorrência de deslocamento do filme, o que é confirmado pela obtenção de curvas contínuas de carregamento e descarregamento, de acordo com o apresentado no item 3.3.4. Além disso, estes resultados confirmam de forma qualitativa a qualidade da aderência dos filmes depositados, a qual demonstra apresentar uma não-dependência com o tipo de substrato estudado.

Quanto aos resultados obtidos relativos às curvas de dureza x penetração (Figuras 30-33, c) e dureza x profundidade de contato (Figuras 30-33, d), deve-se destacar que ambas as curvas apresentam resultados muito similares, em função dos respectivos conceitos de penetração e de profundidade de contato. No caso, específico, a profundidade de contato corresponde à profundidade de penetração subtraída da altura da parcela da deformação elástica da superfície durante a aplicação da carga (ver item 3.3.4). No presente trabalho, ênfase será dada às curvas dureza x profundidade de contato. Os resultados da referida curva podem ser divididos em duas partes distintas: a) dureza estimada do filme depositado; e b) dureza estimada do substrato. No primeiro caso, para a determinação da dureza do filme depositado, define-se de forma aproximada que a referida dureza corresponde àquela observada na profundidade equivalente a 10% da espessura do filme depositado. Dentro dos resultados observados no presente trabalho (item 5.2.1), foi verificado para o filme de carbono amorfo espessuras de 1,8 μm ou 1800 nm. Assim, para profundidades de 180 nm, verificam-se durezas da ordem de 16, 11, 17, 18 GPa (equivalentes a 1600, 1100, 1700 e 1800 HV), para as amostras de aço ABNT 1010 e ABNT M 5 não nitretados e nitretados por plasma, respectivamente (Figuras 30-33, d). Estes resultados, à exceção do verificado para a amostra de aço ABNT 1010 nitretada por plasma (Fig. 33d), estão de acordo com os verificados no trabalho de Michel [37], o qual obteve para filmes de carbono amorfo a dureza média de 180 GPa. O grande desvio verificado para a amostra de aço ABNT 1010 nitretado (fig. 31 d) pode estar relacionada à provável rugosidade da amostra a qual pode exercer forte influência nos resultados de nanoindentação. Uma outra

possibilidade recairia no fato de ter sido verificado a formação de uma camada branca de nitretos de ferro, para as amostras de aço ABNT 1010, fato este não verificado para as amostras de aço ABNT M 5, a qual poderia estar fragilizando de alguma forma o conjunto filme substrato, sendo esta camada polifásica. Com relação ao segundo caso, ou seja, dureza estimada do substrato, os resultados indicam claramente a tendência, para penetrações acima de 2500 nm (ou 2,5 μm), de obtenção dos valores esperados para cada substrato utilizado, ou seja, abaixo de 2,5 e 4 GPa para as amostras de aço ABNT 1010 não nitretado e nitretado por plasma. Já para as amostras de aço ABNT M 5, devido a grande dureza do sistema filme/substrato, para as condições de carga utilizadas (400 mN ou 40 g), foram verificados valores de 14 e 15 GPa para profundidades de até 1200 nm ou 1,2 μm , estas ainda dentro da região do filme depositado.

Por fim, para as curvas de módulo de elasticidade x penetração (Figuras 30-33, e) e módulo de elasticidade x profundidade de contato (Figuras 30-33, f), os resultados também são muito similares. De acordo com Michel [37], pode-se esperar valores de 180 GPa para o filme de DLC e de 210 GPa para os substratos estudados. Novamente, a discrepância observada para estes resultados poderia ser decorrente da rugosidade superficial obtida após retifica, antes dos tratamentos de nitretação e de deposição. a) Aspecto da superfície de análise; b) curva de carga x penetração; c) curva de dureza x penetração; d) curva de dureza x profundidade de contato; e) curva de módulo de elasticidade x penetração; f) curva de módulo de elasticidade x profundidade de contato.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada uma avaliação sobre processos deposição de filmes finos DLC sobre diferentes substratos produzidos pela técnica PECVD com microondas acoplados. Variando-se apenas a dureza dos substratos como aço ABNT 1010 sem processo de nitretação por plasmas, Aço ABNT 1010 com o processo de nitretação por plasma, aço ABNT M 5 sem nitretação por plasma, por fim, aço ABNT M 5 com o processo de nitretação pro Plasma. Nesse trabalho os parâmetros de processo não foram inalterados, ou seja, para todos os tipos de matérias foram utilizados os mesmos parâmetros de processo, foi possível produzir uma homogeneidade nos filmes depositados nos diferentes materiais sem alterar as propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas dos filmes não foram sensíveis às variações dos parâmetros dos testes utilizados.

Aumentando a intensidade das forças dos testes, ocorrem pequenos pontos de deslocamento no filme, porém é considerado normal qualitativamente nos substrato com menos dureza, a medida que a dureza foi aumentada ocorreu uma forte deformação plástica nas peças com menos dureza e conseqüentemente um arrancamento do filme depositado na superfície do substrato, mas sem ocorrer um deslocamento no filme, fato esse que comprova uma perfeita adesão do filme no substrato. A partir da análise do comportamento da fratura por nanoindentação foi observado que os filmes produzidos em todas as amostras não produziram deslocamento e que os materiais mais dúcteis sofreram uma forte deformação plástica, mas sem apresentar deslocamento apenas o surgimento de trincas que é proveniente dos substratos menos dúctil, por exemplo, as amostras nitretadas por plasma. Os resultados obtidos para os quatro sistemas filme/substrato estudados indicam a não

ocorrência de deslocamento do filme, o que é confirmado pela obtenção de curvas contínuas de carregamento e descarregamento, de acordo com o apresentado no item 3.3.4, nos testes de nonindentação.

Conclui-se então que um filme de dureza elevada depositada em uma superfície com uma dureza superficial também elevada, isso pode levar a uma maior incidência ao trincamento do filme, porém sem o surgimento de deslocamento, por fim evidenciou-se que forte deformação plástica dos substratos mais dúctil não afetam para o surgimento do deslocamento, nesse caso é mais comum o surgimento do arrancamento do material depositado na superfície do substrato. Todos os testes para obtenção desses resultados foram baseados na norma DIN, conforme já descrito acima.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar a influência da camada intermediária na adesão do filme DLC.

Verificar o efeito da espessura dos filmes de (C-Cr) nos processos de trincamento quando submetidos à mesma força.

Verificar o efeito da espessura dos filmes de DLC depositadas somente na camada nitretada sem o efeito da camada intermediária.

GLOSSÁRIO

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

DLC – Diamond like Carbon

PECVD – Processo Químico de Deposição Estimulado por Plasma

AISI – American Iron and Steel Institute

NPP – Nitretação Por Plasma

PVD – Physical Vapor Deposition

CVD – Chemical vapor deposition

FCA – Deposição por feixe de íons

IBD – Ressonância eletrônica ciclotrônica

ECR – vaporização anódica (DC sputtered)

LTPP – Laboratório de tecnologia de Pós e Plasma do DEMEC/TC/UFPR

HV – Hardness Vickers

HRC – Hardness Rockwell C

PPM – parte por milhão

MO – Microscopia ótica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRUNATTO, S. F; **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica De Cátodo Oco**, Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – março de 2000.
- [2] BRUNATTO, S. F. Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – março de 1994.
- [3] BOJAN, Podgornik and Joze Vižintin; Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings, *Diamond and Related Materials*, Volume 10, Issue 12, December 2001, Pages-2232-2237.
- [4] DEKEMPENNER, E. H. A.; L. Poirier;; J. P. Lebrun; A. Pasgrimaud; Y. Desalos and F. Balanck; **Development of an industrialised DLC duplex treatment process** *Surface and Coatings Technology*, Volumes 151-152, 1 March 2002, Pages 462-465
- [5] PODGORNİK, B.; J. Vizintin; H. Ronkainen and K. Holmberg; **Friction and wear properties of DLC-coated plasma nitrided steel in unidirectional and reciprocating sliding**. *Thin Solid Films*, Volumes 377-378, 1 December-2000, Pages-254-260.
- [6] GOO-Hwan Jeong; Min-Sun Hwang; Bong-Yong Jeong; Myung-Ho Kim and Chongmu Lee; **Effects of the duty factor on the surface characteristics of the plasma nitrided and diamond-like carbon coated high-speed steels** *Surface and Coatings Technology*, Volume 124, Issues 2-3, 21 February 2000, Pages-222-227.
- [7] MICHLER, T. M. Grischke; K. Bewilogua and A. Hieke; **Continuously deposited duplex coatings consisting of plasma nitriding and a-C:H:Si deposition**. *Surface and Coatings Technology*, Volume 111, Issue-1, 10-January-1999, Pages-41-45.
- [8] T. MICHLER, M. Grischke; I. Traus; K. Bewilogua and H. Dimigen; **Mechanical properties of DLC films prepared by bipolar pulsed DC PACVD**, *Diamond and Related Materials*, Volume 7, Issue 9, 9 September 1998, Pages-1333-1337.
- [9] BELL, T.; H. Dong and Y. Sun; **Realising the potential of duplex surface engineering**, *Tribology International*, Volume 31, Issues 1-3, January 1998, Pages 127-137
- [10] BRUNATTO, S. F; **Estudo dos aços**, Apostila para curso dos aços e tratamento térmicos UFPR, Curitiba – PR – Brasil – março de 2007.
- [11] CHAPMAN, B; **Glow Discharge Process**. New York, John Wiley & Sons. 406 p., 1980.

- [12] MASON, R. S.; Allott, R. M.; Pichiling, M; **Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment**. J. Phys. D: Appl. Phys., V.27, p. 2363-2371, 1994.
- [13] CHIAVERINI, V; **Aços e Ferros Fundidos**, 4ª edição da Associação Brasileira de Metais , São Paulo –SP – 1977.
- [14] BOCCHINI, G.F. ; et alli ; **Ion Nitriding of Sintered Steel** - Present Situation and Perspectives. MPR, V.45, N.11, pp.772-778 -1990.
- [15] METIN, E.; et alli; **Formation and Growth of Iron Nitrides During**. Ion - Nitriding. Journal of Materials Science, V.22, pp.2782 - 2788, 1987.
- [16] EDENHOFER, B; **Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des gewöhnlichen Temperaturbereichs** - Teill 2: Behandlungen bei Hohen Temperaturen (oberhalb von 580 °C) HTM, V.30, N.4, pp.204-208, 1975.
- [17] EDENHOFER, B; **Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding**. Part 2. HTM, V.2, pp.59-67, 1974.
- [18] EDENHOFER, B; **Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des gewöhnlichen temperaturbereichs** - Teill 2: Behandlungen bei Niedrigen temperaturen (unterhalb von 500°C). HTM, V.30, N.1, pp.21-24, 1975.
- [19] ROBINO, C.V., et alli ; **Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels**. Materials Science and Engineering, V.59, pp.79-90 - 1983.
- [20] EDENHOFER, B; **Production Ionitriding**. **Metal Progress**, pp.38-42, Mar 1976.
- [21] GONTIJO, L.C.; Machado, R.; Miola, E.J.; Casteletti, L.C.; Nascente, P.A.P. **Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS**. Surface and Coatings Technology, V.183, p.10–17, 2004.
- [22] BÉJAR, M.A.; Schnake. W.; Saavedra, W.; Vildósola, J.P. **Surface hardening of metallic alloys by electrospark deposition followed by plasma nitriding**, Journal of Materials Processing Technology 176 (2006) 210–213
- [23] PYE, D. **Ion Nitriding of holes and Cavities Using a Combination of Variable Pressure Control and Power Pulsation Techniques**. Proceedings of International Heat treating Conference: Equipment and Process, 18-20 April 1994, Schaumburg, Illinois.
- [24] RUSSET, C. **The Influence of Pressure on Temperature Uniformity in the Plasma Nitriding Process**. Heat Treatment of Metals (1991) p. 81-84.
- [25] PHYS, J. D. **Appl. Phys. 40 (2007) 3937–3944 Influence of the gas mixture flow on the processing parameters of hollow cathode discharge iron sintering**, S F Brunatto and Joel L R Muzart].
- [26] RICARD, A ; **Reactive Plasmas**. 1st ed., Paris, França, Société Française du Vide, 180 p., 1996.

- [27] RAIZER, Y. P ; **Gas Discharges Physics. 1st ed., Berlin, Germany**, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 445 p., 1991 (Corrected 2nd printing 1997).
- [28] ROTH, J. R ; **Industrial Plasma Engineering - V. 1 – Principles**. London, UK, The Institut of Physics, 538 p., 1995.
- [29] ENGEL, A; **Ionized Gases**. 2nd ed., New York, USA, American Institut of Physics, 325 p., 1965 (ed. 1994).
- [30] HÖGANÄS, AB; **Atomized Steel Powders for High Performance Powder Metallurgy Applications Catalogue: Ancorsteel 1000, 1000B, 1000C Grades**.
- [31] DEGOIX, C. N ; **Effect of Lubrication Mode and Compaction Temperature on the Properties of Fe-Ni-Cu--Mo-C**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 34, n. 2, p. 29 - 33, 1998.
- [32] REED-HIILL, R. E.; Abbaschian, R. **Physical Metallurgy Principles**. 3rd ed., Boston, USA, PWS Publishing Company, p. 369, 1994.
- [33] JOHNSON, P. K. **P/M Technology Trends - 1998**. The International Journal of Powder Metallurgy V. 34, n. 3, p. 17 - 24, 1998.
- [34] KWIETNIEWSKI, C.; Fontana, W.; Moraes, C.; Rocha, A. da S.; T. Hirsch and A. **Reguly Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel Surface and Coatings Technology**, Volume 179, Issue 1, 2 February 2004, Pages 27-32 -
- [35] GETHIN, D. T.; et alli; **An Investigation of Powder Compaction Processes**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 30, n. 4, p. 385 - 407, 1994.
- [36] PULKER, H.K; **Wear and Coorosion Resistant Coatings by CVD and PVD**, Ehningen bei Böblingen: expert-Verlag, 1989, p.290 .
- [37] MICHÉL, M. D; **Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado**. Tese de doutorado, Curso de pós-graduação em Física da UFPR, Curitiba – PR, Brasil, 2005.
- [38] KIM, D.; Kim, M.; Nam, K. S.; D. Chang and S. C. **Kwon Duplex coating for improvement of corrosion resistance in chromium deposit**. Surface and Coatings Technology, Volumes 169-170, 2 June 2003, Pages 650-654.
- [39] CHRISTOPH, P.O. Treutler; **Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems**; Robert Bosch GmbH, Corporate Research and Advance Engineering, Physical Technologies CR/ART, Postfach 10 60 50, D-70049 Stuttgart, Germany Available online 6 October 2005

- [40] ZAIDIA, H. ; Djamaia, A.,*, China, K.J. ; Mathia, T; **Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing**, Laboratoire LMS (UMR-6610-CNRS), Universite´ de Poitiers, SP2MI, Te´le´port 2, Boulevard Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil cedex, France, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systeme`s (UMR-5513-CNRS), Ecole Centrale de Lyon, 36, Av. Guy de Collongue, 69134 Ecully, France - Available online 10 August 2005
- [41] TOONDER, J. Den; Malzbender, J.; With, G. de; Balkenende, R. *Mat. Res.* 17 (2002) 224.
- [42] MALZBENDER, J.; G. de With, *Surface and Coating Technology* 135 (2000) 60.
- [43] MICHEL, M.D.; Muhlen, L.V.; Achete, C.A.; Lepienski, C.M. **Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition**. *Thin Solid Films* v. 496 (2006) p. 481 – 488.
- [44] BALZERS. <http://www.Balzes.com/coatingservices/br/2007> acessado em 13/06/2007
- [45] METIN, E.; Inal, O.T.; Mater, *J.Sci.* 22 (1987) 2783.
- [46] YANG, Gao; Xue-Ping Guo; Ronghua Wei. **Rapid nitriding of pure iron by thermal plasma jet irradiation**. *Surface and Coatings Technology*, 2006.
- [47] KURNY, A.S.W.; Mallya, R.M.; Rao, M.M.; Less, *J.Common Met.* 144 (1988) 201.
- [48] MISHARA, S.C.; Nayak, B.B.; Mohanty, B.C. **Surface and Coatings Technology**. V. 24, p. 145, 2001.
- [49] WHITE, D. G. **The Challenges of Growth**: State-of-the P/M Industry: north Ame´rica. *The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 8, p. 9-11, 1998.
- [50] MYUNG, Hyun S.; Yong, S. Park; Jung, Min, J.; Hong, B.; Jeon, G. **Han Synthesis and mechanical properties of amorphous carbon films by closed-field unbalanced magnetron sputtering**; *Materials Letter*
- [51] MATTOX, Donald V. **Physical Vapor Deposition (PVD) Process**; Society of Vacuum Coaters.
- [52] WRIEDT, H.; Gokeen, N.A.; Nafziger, R.H.; Okamoto, H. (Ed.), *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp. 222.242.
- [53] HOY, R., KAMMINGA, J. D., JANSSEN, G. C. A. M. **Scratch resistance of CrN coatings on nitrided steel**. In *Surface & Coatings Technology*, 2004
- [54] MEZLINI, S., et al. **Abrasions of aluminium alloy: effect of subsurface hardness and scratch interaction simulation**. *Wear* 257. 2004. 892 – 900
- [55] SOUSA, F. G. P. et al. **Avaliao de Incerteza de Medidao da Dureza ao Risco e da Energia de Remoo Especı´fica de um Esclermetro Retilı´neo**. Programa de Ps-graduao em Cincia e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianpolis. 2004. 20 f.

- [56] AGUILA, Jaime F. V. **Avaliação de Revestimentos Resistentes à Corrosão e Desgaste, Aplicados por Aspersão Térmica ao Arco – Um Estudo para Proteção de Ponteiros de “Risers”**. Tese de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005. 92 p.
- [57] KAMMINGA, J. D., ALKEMAND, P. F. A., JANSSEN, G. C. A. M. **Scratch test analysis of coated and uncoated nitrided steel**. In Surface and Coatings Technology 177 – 178, 2004, p 284 – 288.
- [58] GLOZMAN, O., et al., **Study of the wear behavior and adhesion of diamond films deposited on steel substrates by use of a Cr-N interlayer**. In Diamond and Related Materials 8, 1999, p 859 –864.
- [59] ESSEN, P. van, et al. **Scratch resistance and wear of CrN_x coatings**. Surface & Coatings Technology, September 2004.
- [60] RABINOWICZ et al., **Friction and Wear of Materials**. New York: Wiley, 1965
- [61] STALLARD, J., POULART, S., TEER, D. G. **The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester**. In Tribology International. 2005.p 1 – 8.
- [62] PODGORNIK (b), Bojan, VIZINTIN, Joze **Sliding and pitting wear resistance of plasma and pulse plasma nitrided steel**. Surface Engineering, Volume 17, No 4, 2001, p. 300 – 304.
- [63] STALLARD, J., POULART, S., TEER, D. G. The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester. In Tribology International. 2005.p 1 – 8.
- [64] QI, X. et al. Two-body abrasive wear of nano- and microcrystalline TiC–Ni-based thermal spray coatings. In Surface & Coatings Technology 200, 2006, p.5037–5047

ANEXO 1



Figura 1 - Microscópio óptico



Figura 2 - Microscópio por Varredura Eletrônica MVE



Figura 3 Spectrofotometro



Figura 4 Analisador simultâneo de carbono enxofre



Figura 5 Microdurômetro



Figura 6 Scratch Test

