



Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)
CAMPUS SOROCABA

Dissertação de Mestrado

**Estudo da Resistência ao Desgaste e Corrosão do Aço AISI 4340
com tratamento a plasma de nitrocementação, revestimento DLC e
multicamada (nitrocementação + DLC)**

Aluno: Lucas de Almeida Pires de Campos.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Sorocaba, Março de 2020

LUCAS DE ALMEIDA PIRES DE CAMPOS

Estudo da Resistência ao Desgaste e Corrosão do Aço AISI 4340 com tratamento a plasma de nitrocementação, revestimento DLC e multicamada (nitrocementação + DLC)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) Campus Sorocaba, para obtenção do título de Mestre na área de Ciências dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino.

Sorocaba 2020

de Almeida Pires de Campos, Lucas

Estudo da Resistência ao Desgaste e a Corrosão do Aço AISI 4340 com Tratamento a Plasma de Nitrocementação, Revestimento DLC e Multicamada (Nitrocementação + DLC) / Lucas de Almeida Pires de Campos. -- 2020.
122 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Luciana Sgarbi Rossino

Banca examinadora: Jonathan Gazzola, Rômulo Ribeiro Magalhães de Souza

Bibliografia

1. DC-PECVD. 2. Desgaste Microabrasivo. 3. Potencial de Corrosão.. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

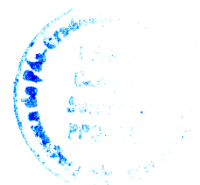
Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas de Almeida Pires de Campos, realizada em 02/03/2020:

Prof. Dra. Luciana Sgarbi Rossino
Fatec-SO

Prof. Dr. Jonathan Gazzola
UFSCar

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Souza
UFPI



Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Rômulo Ribeiro Magalhães de Souza e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, por sempre me apoiarem em minhas escolhas e acreditando que eu seria capaz de concluir meus objetivos.

A eles todos os créditos.

AGRADECIMENTOS

A realização do trabalho apresentado só foi possível devido ao apoio e colaboração de um conjunto de pessoas que muito fizeram por mim ao longo desta etapa.

Em primeiro lugar, aos meus pais e irmãs por todo o apoio, incentivo, carinho e motivação, pois foram imprescindíveis para a concretização de todas as etapas ao longo da minha vida.

A Profa. Doutora Luciana Sgarbi Rossino, por me ter aceito como orientando, pelo conhecimento transmitido, por ter estado sempre presente, pelas orientações e sugestões que de muito serviram para a concretização deste projeto.

Ao Prof. Mestre Marcos Dorigão Manfrinato por toda a orientação, discussão sobre o tema e por toda a transmissão de conhecimento que de muito serviu para a percepção sobre o tema.

A todos os colegas do laboratório pela amizade, paciência, boa disposição e bom ambiente que vivi todos os dias.

Ao Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfícies (LabTES) pelo acolhimento durante toda a realização deste trabalho.

A Faculdade de Tecnologia “José Crespo Gonzales” por toda disponibilidade em relação a utilização de equipamentos, imprescindíveis para a concretização deste trabalho.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos os amigos que fiz nesta cidade por todos os momentos passados ao longo destes anos, momentos que marcaram e ficam para sempre. Por fim, aos amigos que, apesar de encontros escassos aos fins de semana, foram importantes para descomprimir.

A todos, Muito Obrigado,

Resumo

Os tratamentos duplex são realizados quando busca-se promover propriedades tribológicas adicionais a um material, como por exemplo, o filme DLC (*diamond-like-carbon*) depositado sobre superfícies nitrocementadas no aço AISI 4340. Os filmes DLC possuem propriedades como alta dureza, inércia química e baixo coeficiente de atrito, porém podem exibir defeitos em sua formação, o que afeta a resistência a corrosão do material. Já os tratamentos de nitrocementação a plasma produzem camadas com espessura controlada e com alta resistência a corrosão, porém de menor dureza que os filmes DLC. O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades em desgaste e corrosão do aço AISI 4340 após os tratamentos de nitrocementação a plasma, deposição de filme DLC, e tratamento duplex (nitrocementação + filme DLC). Os tratamentos de nitrocementação a plasma foram realizados com atmosfera de 80% de N_2 + 17% de H_2 + 3% de CH_4 com temperaturas de 400, 450, 500, 525 e 550°C por 5 horas. As deposições dos filmes DLC foram realizadas pelo método DC-PECVD usando atmosfera de 90% de CH_4 + 10% de Ar a temperatura de 200 ° C por 2 horas, com uma intercamada de filme a base de silício para melhorar a adesão do DLC a superfície metálica. O tratamento duplex foi realizado com a melhor temperatura de nitrocementação seguida pela deposição do filme DLC com intercamada de filme a base de silício. Ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e testes de corrosão por polarização cíclica mostraram que todos os tratamentos de superfície apresentaram aumento da resistência ao desgaste e a corrosão quando comparados ao material não tratado, mas o material com tratamento duplex proporcionou menores volume de desgaste e induziu a potenciais de corrosão mais positivos do que os materiais tratados individualmente, mostrando que o tratamento duplex pode incrementar ainda mais as propriedades em desgaste e a corrosão do aço AISI 4340.

Palavras chave: DC-PECVD, nitrocementação a plasma, desgaste microabrasivo, potencial de corrosão.

Abstract

Duplex treatments are performed seeking out to promote additional tribological property for a material, for example, diamond-like carbon (DLC) films deposited on AISI 4340 steel nitrocarburizing surfaces. DLC films have properties such as high hardness, chemical inertness and low coefficient of friction, but may exhibit defects in their formation that affect the corrosion resistance of the material. Plasma nitrocarburizing treatments produce controlled thickness layers with high corrosion resistance. The aim of this work is to study the wear and corrosion properties of AISI 4340 steel after plasma nitrocarburizing, DLC film deposition and duplex treatments (nitrocarburizing + DLC films). The Nitrocarburizing treatments by plasma were performed with 80% N₂ + 17% H₂ + 3% CH₄ at 400, 450, 500, 525 and 550°C for 5 hours. The deposition of DLC film was performed by DC-PECVD method using 90% CH₄ + 10% Ar at 200°C for 2 hours with a silicon interlayer to improve DLC adhesion to the surface metal. The duplex treatment was performed with the best temperature of the nitrocarburizing formed followed by DLC film deposition with silicon interlayer. Micro-abrasive wear tests by fixed ball and corrosion tests by cyclic polarization showed that all material treated presented increase of wear and corrosion resistance when compared untreated material, but the duplex treatment material provided lower wear volume and induced more positive corrosion potential than individually treated materials, showing that the duplex treatment can improve even more the properties in wear and corrosion of the AISI 4340 steel.

Key-words: DC-PECVD, plasma nitrocarburizing, micro-abrasive wear, corrosion potential.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Plasma: Origem e Definição	19
2.1.2. Aplicação do plasma	20
2.2. Tratamentos de superfície a plasma	22
2.3. Nitrocementação a Plasma	23
2.4. DLC – “ <i>Diamond-Like-Carbon</i> ”	29
2.4.1. Intercamada de silício amorfo	36
2.5. Tratamentos de superfície duplex	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Materiais	42
3.1.1 Preparação dos corpos de prova para os tratamentos de superfície	42
3.2. Métodos de tratamento	43
3.2.1. Sistema de tratamento	43
3.2.2. Tratamentos de Nitrocementação a plasma	46
3.2.3. Deposição do filme DLC	47
3.2.4. Tratamentos Duplex	49
3.3. Métodos de Caracterização das amostras	50
3.3.1. Metalografia	50
3.3.2. Perfil de dureza	50
3.3.3. Ensaio de adesão	52
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
3.3.4. Espectroscopia Raman	53
3.3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
3.4. Ensaio de Corrosão	55
3.5. Ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa	56
4. RESULTADOS	59
4.1. Caracterização do material base	59
4.2. Nitrocementação a plasma	64
4.3. Filme DLC	76

4.4. Tratamentos duplex.....	95
4.5. Comparação e discussão dos resultados.....	103
5. CONCLUSÃO.....	109
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	111
7. REFERENCIAS.....	112

Lista de figuras

Figura 2.1. Representação do processo de ablação física (<i>sputtering</i>).....	21
Figura 2.2. Representação do processo de ablação química (<i>etching</i>).....	21
Figura 2.3. Esquema de formação de camadas nitro cementadas.....	24
Figura 2.4. Estrutura do nitreto de fase ϵ - Fe ₂ -3N. Malha hexagonal compacta formada pelos átomos de ferro dos sítios octaédricos suscetíveis de serem ocupados pelos átomos de carbono ou nitrogênio.....	25
Figura 2.5. Estrutura do nitreto fase γ' – Fe ₄ N, com presença de um átomo de nitrogênio no centro do cubo.....	26
Figura 2.6. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N-C a 570-580°C.....	27
Figura 2.7. Imagem metalográfica de amostra de ferro puro nitro cementado em atmosfera de 87% N ₂ + 8% H ₂ + 5% CO ₂ a temperatura de 570°C, indicando a formação das fases ϵ (Fe ₂ -3N) e γ' (Fe ₄ N) na camada composta.....	28
Figura 2.8. Difratomia de Raio-X de amostras de ferro puro nitro cementadas com diferentes teores de metano (A) e diferentes temperaturas (B).....	29
Figura 2.9. Corte transversal de amostras nitro cementadas a temperatura de 600°C por tempo de 6 horas apresentando defeitos de trincas (A) e poros (B) na camada branca.....	30
Figura 2.10. Diagrama de fase ternário do sistema Carbono-Hidrogênio	31
Figura 2.11. Modelo da estrutura molecular do carbono amorfo hidrogenado.....	33
Figura 2.12. Espectro Raman típico de filmes DLC.....	34
Figura 2.13. Ilustração e imagens microscópicas de processos delaminação do filme DLC a-C:H sobre superfícies metálicas, sendo possível observar trincas (A) e bolhas (B).....	35
Figura 2.14. Superfície do aço AISI 4140 polida (A), com filme DLC sem nenhuma intercamada (B) e com a intercamada de silício (C).....	36
Figura 2.15. Esquema em nível atômico de ligações presentes na interface entre filme ta-C e diferentes tipos de substrato.....	37
Figura 2.16. Ilustração da intercamada de silício amorfo entre o filme de carbono e o substrato ferroso.....	38
Figura 2.17. Esquema ilustrativo do processo de corrosão dos filmes DLC a partir dos defeitos em sua formação.....	40

Figura 2.18. Corte transversal de amostra com tratamento duplex (nitretação + DLC), sendo possível observar o filme DLC, a camada branca e a zona de difusão.....	41
Figura 3.1. Esquema ilustrativo das etapas de realização deste trabalho.....	42
Figura 3.2 Dimensão das amostras de aço AISI 4340 utilizadas para os ensaios de corrosão (A) e ensaios de desgaste (B).....	44
Figura 3.3. Diagrama esquemático do sistema de nitrocementação a plasma.....	46
Figura 3.4. Sistema de tratamento a plasma utilizado neste trabalho.....	46
Figura 3.5. Imagem de como são realizados os perfis de dureza em aços com tratamento de superfície de nitretação.....	52
Figura 3.6. Padrões de indentação definidos pela norma VDI 3198 para caracterizar a adesão de camadas ao substrato.....	53
Figura 3.7. Curva característica após ensaio de polarização cíclica.....	56
Figura 3.8. Ilustração da geometria da calota formada pelo ensaio de microdesgaste....	58
Figura 3.9. Configuração esquemática do dispositivo utilizado para os ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.....	59
Figura 4.1. Microestrutura do aço AISI 4340 após tratamento térmico de tempera e revenimento a 200 °C.....	60
Figura 4.2. Análise da superfície do aço AISI 4340 temperado e revenido sem ataque químico (A) e análise da composição química via EDS em linha das impurezas encontradas sobre a superfície do material (B).....	61
Figura 4.3. Imagem da calota obtida após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa no aço AISI 4340 sem tratamento de superfície sobre condições ambiente.....	62
Figura 4.4. Curva de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície	63
Figura 4.5. Superfície do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície após ensaio de polarização cíclica.....	64
Figura 4.6. Formação de um pite com desprendimento de camada internas.....	64
Figura 4.7. Análise da composição química via EDS em linha de um pite formado em material base após ensaio de corrosão.....	65
Figura 4.8. Corte transversal em amostras de aço AISI 4340 nitrocementadas a 400° C (A), 450°C (B), 500°C (C), 525 °C (D) e 550°C (E).....	66
Figura 4.9. Gráfico de espessura da camada branca X temperatura de nitrocementação.....	67

Figura 4.10. Perfil de dureza do aço AISI 4340 nitrocementado a diferentes temperaturas.....	68
Figura 4.11. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A) e aço AISI 4340 nitrocementados a 400 °C (B), 450 °C (C), 500 °C (D), 525 °C (E), 550 °C (F).....	69
Figura 4.12. Volume de desgaste X Temperatura de nitrocementação X Dureza na camada branca.....	70
Figura 4.13. Curva de polarização cíclica para o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base) e nitrocementados (NC) a 400°C, 450°C, 500°C, 525°C e 550°C.....	72
Figura 4.14. Potencial de corrosão X temperatura de nitrocementação.....	73
Figura 4.15. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica. Material base (A), amostra com tratamento de nitrocementação a 400°C (B), 450°C (C), 500°C (D), 525°C (E) e 550°C (F).....	74
Figura 4.16. Pites formados no material base (A), e nitrocementados a 400°C (B), 450°C (C), 500°C (D), 525°C (E) e 550°C (F).....	75
Figura 4.17. Imagens de amostras de aço AISI 4340 polida (A), com deposição de filme de silício amorfo (B), e com deposição de filme DLC (C).....	76
Figura 4.18. Espectro FTIR obtido para o filme de silício amorfo utilizado como intercamada.....	77
Figura 4.19. Espectro Raman de filme DLC depositado sobre a superfície do aço AISI 4340 com intercamada de silício)	78
Figura 4.20. Seção de corte transversal de aço AISI 4340 com deposição de filme DLC e filme de silício como intercamada (A) e Composição química da seção de corte transversal do aço AISI 4340 com deposição de filme DLC e filme de silício como intercamada.....	80
Figura 4.21. MEV da topografia do aço AISI 4340 revestido com filme DLC, apresentando muitos defeitos (pontos brancos) na formação do filme	81
Figura 4.22. Detalhes na formação de um defeito do filme DLC depositado sobre a superfície do aço AISI 4340 com intercamada de silício	82
Figura 4.23. Composição química da superfície do filme DLC (região 1) com a presença um defeito de crescimento do filme (região 2)	83
Figura 4.24. Superfície do aço AISI 4340 revestida com filme de silício amorfo (região 1) com a presença de um defeito em sua formação (região 2)	84

Figura 4.25. Composição química da superfície do filme de silício (região 1) com a presença de um defeito na formação do filme (região 2)	85
Figura 4.26. Gráfico da porcentagem em peso da quantidade de silício na região do filme de silício (região 1) e na região do defeito (região 2)	86
Figura 4.27. Indentação Rockwell C sobre a superfície do aço AISI 4340 revestida com filme DLC e intercamada de filme de silício (A) e quantificação da área delaminada por software ImageJ (B).....	87
Figura 4.28. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), com deposição de filme de silício (B) e com deposição de filme DLC (C)	88
Figura 4.29. Gráfico do volume de desgaste do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (M.B.), com intercamada de filme silício e revestido com filme DLC	89
Figura 4.30. Curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (Material base), de material revestido com filme de silício (Intercamada Si) e material revestido com filme DLC	90
Figura 4.31. Potencial de corrosão X revestimento sobre a superfície do aço AISI 4340.....	91
Figura 4.32. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica. Material base (A), amostra com filme de silício (B) e amostra com filme DLC (C).....	92
Figura 4.33. Imagem dos pites formados no aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), com revestimento de filme de silício (B) e com filme DLC (C)	93
Figura 4.34. Situação esquemática ocorrida na amostra com deposição de DLC submetida ao ambiente de corrosão	94
Figura 4.35. Seção de corte transversal do aço AISI 4340 com tratamento duplex.....	95
Figura 4.36. MEV da topografia do aço AISI 4340 após tratamento duplex, apresentando alguns defeitos (pontos brancos) na formação do filme DLC.....	96
Figura 4.37. Detalhes da formação de um defeito no filme DLC depositado sobre a superfície nitrocementada a 450°C com intercamada de silício	97
Figura 4.38. Composição química da superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex (região 1) com a presença um defeito no filme DLC (região 2)	98

Figura 4.39. Indentação Rockwell C sobre a superfície do aço AISI 4340 após tratamento duplex (Nitrocementação + DLC com intercamada de silício) (A) e quantificação da área delaminada por software ImageJ (B).....	99
Figura 4.40. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa de material base (A) e material com tratamento duplex (B) sobre condições ambientais	100
Figura 4.41. Curva de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), e no material com tratamento de superfície duplex	101
Figura 4.42. Superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex após ensaio de polarização cíclica.....	102
Figura 4.43. Calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), nitrocementado a 450°C (B), com filme DLC (C) e com tratamento duplex (D)	104
Figura 4.44. Comparação do volume de desgaste dos materiais após seus respectivos tratamentos.....	105
Figura 4.45. Comparação das curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), nitrocementado a 450°C, com filme DLC e com tratamento Duplex (NC. 450°C + DLC)	106
Figura 4.46. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica. Material base (A), nitrocementação a 450°C (B), filme DLC (C) e tratamento duplex (D)	108

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Características do Plasma LTE e N-LTE.....	20
Tabela 2.2. Classificação dos diferentes filmes DLC.....	31
Tabela 3.1. Composição química do aço AISI 4340 conforme norma ASTM A29	42
Tabela 3.2. Parâmetros utilizados nos tratamentos de nitrocementação a plasma.....	46
Tabela 3.3. Parâmetros utilizados para a deposição do filme de silício como interface no aço AISI 4340	48
Tabela 3.4. Parâmetros utilizados para deposição dos filmes DLC.....	48
Tabela 3.5. Parâmetros utilizados no tratamento duplex.....	49
Tabela 4.1. Composição química do aço AISI 4340.....	59
Tabela 4.2. Valores de microdureza e espessura das camadas após os tratamentos de nitrocementação a plasma com diferentes temperaturas de tratamento.....	68
Tabela 4.3. Potenciais de Corrosão do aço AISI 4340 após tratamento de nitrocementação a plasma com diferentes temperaturas	72
Tabela 4.4. Valores do deslocamento Raman, intensidade das bandas D e G, e porcentagem atômica de hidrogênio nos filmes DLC	79
Tabela 4.5. Potenciais de corrosão do aço AISI 4340 revestido com filme de silício e filme DLC.....	91
Tabela 4.6. Comparação do ensaio de adesão sobre a superfície do aço AISI 4340 com filme DLC e após tratamento duplex.....	103

1. INTRODUÇÃO

O constante progresso na ciência em busca de materiais com melhores propriedades tribológicas está guiando os pesquisadores a realização de estudos em relação a tratamentos de superfícies nos mais variados tipos de aços, criando oportunidade para que novas tecnologias sejam criadas. E com a adoção do conceito de redução de custos e a busca por processos de caráter não poluente pelas indústrias manufatureiras, houve a necessidade de crescimento e desenvolvimento de novas tecnologias, permitindo que os processos se tornem mais eficientes e de melhoria contínua (OLIVEIRA, 2005).

Os aços utilizados em sistemas mecânicos necessitam de elevada dureza superficial para que maiores ciclos de trabalho sejam atingidos antes que a peça necessite de reparos ou até mesmo ser substituída. Logo, a aplicação de tratamentos térmicos e de superfície vem sendo uma estratégia para que baixas taxas de desgaste com baixos coeficiente de atrito sejam atingidas.

Como exemplo, cita-se o aço AISI 4340, muito utilizado na fabricação de diferentes componentes mecânicos. Esse material foi desenvolvido a partir da necessidade de materiais que requerem elevadas propriedades mecânicas, tais como, alta dureza e resistência a fadiga, podendo ser utilizado em estruturas de grande porte, como fabricação de guindastes, máquinas agrícolas e máquinas pesadas, além de diversos outros fins estruturais (BARROS, 2015).

Devido suas aplicações, este material necessita de alta resistência ao desgaste e, em alguns casos, uma boa resistência a corrosão. Pode ser fornecido em seu estado recozido, normalizado, ou em seu estado beneficiado (temperado e revenido), atingindo dureza de aproximadamente 55 HRC, ou então ser submetido a tratamentos de superfície quando maior resistência ao desgaste é exigida.

Dentre esses tratamentos de superfície, podemos destacar os filmes finos de carbono amorfo tipo diamante (filme DLC – *Diamond like carbon*) sobre a superfície dos aços, sendo uma das técnicas mais promissoras para aumento da resistência ao desgaste e dureza superficial nos aços (OLIVEIRA, 2005).

Esses filmes podem oferecer uma variedade de propriedades físicas, mecânicas, biomédicas e tribológicas excepcionais aos metais, pois devido a forma de hibridização sp^2 e sp^3 apresentada pelo carbono, estes filmes possuem propriedades intermediárias entre o diamante e o grafite, o que resulta em diferentes tipos de filmes, dependendo do grau de hibridização (ERDEMIR, A. DONNET, 2006). Porém devido a presença de tensões intrínsecas e diferença no coeficiente de dilatação térmica em comparação aos aços, esses filmes podem apresentar

problemas de adesão e conseqüentemente delaminação do filme. Dessa forma, intercadas como de nitreto de cromo (CrN) ou filmes a base de silício podem proporcionar maior adesão do filme DLC ao substrato metálico.

A deposição de filmes DLC tem gerado grande interesse para aplicações industriais, uma vez que determinadas aplicações necessitem que os metais tenham boas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e tribológicas, as quais podem ser adquiridas com a deposição deste filme. Assim, suas atuais aplicações são em discos rígidos magnéticos, lâminas, implantes, próteses médicas, componentes aeronáuticos, entre outros (GRILL, 1999). Porém, esses filmes apresentam defeitos em sua formação, o que pode prejudicar a resistência a corrosão do material tratado (ILIC, et. al., 2019). Uma alternativa para esta questão é a realização de tratamentos duplex nos materiais que necessitam de alta resistência ao desgaste, aliados a boas propriedades anticorrosivas.

Um tratamento superficial que vem se mostrando eficiente contra corrosão é o tratamento termoquímico de nitretação a plasma. Esse tratamento consiste na introdução superficial do nitrogênio na superfície metálica, por meio da difusão desse elemento, formando uma camada dura de nitretos ($\epsilon - Fe_{2-3}N$ e $\gamma - Fe_4N$). A realização deste tratamento possui como principais características a obtenção de elevada dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste, aumento da resistência a fadiga e melhora na resistência a corrosão em relação ao material sem tratamento de superfície, sem que haja modificações no volume da peça (MEI, 2010).

Um tratamento de superfície similar a nitretação a plasma é o tratamento de nitrocementação a plasma, que consiste em submeter o substrato metálico em um ambiente de plasma com atmosfera contendo os elementos nitrogênio e carbono, os quais são difundidos para o interior da amostra formando uma camada de nitretos e carbonitretos de fase $Fe_{2-3}(N,C)$ e $Fe_4(N,C)$ (SILVA, 2003). Porém, na literatura não se tem muita informação sobre esse tratamento e seu efeito nas propriedades em desgaste e corrosão dos aços.

Dessa forma, por meio da realização de tratamentos de nitrocementação a plasma, deposição de filmes DLC com intercada de silício, e tratamentos duplex (nitrocementação + filme DLC) em aço AISI 4340, busca-se a obtenção de uma camada superficial nitrocementada e revestida com filme de carbono tipo diamante (DLC), a qual pode proporcionar maiores durezas na superfície tratada, com alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, além de maiores resistências a corrosão.

O objetivo principal no desenvolvimento deste trabalho é o estudo e comparação da resistência ao desgaste e resistência a corrosão do aço AISI 4340, submetido a tratamento térmico

de tempera e revenimento e, em seguida, realizados tratamentos de nitrocementação a plasma, deposição de filmes DLC com intercamada de silício amorfo, e tratamentos duplex (nitrocementação + deposição de filme DLC com intercamada de silício). Para o estudo da resistência ao desgaste foram realizados ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e para estudo da resistência a corrosão realizou-se ensaios de potenciodinâmica cíclica em solução de cloreto de sódio (NaCl) com $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Os testes foram realizados em amostras de aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), com tratamento de nitrocementação a plasma em diferentes temperaturas, com deposição de filmes DLC e intercamadas com filme de silício, e superfícies com tratamento duplex (superfície nitrocementadas + filme DLC com intercamada de filme de silício).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma: Origem e Definição

O termo “plasma” é referido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” e se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas, dessa forma, podendo ser chamado de um gás ionizado (ALVES, 2001).

Os vários tipos de plasma podem ser classificados de acordo com sua pressão, temperatura e densidade de partículas carregadas, porém para que exista a formação de qualquer tipo de plasma, é necessário que haja uma descarga ou um fluxo de corrente elétrica através de um meio gasoso (MANFRINATO, 2006). Dessa forma, o plasma pode ser dividido em:

a) Plasma totalmente ionizado sendo chamado de plasma quente, plasma de alta temperatura ou LTE (Equilíbrio Termodinâmico), no qual as colisões inelásticas entre os elétrons e as partículas criam espécies ativas no plasma e as colisões elásticas aquecem as partículas, sendo utilizado em processos industriais como soldagem, corte e destruição de resíduos devido sua alta temperatura (LOVASCIO, 2010).

b) Plasma com baixo grau de ionização que é chamado de plasma frio, descarga luminescente ou N-LTE (Não Equilíbrio Termodinâmico) [...] onde a produção de espécies excitadas, radicais livres e íons resultam das eficazes colisões inelásticas com elevadas energias. Devido a este fato, esta técnica torna-se conveniente para modificação da propriedade da superfície de um material sem alteração do seu volume (WEIKART, et. al., 1999; BENISHCH, et. al., 1998).

A tabela 2.1 demonstra as características do plasma LTE e do plasma N-LTE, onde T_e representa a temperatura eletrônica e T_h corresponde a temperatura do gás. É possível observar que no plasma LTE a temperatura eletrônica (T_e) e a temperatura do gás (T_h) são muito próximas, e possuem alta densidade eletrônica. Já no plasma N-LTE a temperatura T_e é maior do que T_h , e possuem baixa densidade eletrônica.

Tabela 2.1 Características do Plasma LTE e N-LTE.

	Plasma LTE	Plasma N-LTE
Nome usual	Plasma quente	Plasma frio
Propriedades	$T_e \approx T_h$ Alta densidade eletrônica $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$	$T_e \gg \gg T_h$ Baixa densidade eletrônica $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$

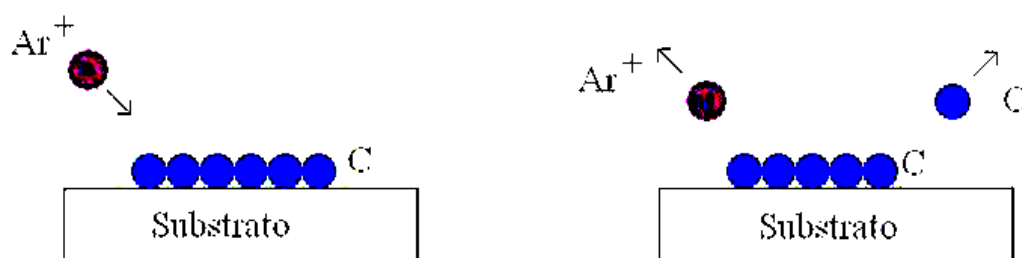
Fonte: adaptado (NASCIMENTO NETO, 2013).

2.1.1 Aplicação do plasma

Atualmente, muito vem sendo estudado e desenvolvido sobre a tecnologia do plasma, a qual tem ganhado espaço em várias áreas e campos de aplicação, tanto em atividades acadêmicas como a aplicação em processos produtivos. Algumas dessas atividades se encontram nas indústrias têxteis, biomédicas e áreas de engenharias, todas com suas finalidades distintas. Outra aplicação para esta tecnologia, está na área de ciências dos materiais, área que vem sendo considerada como nova para aplicação da tecnologia do plasma, e podem ser realizados tratamentos a plasma como ablação física e química, tratamentos termoquímicos de superfície, e deposição de filmes finos (CRUZ, 2017).

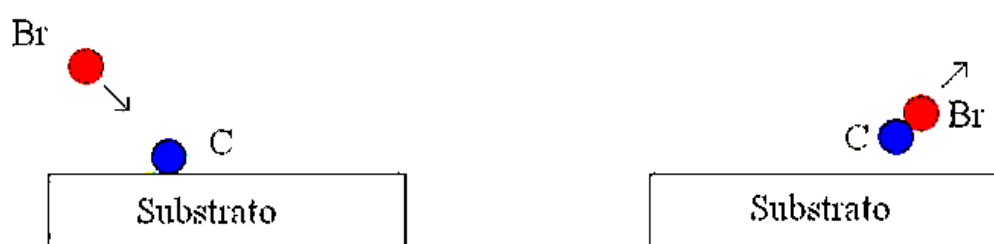
A técnica de ablação a plasma é caracterizada pelo processo de remoção de espécies da superfície da amostra quando submetida ao plasma. Ocorre por meio da descarga luminescente a partir de gases inertes ou reativos e pode ser realizada por meio de processos físicos como *sputtering*, ou processos químicos, como *etching*. No processo físico, ou *sputtering*, a remoção de espécies da superfície da amostra ocorre devido a impactos de espécies contidas no plasma (geralmente átomos de argônio) contra os átomos da superfície do substrato, que então são ejetados para a atmosfera do plasma. Já o processo químico denominado *etching*, a superfície do substrato reage quimicamente com as espécies contidas no plasma (geralmente oxigênio, cloro, flúor e bromo), formando compostos voláteis que são transferidos para a atmosfera do plasma. As figuras 2.1 e 2.2 demonstram a representação dos processos de ablação física e química, respectivamente.

Figura 2.1. Representação do processo de ablação física (*sputtering*).



Fonte: CAMARGO, 2017.

Figura 2.2. Representação do processo de ablação química (*etching*).



Fonte: CAMARGO, 2017.

Devido ao fato de estarem sobre atmosfera de plasma, em ambos os processos, os átomos retirados do substrato podem interagir novamente, sofrer colisões com elétrons ou serem retirados do processo pelo sistema de vácuo. Ambos processos podem ser considerados como uma limpeza da superfície (CAMARGO, 2017).

Outra área importante para aplicação do plasma são os tratamentos termoquímicos de superfície a plasma, os quais consistem em modificar a composição química superficial dos metais por meio da difusão de outros elementos (átomos), formando uma fina camada na superfície do material, a qual proporciona uma melhora significativa das propriedades mecânicas do material como aumento da dureza, aumento da resistência a fadiga e resistência ao desgaste além de melhorar a resistência a corrosão do material tratado (CRUZ, 2017).

Como exemplo de tratamento termoquímico a plasma, cita-se o tratamento de nitretação, que vem se mostrando promissor na aplicação de plasma na área de materiais, pois é um método que, em comparação com os métodos tradicionais (nitretação em meio líquido e gasoso), possui diversas vantagens como a necessidade de menores tempos de tratamento (cerca de 95% menos tempo), obtenção de camadas mais homogêneas, além de ser um método ambientalmente limpo, devido utilizar gases que não prejudicam o meio ambiente (ALVES, 2001).

Outra área importante na aplicação de plasma em ciências dos materiais são as deposições de filmes finos assistida por plasma, os quais se baseiam na deposição de filmes com

espessuras muito pequenas (na ordem de nanômetro) sobre a superfície do substrato, as quais podem ou não modificar e/ou interagir quimicamente com o substrato. As principais técnicas de deposição por plasma são: deposição de vapor físico assistido por plasma – do inglês *Physical Vapor Deposition* (PVD), e deposição de vapor químico – do inglês *chemical vapor deposition* (CVD) (ROBERTSON, 2002).

2.2. Tratamentos de superfície a plasma

Tratamento de superfície é o nome dado a tecnologia de preparação da superfície por meio de tratamentos termoquímicos ou deposição de filmes finos/revestimentos, tendo como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas, a nível de cumprir seu dever com maior eficiência das peças tratadas nas atividades que serão exigidas durante seu processo de trabalho (MEI, 2010).

Os tratamentos termoquímicos são classificados como método de conversão, os quais promovem modificação físico-química da superfície tratada por meio da difusão de outro elemento em sua estrutura cristalina, promovendo a mudança de microestrutura do material (ALVES, 2001).

Esses tratamentos podem ser realizados em meio líquido, sólido, gasoso, plasma, lasers, feixes de íons e elétrons para a realização dos tratamentos (MEI, 2010). Porém os métodos convencionais (sólido, líquido e gasoso) podem gerar resíduos tóxicos, fazendo com que estes métodos sejam nocivos à saúde. Dessa forma, o método a plasma se torna o mais recomendado dentre os citados, pois não utilizam gases tóxicos, sendo vistos como ambientalmente corretos (ALVES, 2001).

Os tratamentos de superfície termoquímicos combinam a ação da temperatura com a ação química, e quando aplicados em substratos metálicos, resultam na formação de camadas superficiais de compostos, as quais tem por finalidade, melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas das superfícies, como dureza, resistência ao desgaste, corrosão e fadiga (FERNANDES, 2012)

Os elementos mais utilizados nesses tratamentos são o carbono, nitrogênio, oxigênio e boro, e quando difundidos para o interior do substrato, são os responsáveis pela mudança da microestrutura e propriedades dos materiais tratados. A utilização de uma atmosfera contendo esses elementos resulta na absorção desses elementos para a superfície do material, a qual envolve, basicamente, três etapas: transferência de moléculas para a superfície via adsorção

física, dissociação e quimissorção destas moléculas superficialmente, com a penetração de átomos na superfície e a difusão de átomos para o interior do substrato (FERNANDES, 2012).

Os tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação, carbonitretação e nitrocementação utilizam elementos como nitrogênio e/ou carbono na difusão. Após difundidos, os átomos de carbono e nitrogênio ocupam sítios intersticiais dentro da estrutura cristalina do substrato, fazendo com que uma solução sólida (mistura em estado sólido de dois ou mais componentes que constituem uma fase única) ou fases cerâmicas seja formada superficialmente. Essas soluções oferecem um grande potencial de aplicação, sendo objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa (FERNANDES, 2012).

2.3. Nitrocementação a plasma

O tratamento de nitrocementação a plasma é classificado como um processo termoquímico, sendo uma variante do método de nitretação a plasma. Este tratamento baseia-se na introdução de nitrogênio e carbono na superfície do substrato metálico pelo processo de difusão, formando assim camadas nitrocementadas com propriedades mecânicas diferentes do material base, as quais podem oferecer maior resistência ao desgaste, maior resistência a fadiga e maior resistência a corrosão ao material tratado (BORBA, 1998).

Há muitos conflitos na explicação do mecanismo de absorção dos elementos nitrogênio e carbono para a superfície metálica, porém um dos modelos aceitos foi o modelo proposto por Kobel em 1965, o qual considera que os íons de nitrogênio (N^*) podem se ligar com átomos de ferro pulverizados em uma região muito ativa do plasma de nitrogênio, assim formando nitretos de ferro (FeN) condensados sobre a superfície, os quais são instáveis a temperaturas entre $400^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$ e decompõe-se em nitretos mais estáveis (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N). Dessa forma, o nitrogênio resultante de cada fase do processo de decomposição dos nitretos de ferro é liberado e se difunde para a matriz do material metálico, formando a camada de difusão. Se a atmosfera de tratamento também conter uma porcentagem de carbono, é previsto o mesmo comportamento de difusão para o material, formando assim nitretos e carbonitretos na superfície metálica (LI e MANORY, 1995).

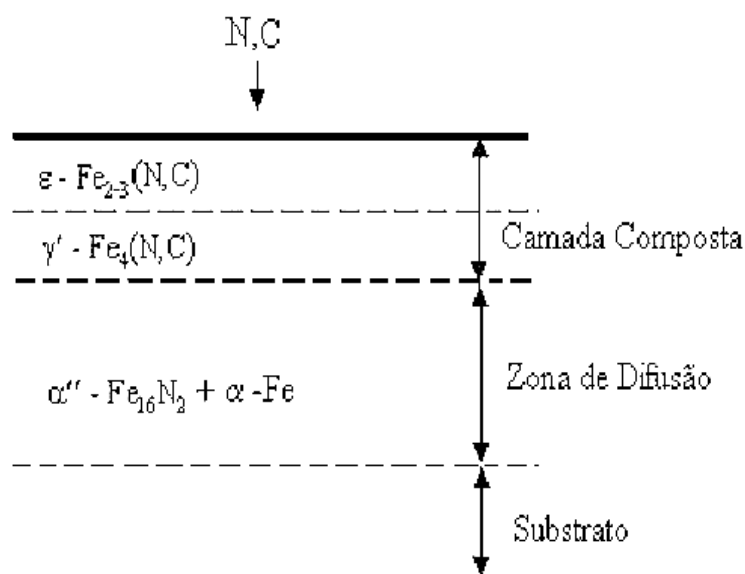
Assim, para que seja possível realizar o tratamento de nitrocementação, o material metálico deve ser exposto a uma atmosfera de plasma contendo uma mistura gasosa de nitrogênio, hidrogênio e uma pequena quantidade de carbono (CH_4 , C_3H_8 , CO ou CO_2), o qual tem efeito importante na microestrutura e no crescimento da camada composta. O carbono e o

nitrogênio que se difunde para o interior da superfície metálica promove a formação de uma fina camada de compostos (nitretos e carbonitretos), a qual promove maior resistência ao desgaste e a corrosão do material tratado, aumentando assim a vida útil de componentes mecânicos (BELL, 2000).

Encontra-se o metano (CH_4) como um dos gases mais utilizados para o tratamento de nitrocementação, o qual pode ser dissociado por impacto eletrônico, formando radicais hidrocarbonetos ativos do tipo CH_x (SILVA, 2003). Assim, a fragmentação do metano pode gerar espécies C, CH, CH_2 e CH_3 , em que a adição dessas espécies em diferentes proporções apresentam mudanças significativas na microestrutura e na formação das camadas compostas e de difusão do material tratado (SILVA, 2003).

Após a difusão do nitrogênio e do carbono para o interior do substrato, uma camada composta (também conhecida como camada branca), é formada na superfície dos aços, sendo possível visualiza-la após análises metalográficas. Também ocorre a formação de outra camada, abaixo da camada composta, conhecida como camada de difusão, sendo formada por átomos de nitrogênio e carbono no interstício da estrutura cristalina do ferro, atribuindo propriedades diferentes ao material. A figura 2.3 apresenta o esquema da formação destas camadas.

Figura 2.3. Esquema de formação de camadas nitrocementadas.



Fonte: SILVA, 2003.

A camada composta pode ser formada por duas principais fases, sendo elas as fases Épsilon – ϵ ($\text{Fe}_{2-3}\text{N,C}$) e a fase Gama linha γ' ($\text{Fe}_4\text{N,C}$) (BELL, 2000). A fase ϵ é composta de ferro na estrutura hexagonal compacta (HC) e é deformada pela presença dos átomos de

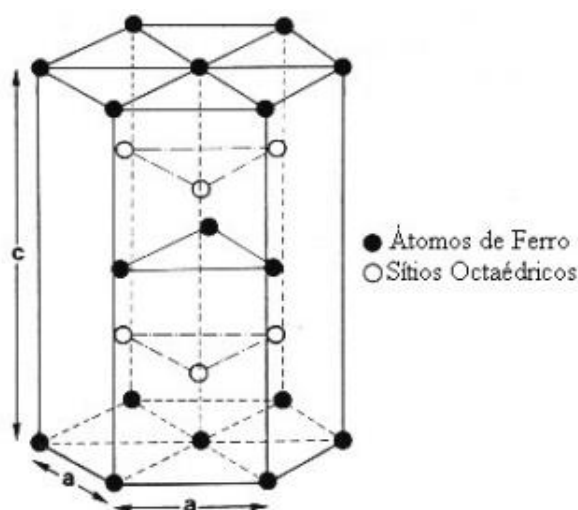
nitrogênio/carbono nas posições intersticiais, a qual contém seis sítios octaédricos por malha hexagonal, onde é possível os elementos nitrogênio/carbono se alojarem (SILVA, 2003).

A Fase ϵ pode ser do tipo $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ou $\text{Fe}_3(\text{N,C})$, onde:

[...] no arranjo da fase $\text{Fe}_3(\text{N,C})$ um terço dos interstícios em cada camada são preenchidos de tal maneira que os seis interstícios mais próximos do átomo de nitrogênio ou de carbono é a sua própria camada plana, e os interstícios diretamente acima e abaixo em plano adjacente permanecem desocupados, conferindo uma sequência de camadas de átomos do tipo ABAB (SILVA, 2003, pg. 211).

O arranjo $\text{Fe}_2(\text{N,C})$, é formado por átomos de nitrogênio adicionais, os quais são formadas de camadas alternadas $\text{AB}' \text{AB}'$. A mudança da fase $\text{Fe}_3(\text{N,C})$ para a fase $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ocorre quando o sistema atinge uma concentração suficiente de nitrogênio para obter a estrutura $\text{Fe}_2(\text{N,C})$. Para se produzir camadas com fase ϵ predominante, é necessário que se utilize uma mistura gasosa com teor de 80 a 90% de nitrogênio. A figura 2.4 apresenta a imagem da estrutura da fase ϵ (SILVA, 2003).

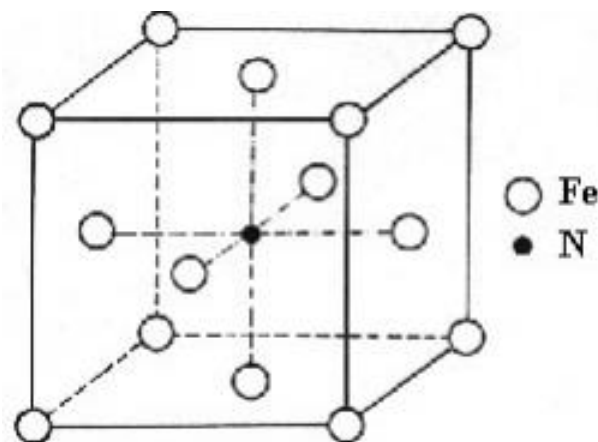
Figura 2.4. Estrutura do nitreto de fase ϵ - Fe_{2-3}N . Malha hexagonal compacta formada pelos átomos de ferro dos sítios octaédricos suscetíveis de serem ocupados pelos átomos de carbono ou nitrogênio.



Fonte: SILVA,2003.

Já a fase γ' (Fe_4N) possui um arranjo cristalino do tipo cúbico de face centrada (CFC) com átomos de ferro na posição $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, e com presença de átomos de nitrogênio nos sítios octaédricos em posições $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. A figura 2.5 apresenta o arranjo cristalino da fase γ' .

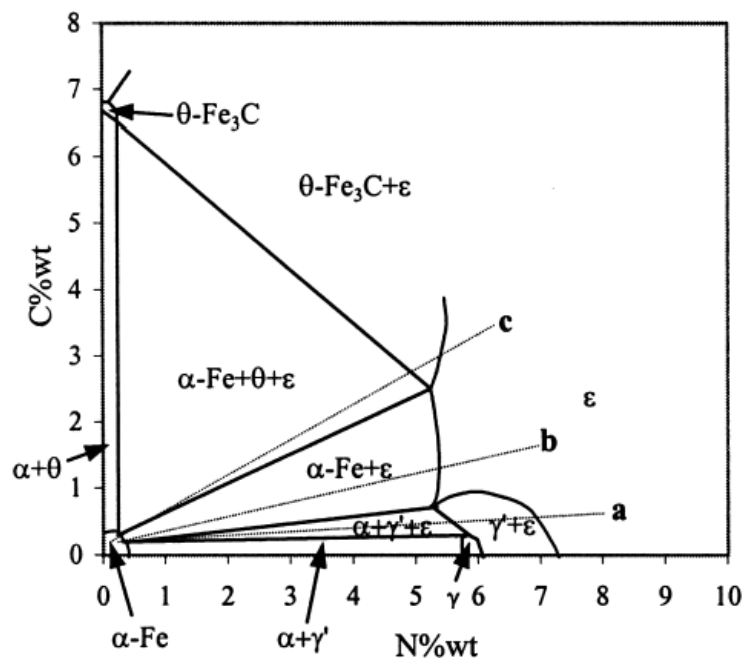
Figura 2.5. Estrutura do nitreto fase γ' – Fe_4N , com presença de um átomo de nitrogênio no centro do cubo.



Fonte: SILVA, 2003.

Uma camada composta (camada branca) monofásica formada apenas da fase ϵ (Fe_{2-3}N) apresenta ótima resistência a corrosão, maior resistência ao deslizamento e maior dureza, porém menor ductilidade. Já uma camada composta da fase γ' apresenta maior ductilidade e coeficiente de atrito inferior a camada ϵ (ALVES, 2001). De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases Fe-N-C, essas fases podem ser predominantemente formadas de acordo com a variação no teor de carbono na mistura gasosa. A figura 2.6 apresenta o diagrama de equilíbrio de fase ternário Fe-N-C realizado a temperatura de 570-580°C.

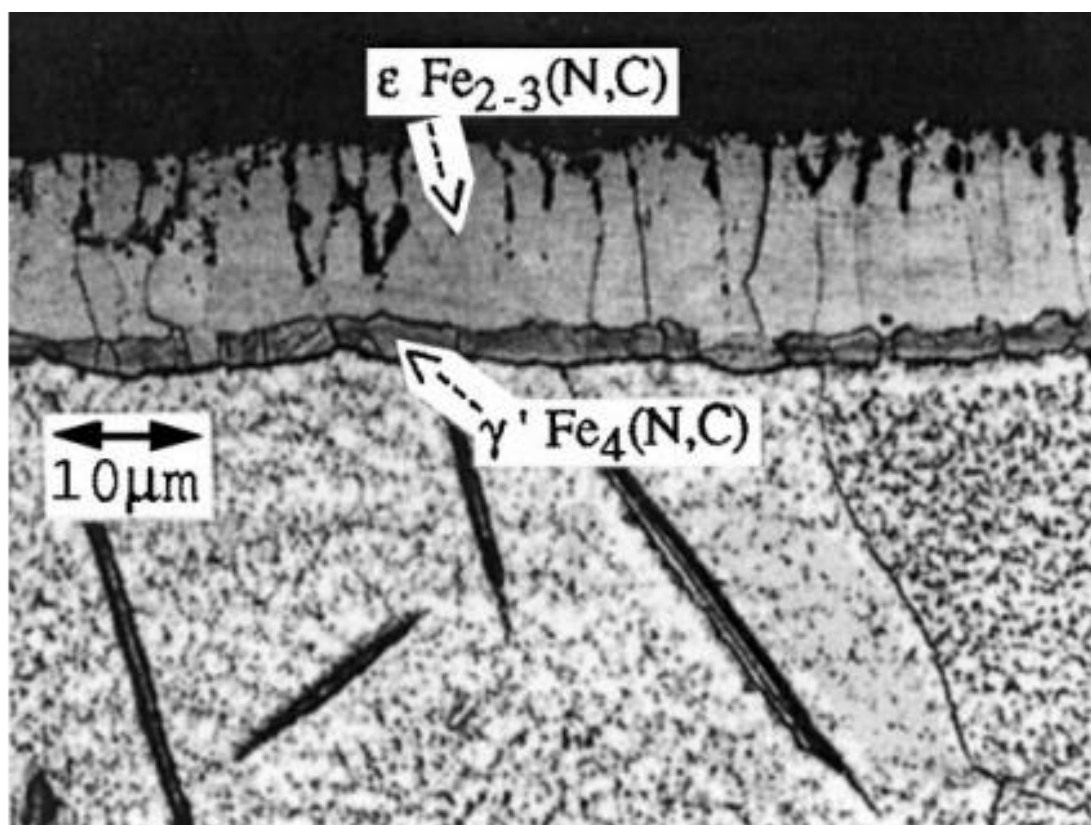
Figura 2.6. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N-C a 570-580°C.



Fonte: BELL, 2000.

O diagrama Fe-N-C é caracterizado pela presença das fases α , γ' , ϵ e cementita, as quais possuem estruturas cristalinas do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e ortorrômbica, respectivamente. Observa-se ainda que a fase ϵ pode ser atingida com porcentagens de carbono de 2% a 3% em peso (SILVA, 2003). Porém o uso excessivo de carbono pode levar a formação de cementita (Fe_3C) na camada composta, o que pode prejudicar ainda mais as propriedades mecânicas do material tratado (EDENHOFER, 1974). A figura 2.7 apresenta a imagem metalográfica de uma amostra de ferro puro nitrocementada em atmosfera de 87% N_2 + 8% H_2 + 5% CO_2 a temperatura de 570°C.

Figura 2.7. Imagem metalográfica de amostra de ferro puro nitrocementado em atmosfera de 87% N_2 + 8% H_2 + 5% CO_2 a temperatura de 570°C, indicando a formação das fases ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N) na camada composta.



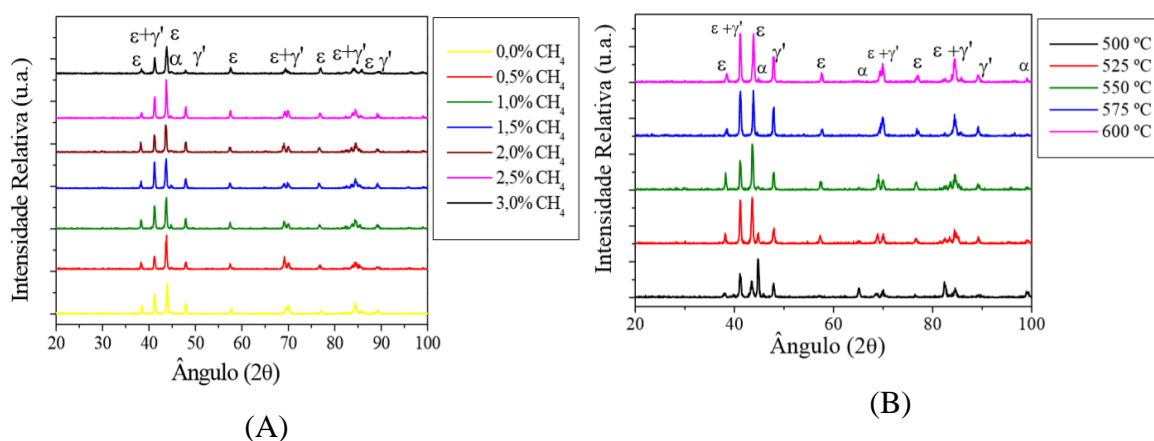
Fonte: BELL, 2000.

É possível visualizar que a fase γ' se forma abaixo da fase ϵ , indicando a presença de duas fases na camada composta. Camadas compostas com a presença de duas ou mais fases pode prejudicar as propriedades mecânicas do material tratado, devido uma alta tensão nas regiões de

transição entre a estrutura CFC e HC. Assim, o ideal é a formação de apenas uma fase na camada composta, algo difícil de se obter (LY E MANORY, 1996).

Através da realização de análises de difratometria de raio X (DRX), é possível identificar as estruturas cristalinas presentes na superfície de um material. Dessa forma, quando realiza-se este tipo de análise em aços após tratamento de nitrocementação, é possível identificar as fases formadas na superfície do material tratado. A figura 2.8 apresenta os resultados de difratometria de raio-X obtido para amostras de ferro puro após tratamento de nitrocementação a plasma variando a porcentagem de metano (CH_4) de 0,5% a 3% em peso, e variando a temperatura de tratamento entre 500°C e 600°C.

Figura 2.8. Difratometria de Raio-X de amostras de ferro puro nitrocementadas com diferentes teores de metano (A) e diferentes temperaturas (B).

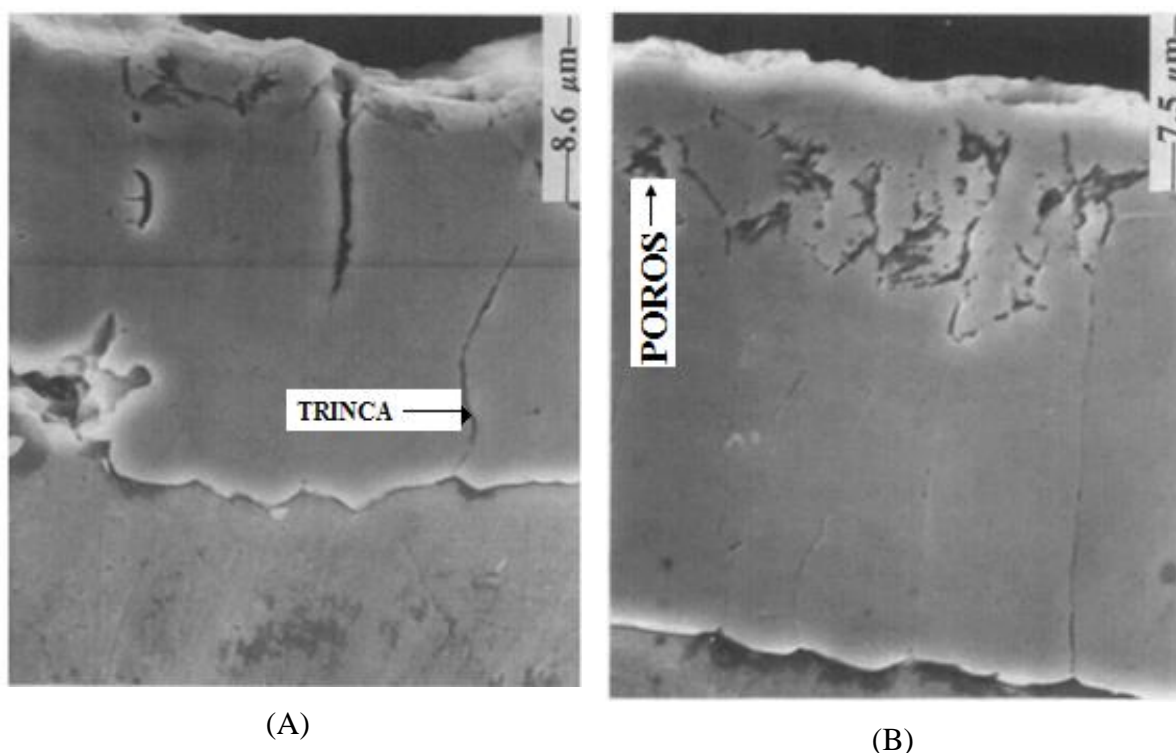


Fonte: SILVA, 2003.

Observa-se que as fases α , ϵ e γ' se formaram em todas as amostras nitrocementadas de ferro puro, mesmo com a variação no teor de metano entre 0,5% e 3% em peso, e a variação da temperatura de tratamento entre 500°C e 600°C.

Outro problema relatado para os tratamentos termoquímicos de nitrocementação a plasma são a formação de defeitos como trincas e poros na camada composta, o que também pode prejudicar as propriedades mecânicas e corrosivas dos materiais tratados. A figura 2.9 apresenta o corte transversal de amostras nitrocementadas a temperatura de 600°C por tempo de 6 horas, ilustrando defeitos de trincas e poros na camada branca.

Figura 2.9. Corte transversal de amostras nitrocementadas a temperatura de 600°C por tempo de 6 horas apresentando defeitos de trincas (A) e poros (B) na camada branca.



Fonte: adaptado (LY E MANORY, 1996).

O aumento da temperatura pode induzir a formação de camadas mais espessas e com durezas mais elevadas, o que pode não ser vantajoso para algumas aplicações, uma vez que essa camada se torna frágil e pode facilmente se quebrar, se comportando como um abrasivo durante processos de desgaste, tornando o comportamento ao desgaste mais severo (PEREIRA NETO, 2016; CELIK, 2005).

Tempos muito longos de tratamento também podem causar defeitos de porosidade na formação da camada branca, os quais podem surgir devido a liberação de moléculas de nitrogênio atômico durante o processo de tratamento. Dessa forma, para garantir o melhor resultado de resistência a corrosão, a camada branca deve ser formada por nitretos e carbonitretos de fase ϵ ($\text{Fe}_{2-3}\text{N,C}$) e devem ser espessas, homogêneas e livres de porosidade ou trincas (BASSO, 2009).

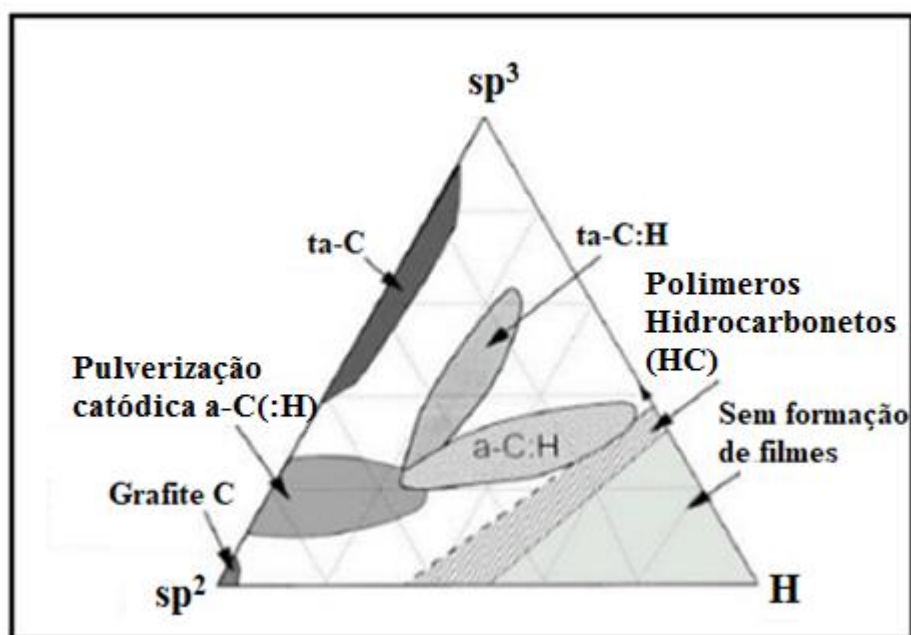
2.4. DLC – “Diamond-Like-Carbon”.

O termo DLC é atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, formados por ligações de carbono com hibridização sp^3 e sp^2 (BUENO, 2007). A hibridização sp^3 do

carbono possui 4 ligações covalentes, resultantes de 4 ligações sigmas (σ), as quais apresentam geometria tetraédrica (semelhante à formação do diamante) sendo ligações fortes. Já a hibridização sp^2 possui 3 ligações sigma (σ) e 1 ligação pi (π), as quais apresentam geometria trigonal, ligações presentes na formação do grafite. As ligações do carbono com hibridização sp^3 são responsáveis pelas boas propriedades mecânicas dos filmes, e as ligações sp^2 são responsáveis pelas características ópticas nas redes atômicas (SOUZA, 2018).

O diagrama de fase ternário C-H (Figura 2.10) foi derivado pela primeira vez por Jacob e Moller, e apresenta basicamente três regiões principais, sendo elas a região do hidrogênio, a qual apresenta uma região sem formação de filmes; a região sp^2 a qual apresenta um campo típico do carbono vítreo, não sendo filmes DLC; e a região com maior concentração de sp^3 , região típica na formação de filmes DLC. Entre essas regiões, encontra-se o campo de formação dos materiais a-C:H (DONNET, A., ERDEMIR, 2008).

Figura 2.10. Diagrama de fase ternário do sistema Carbono-Hidrogênio.



Fonte: adaptado (ROBERTSON, 2002).

Os filmes DLC possuem diferentes nomenclaturas, de acordo com a quantidade de ligações sp^3 e concentração de hidrogênio presente no filme. Existe uma variedade de materiais formados por carbono amorfo, os quais são chamados de filmes DLC, e que possuem de 1% de hidrogênio (filmes a-C) a 50% de hidrogênio (filmes a-C:H). Dessa forma, podem ser nomeados como carbono amorfo tetraédrico (ta-C), carbono amorfo hidrogenado duro (a-C:H duro), carbono amorfo hidrogenado macio (a-C:H macio) e carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

(ta-C:H), os quais suas respectivas propriedades são apresentadas na tabela 2.2. (ROBERTSON, 2002; GRILL, 1999).

Tabela 2.2. Classificação dos diferentes filmes DLC.

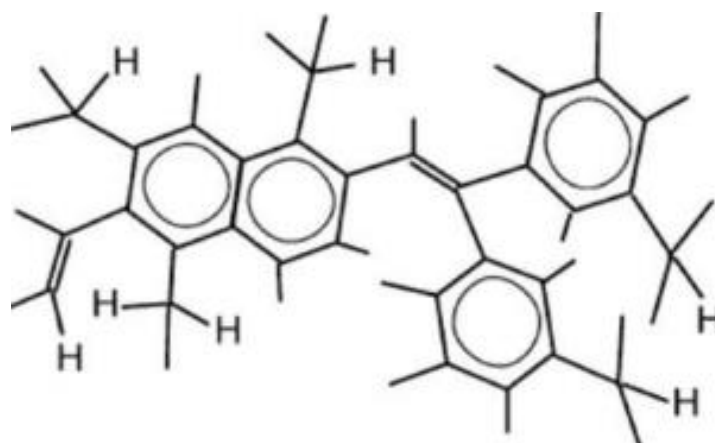
DLC	sp ³	H (%)	Densidade (g.cm ⁻³)	Gap (eV)	Dureza (GPa)
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50
a-C:H duro	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H macio	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10

Fonte: SOUZA, 2018.

Observa-se que diferentes tipos de filmes DLC podem se formar sobre a superfície dos materiais. Conforme diminui-se a quantidade de ligações sp³ hibridizadas de carbono, a dureza dos filmes também diminui, além de ser possível visualizar que quanto maior a quantidade de ligações sp³ e menor a quantidade de hidrogênio, maior será a densidade e o gap de energia dos filmes DLC.

Assim, pode-se afirmar que as propriedades dos filmes de carbono amorfo dependem da quantidade de hidrogênio e da proporção de átomos de carbono com hibridização sp³, em que quanto maior a proporção de ligações sp³ e menor a concentração atômica de hidrogênio, maior será a resistência mecânica do material, atingindo durezas similares a do diamante (SOUZA, 2018). A figura 2.11 apresenta o modelo proposto para o carbono amorfo hidrogenado, onde o hidrogênio pode estar ligado ao carbono de hibridização sp³ (C-C) ou ligado a anéis aromáticos com ligações hibridizadas de carbono sp² (C=C).

Figura 2.11. Modelo da estrutura molecular do carbono amorfo hidrogenado.



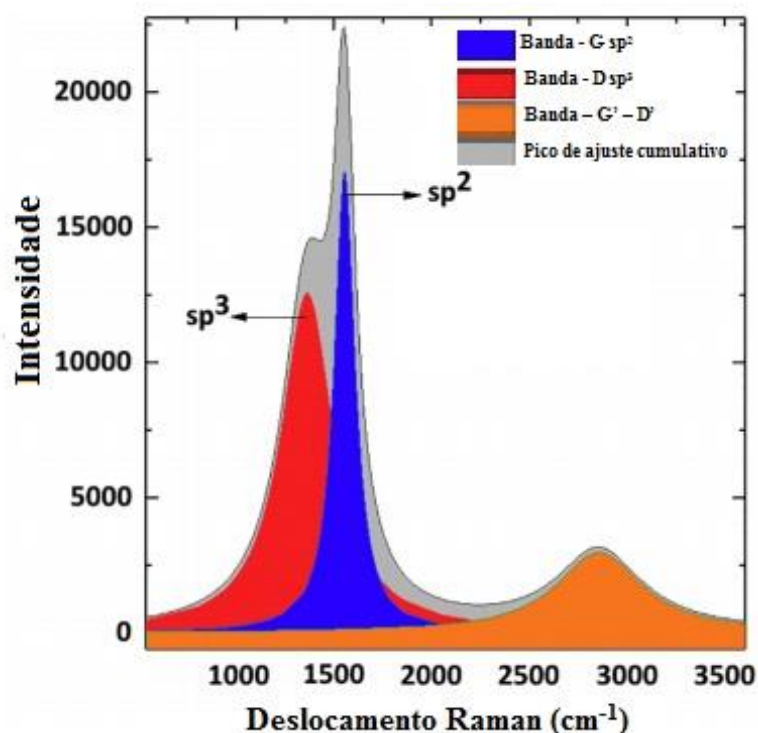
Fonte: ROBERTSON, 1986.

A espectrometria Raman é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de filmes de carbono, pois além de ser possível saber detalhes das ligações sp^2 e sp^3 entre átomos de carbono nos filmes DLC, é um ensaio relativamente prático e não destrutivo (CASIRAGHI, 2005).

A técnica baseia-se na incidência de uma luz monocromática em forma de laser sobre a superfície da amostra, onde os fótons emitidos pelo feixe de laser interagem com os elétrons das camadas atômicas e promovem absorção ou espalhamentos inelásticos dos fótons. Como cada ligação química possui um nível vibracional específico, a partir das vibrações é possível identificar a estrutura química presente (CEMIN, 2015).

Neste tipo de análise, as bandas mais importantes para os filmes DLC são as bandas D e G, que caracterizam as hibridizações sp^3 e sp^2 do carbono (KOVACI, 2018). Através da figura 2.12 é possível visualizar o espectro Raman de um filme DLC. É possível visualizar a banda D com deslocamento raman em 1362 cm^{-1} e a banda G com deslocamento raman em 1553 cm^{-1} , resultado condizente ao esperado para os filmes de carbono tipo diamante (DLC), uma vez que para a formação de um filme DLC são esperadas bandas D e G com comprimento de onda em 1360 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , respectivamente (CASIRAGHI, 2005).

Figura 2.12. Espectro Raman típico de filmes DLC.



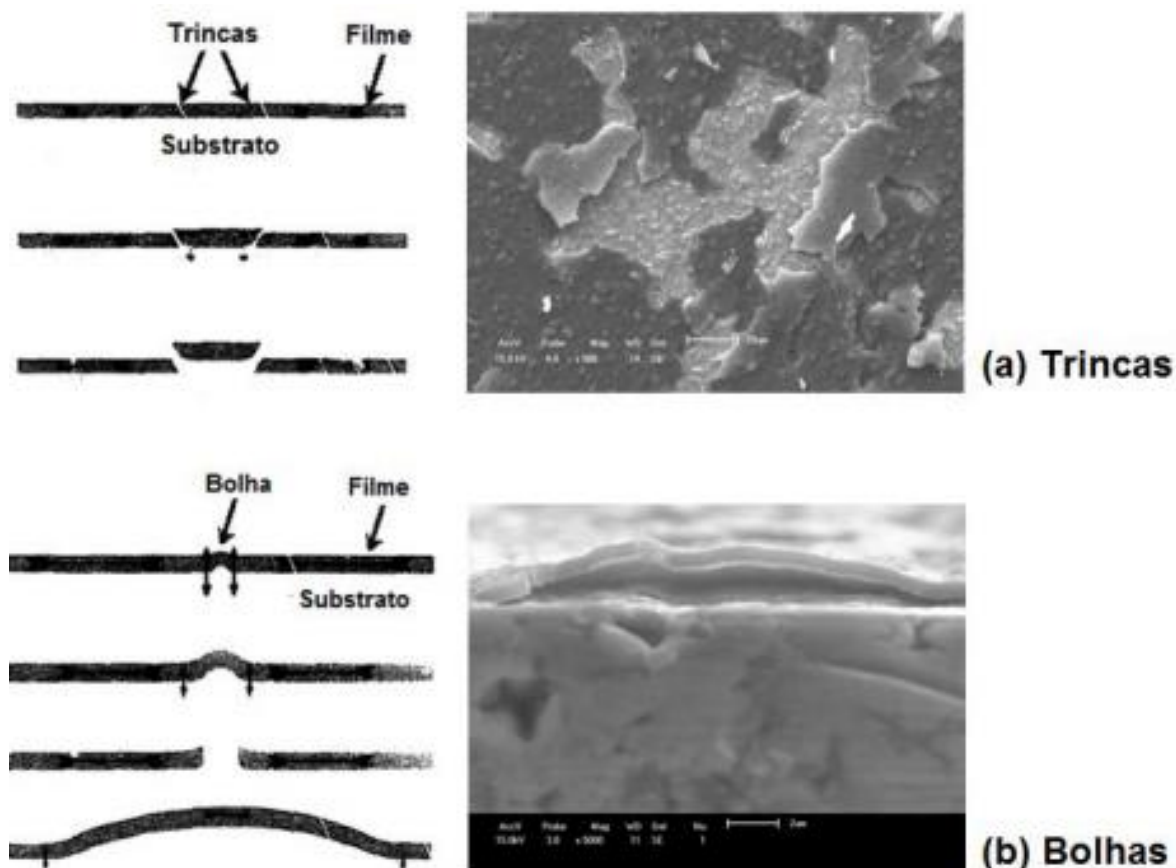
Fonte: Adaptado (KOVACI, 2018).

O estudo das propriedades dos filmes DLC tem despertado grande interesse dos pesquisadores devido as características que estes filmes podem oferecer ao material tratado. Estudos apontam que os filmes DLC além de possuírem propriedades ópticas interessantes e inércia química, podem oferecer melhores propriedades mecânicas e tribológicas aos materiais revestidos com este filme (SOLIS, 2016).

Em relação as propriedades mecânicas dos filmes de carbono amorfo hidrogenado, estas dependem principalmente da força de suas ligações químicas. Devido os aglomerados de ligações sp^2 e a concentração de hidrogênio, estes filmes possuem propriedades mecânicas inferiores ao diamante. A dureza dos filmes de a-C:H é de apenas 15% a 20% do diamante, isto porque apresentam até 60% da fase sp^2 e de 30% a 60% de átomos de hidrogênio (ROBERTSON, 2002).

Os filmes com maior proporção de ligações sp^3 apresentam maiores tensões internas, o que pode causar a delaminação deste filme sobre a superfície metálica (CEMIM, 2015), como ilustra a figura 2.13.

Figura 2.13. Ilustração e imagens microscópicas de processos delaminação do filme DLC a-C:H sobre superfícies metálicas, sendo possível observar trincas (A) e bolhas (B).



Fonte: CEMIM, 2015.

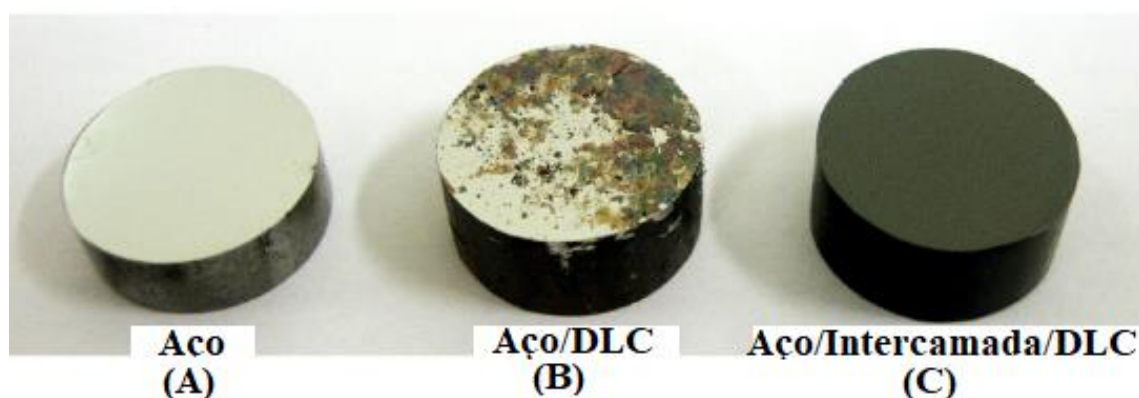
O aumento das tensões internas ocorre devido o deslocamento dos átomos por colisões durante a deposição do filme, ou seja, um íon colide com os átomos presentes nos filmes e possui energia suficiente para deslocar os átomos de uma camada atômica para outras camadas. Isto resulta em maior geração de hibridização sp^3 , conseqüentemente no aumento de dureza, porém ocorre a formação de um filme com altas tensões internas e menor adesão do filme (ROBERTSON, 1993; DAVIS, 1993).

A adesão do filme DLC também pode ser afetada por vários outros fatores, como baixa afinidade química entre o filme a-C:H e a superfície metálica, o acúmulo de gases em micro porosidade do substrato e a diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato e o filme (PETRY, 2016; PENG, 1998).

O coeficiente de dilatação térmica é um fator que influencia diretamente a adesão do filme sobre o substrato. Os substratos mais utilizados nas pesquisas são vidros e materiais metálicos, os quais apresentam maior coeficiente de expansão térmica do que o filme DLC. Isto significa que, com as mudanças de temperatura durante a deposição do filme, são geradas tensões entre a estrutura do filme e a superfície do substrato, o que resulta na delaminação do filme. Para que não ocorra esse efeito, é necessário diminuir as diferenças de dilatação entre o filme e o substrato (SOUZA, 2018).

É citado em muitas literaturas a deposição de intercamada a base de silício sobre a superfície metálica antes da deposição do filme DLC, o que demonstra bons resultados na adesão dos filmes de a-C:H (DLC) ao substrato metálico (CEMIM, 2015). A figura 2.14 apresenta a imagem de filmes DLC depositados em substrato metálico sem a intercamada de silício e com a presença da intercamada de silício.

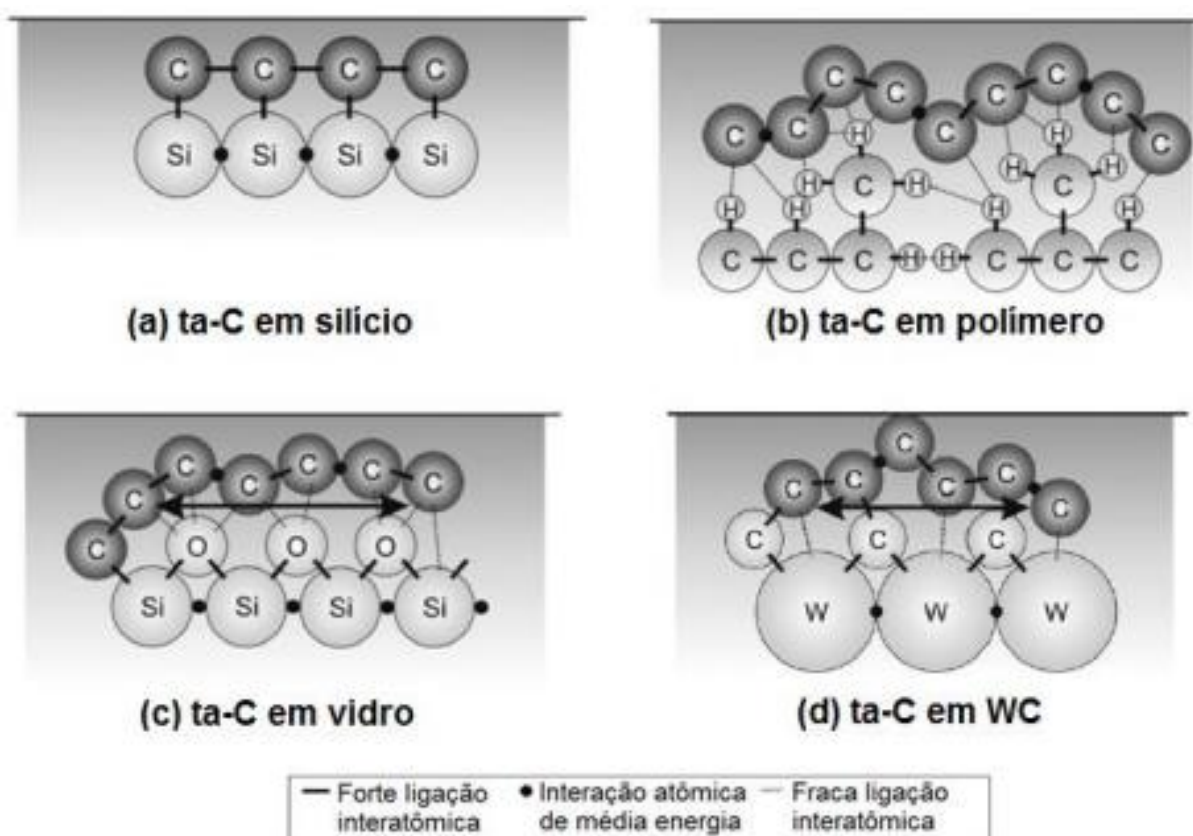
Figura 2.14. Superfície do aço AISI 4140 polida (A), com filme DLC sem nenhuma intercamada (B) e com a intercamada de silício (C).



Fonte: adaptado (CEMIN, 2015).

Observa-se que os filmes DLC depositados em aço AISI 4140 sem intercamada a base de silício apresentam muitos defeitos de delaminação do filme, e com a intercamada de filme a base de silício elimina-se esse problema. Além dos fenômenos de tensões residuais e a diferença no coeficiente de dilatação térmica entre metal/DLC, a baixa adesão do filme pode ser explicada pela afinidade química dos filmes DLC com o substrato a ser depositado (CEMIM, 2015). Apenas ligações fracas devem ocorrer na interface entre metal/DLC, porém diferentes substratos/intercamadas podem proporcionar ligações interatômicas mais fortes (NEUVILLE, 2007). A figura 2.15 apresenta ilustrações esquemáticas em nível atômico de filmes ta-C (DLC) depositados sobre diferentes substratos.

Figura 2.15. Esquema em nível atômico de ligações presentes na interface entre filme ta-C e diferentes tipos de substrato.



Fonte: CEMIN, 2015.

Devido a diferença da composição químicas dos materiais, podem ocorrer diferenças nos raios atômicos e diferentes comprimentos de ligação podem resultar em ligações interatômicas fortes, fracas ou de média energia, resultando em alta ou baixa adesão do filme

DLC. Diante deste fato, é possível depositar os filmes DLC em diferentes substratos como vidro, polímeros ou intercamadas a base de silício (NEUVILLE, 2007).

2.4.1. Intercamada de silício amorfo

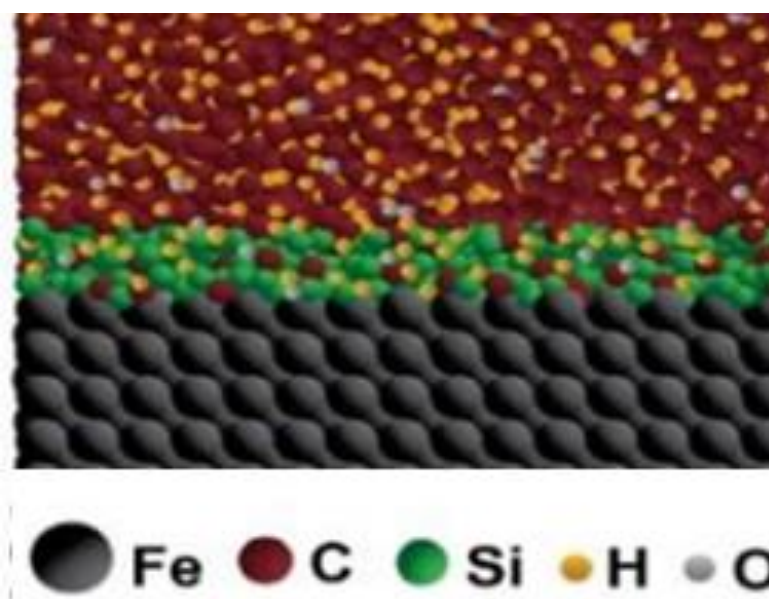
Atualmente, muito vem sendo estudado e desenvolvido na área de intercamadas para melhora da adesão dos filmes DLC, as quais podem ser divididas em dois principais grupos: o primeiro são as intercamadas intermetálicas, como de titânio (Ti), cromo (Cr), tungstênio (W) e molibdênio (Mo), as quais podem ser ligados com elementos como carbono e nitrogênio, formando intercamadas de nitretos e carbonetos. Porém, geralmente são realizados através de técnicas sofisticadas e de alto custo como *arc discharge* e *magnetron sputtering* (BOEIRA, 2018).

O segundo grupo de intercamadas é constituído por elementos não metálicos como silício (Si), nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B), e processos termoquímicos de nitretação e cementação, os quais podem ser depositados através de técnicas relativamente mais econômicas como *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) ou *DC/pulsed glow discharges* (BOEIRA, 2018).

Dessa forma, os filmes a base de silício se tornam um método alternativo para deposição de intercamadas que proporcionam boa adesão do filme DLC ao substrato metálico, uma vez que estes apontam boa adesão do filme DLC sobre a superfície de ligas de titânio (Ti6Al4V) (BONETTI, 2006), e sobre superfícies de aço AISI 4140 (CEMIN, 2015).

As intercamadas de silício depositadas entre o filme DLC e o substrato promovem um gradiente do coeficiente de dilatação térmica entre o metal e o filme DLC, além de formar fortes ligações químicas com os elementos presentes nas ligas metálicas, devido a afinidade química entre eles. A intercamada de silício amorfo cria uma barreira evitando a difusão dos elementos para a superfície metálica e favorece a adesão do filme DLC ao substrato (SOUZA, 2018). A figura 2.16 demonstra um esquema ilustrativo da intercamada de silício amorfo entre o filme de carbono amorfo e o substrato ferroso.

Figura 2.16. Ilustração da intercamada de silício amorfo entre o filme de carbono e o substrato ferroso.



Fonte: CEMIM, 2015.

Para a deposição dos filmes de silício, podem ser usados como precursores o silano (SiH_4) e o tetrametilsilano (TMS). Também podem ser utilizados os líquidos voláteis como hexametildisiloxano (HMDSO) e tetraetoxisilano (TEOS), os quais formam um composto de carbeto de silício amorfo hidrogenado oxidado (a-SiC:H:O) (CEMIM, 2015).

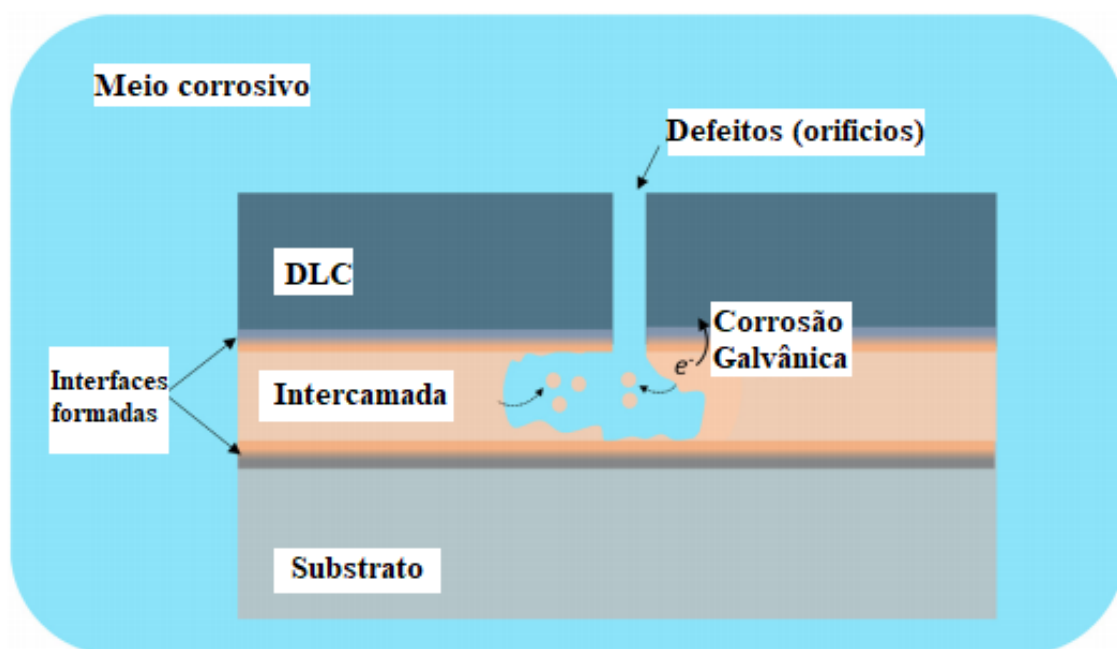
Um estudo correlacionando a influência dos precursores TMS, HMDSO e TEOS foi realizado buscando definir qual dos precursores a base de silício proporcionam a melhor adesão do filme DLC ao substrato metálico. Encontrou-se como resultado que a intercamada a base de silício depositada com o precursor hexametildisiloxano (HMDSO) proporciona carga crítica para delaminação do filme superior a intercamadas depositadas com precursor TMS e TEOS, devido a relação da quantidade de oxigênio residual e oxigênio proveniente da molécula dos compostos, indicando que a intercamada depositada com HMDSO é melhor para adesão do filme DLC (BOEIRA, 2018).

Assim, fica evidente que as intercamadas a base de silício proporcionam boa adesão do filme DLC ao substrato metálico. Porém, microdefeitos podem ser formados durante a deposição dos filmes DLC, o que resulta em perda das propriedades de resistência a corrosão do material. Devido a presença dos defeitos, orifícios são criados no filme DLC, o que permite que a solução corrosiva entre em contato com a superfície metálica, iniciando pontos de dissolução do metal que é suscetível a corrosão (ILIC, 2019).

Se a intercamada depositada sobre o substrato metálico for quimicamente instável e suscetível a corrosão, a solução corrosiva entrará em contato com a superfície do material metálico, iniciando pontos de corrosão (KUCUK, 2015).

Dessa forma, é proposto a realização de tratamentos termoquímicos previamente a deposição dos filmes DLC como um mecanismo de proteção da superfície metálica, a qual pode produzir camadas mais resistentes ao desgaste e a corrosão na superfície metálica (DALIBON, 2016). A figura 2.17 apresenta o esquema de mecanismo de corrosão a partir da passagem da solução corrosiva pelos defeitos formados no filme DLC.

Figura 2.17. Esquema ilustrativo do processo de corrosão dos filmes DLC a partir dos defeitos em sua formação.



Fonte: adaptado (ILIC, 2019).

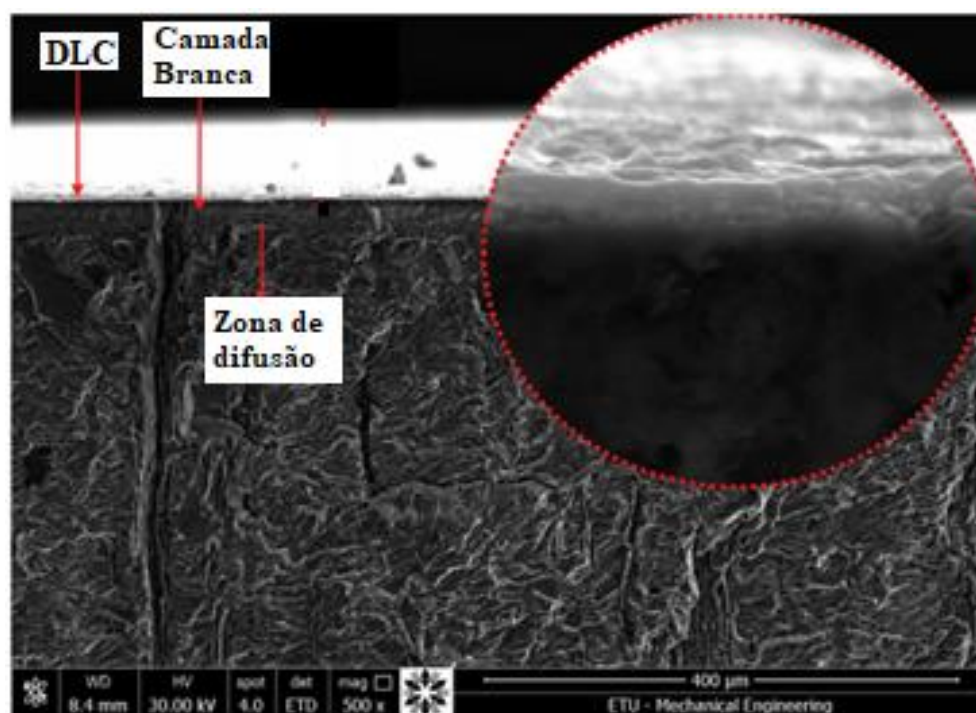
2.5. Tratamentos de superfície duplex

Buscando tratamentos de superfície que sejam capazes de promover melhora das propriedades mecânicas e tribocorrosivas dos materiais, são realizados os tratamentos superficiais chamados “DUPLIX”. Estes tratamentos são caracterizados pela realização e combinação de dois tratamentos de superfície em um material, o qual tem por objetivo proporcionar melhores propriedades mecânicas e corrosivas, quando comparados aos materiais tratados individualmente.

Dessa forma, existem muitas combinações de tratamentos de superfície que podem ser chamadas de duplex. Um exemplo, é a realização de tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma seguidos da deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC) (KOVACI, 2018).

Os tratamento duplex de nitretação a plasma + filme DLC podem proporcionar boa adesão do filme DLC sobre a superfície metálica, além de proporcionar aumento da dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste com baixos níveis de coeficiente de atrito (GHASEMI, 2019) e aumento da resistência a corrosão dos materiais com esse tratamento (DALIBON, 2015). A figura 2.18 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura MEV de uma amostra com tratamento duplex de nitretação seguida de deposição de filme DLC, sendo possível visualizar que o filme DLC está depositado acima da camada branca.

Figura 2.18. Corte transversal de amostra com tratamento duplex (nitretação + DLC), sendo possível observar o filme DLC, a camada branca e a zona de difusão.



Fonte: adaptado (KOVACI, 2018).

Os tratamento duplex de nitretação a plasma seguidos de deposição de filme DLC proporcionam ao substrato metálico camadas de compostos (camada branca) revestida com filme fino de carbono amorfo tipo diamante (filme DLC). Devido a presença de defeitos nos filmes DLC, as soluções corrosivas podem entrar em contato com a superfície metálica, a qual é suscetível a corrosão, como discutido anteriormente, e então iniciar processos de corrosão antes

do esperado. Com a realização do tratamento de nitretação a plasma precedente a deposição do filme DLC, tem-se a formação de uma camada composta das fases $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$, as quais evitam que a solução corrosiva entre em contato direto com a superfície metálica, aumentando a resistência a corrosão do material tratado (GHASEMI, 2019).

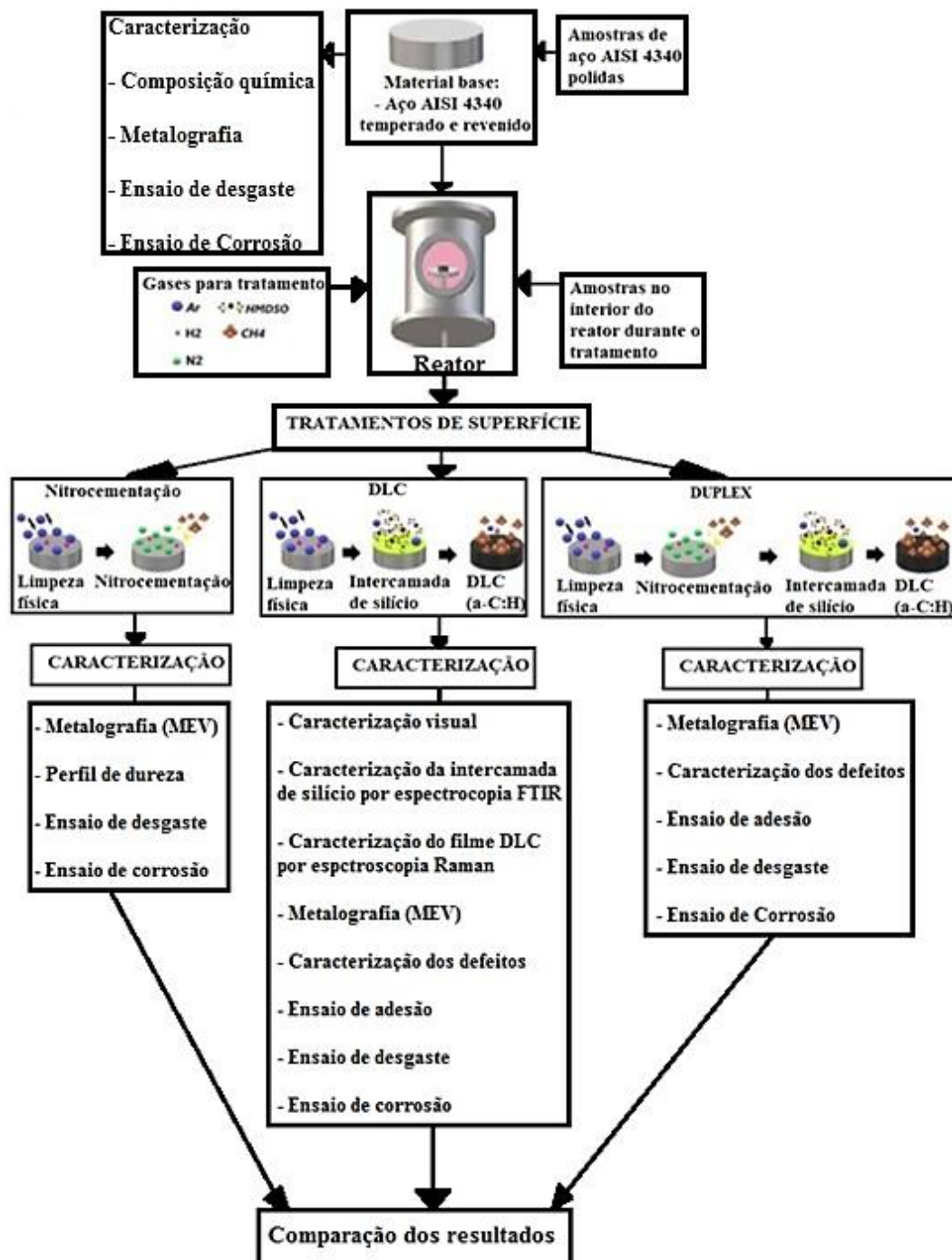
Outro efeito positivo dos tratamentos duplex de nitretação + DLC nos aços, são as propriedades mecânicas que filmes DLC proporcionam ao material, sendo elas alta dureza, alta resistência ao desgaste e baixos coeficientes de atritos (DALIBON, 2016). Assim, fica evidente que o tratamento duplex de nitretação a plasma + DLC pode proporcionar melhores propriedades em desgaste e corrosão dos materiais metálicos, prolongando a vida útil do material tratado e reduzindo os períodos de manutenção ou até mesmo que a peça seja substituída.

Há muitos estudos voltados para os tratamentos de nitrocementação a plasma e deposição de filme DLC com intercamada de filme de silício, porém quando realizados individualmente. Já o tratamento duplex de nitrocementação a plasma + deposição de filme DLC com intercamada de filme silício não foi completamente investigado, possuindo poucos trabalhos nessa área. Silva et. al. (2014) e Ebrahimi et. al. (2014) estudaram as propriedades de adesão do filme DLC após o tratamento de nitrocementação a plasma, os quais relatam melhor adesão do filme DLC quando depositados sobre superfícies nitrocementadas. Ebrahimi et. al. (2014) ainda estudou sobre a resistência ao desgaste do aço AISI 4140 e observou que as amostras com tratamento duplex de nitrocementação + DLC reduziram o coeficiente de atrito do material tratado, o que resulta em maior resistência ao desgaste.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentado o material e todos os métodos utilizados para desenvolvimento deste trabalho. A figura 3.1 apresenta um esquema ilustrativo dos processos e etapas realizadas.

Figura 3.1. Esquema ilustrativo das etapas de realização deste trabalho.



Fonte: Própria.

3.1. Materiais

O material utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi o aço AISI 4340. Muito utilizado na fabricação de diferentes componentes mecânicos, e também amplamente utilizados nas indústrias aeronáuticas e espaciais, estes aços geralmente são empregados nas condições temperados e revenidos (beneficiado), onde o tempo e a temperatura de revenimento são escolhidos de acordo com o nível de dureza requerido pelo comprador. A tabela 3.1 apresenta a composição química do aço AISI 4340 determinada pela norma ASTM A29.

Tabela 3.1. Composição química do aço AISI 4340 conforme norma ASTM A29.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
0,38 – 0,43	0,15 – 0,35	0,60 – 0,80	0,70 – 0,90	1,65-2,00	0,20 – 0,30

Fonte: Própria.

Realizou-se a análise da composição química do material fornecido através do espectrômetro de massa da marca SPECTROMAXx, modelo LMX05, localizado na Faculdade de Tecnologia de Sorocaba.

3.1.1. Preparação dos corpos de prova para os tratamentos de superfície

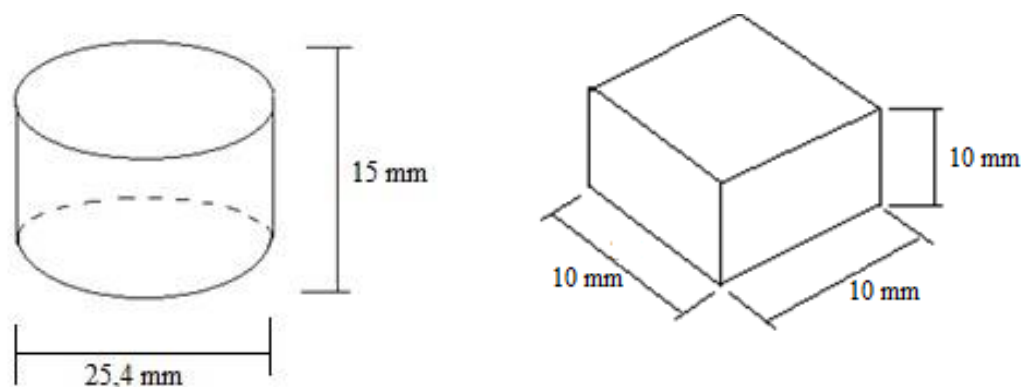
O aço AISI 4340 foi adquirido inicialmente em forma de barra laminada de área circular de 25,4 mm, com tratamento térmico de normalização e dureza de 95 HRB, as quais foram cortadas em dois formatos. A primeira em formato circular com dimensões de 25,4 x 15 mm, utilizada para a realização dos ensaios de corrosão, e a segunda em formato quadrado com dimensões de 10 x 10 x 10 mm, sendo que para se obter as amostras de desgaste, realizou-se usinagem das amostras por corte e fresa.

Após obter os formatos desejados das amostras, realizou-se tratamento térmico de tempera, com temperatura de austenitização a 870° C por tempo de 1 hora e resfriado em óleo a temperatura ambiente, e em seguida tratamento de revenimento por 2 horas a 200° C, para que ocorra a formação de microestrutura de martensita revenida, a qual atingiu valores de dureza de média 50 HRC.

Após a realização dos tratamentos térmicos de tempera e revenimento, realizou-se a limpeza das amostras através de etapas de lixamento (lixas 200, 320, 400 e 600), polimento (pasta de diamante 3 µm) e limpeza por banho ultrassônico (água e detergente e, posteriormente, álcool,

por 10 minutos a cada etapa). Este procedimento garante que as amostras estejam limpas e livres de impurezas, o que poderia acarretar em problemas de abertura de arcos catódicos durante os tratamentos a plasma. A figura 3.2 apresenta as dimensões das amostras de aço AISI 4340 utilizadas no ensaio de corrosão e ensaio de desgaste.

Figura 3.2 Dimensão das amostras de aço AISI 4340 utilizadas para os ensaios de corrosão (A) e ensaios de desgaste (B)



Fonte: Própria

3.2 Métodos de tratamento

Para que seja possível a realização dos tratamentos de superfície, é necessário a presença de um sistema adequado, um procedimento experimental ideal, além de uma série de parâmetros que devem ser conhecidos e controlados para que haja sucesso na formação de camadas nitrocementadas homogêneas e formação dos filmes DLC com boa aderência.

3.2.1. Sistema de tratamento

A estrutura do reator utilizado neste trabalho de pesquisa consiste de uma câmara cilíndrica hermeticamente fechada, feita de aço inox 316L, em que os equipamentos como medidor de pressão, mangueiras para alimentação de gases, termopar, bomba de vácuo e fonte pulsada são conectados a essa câmara. Dessa forma, com esse sistema completo, é possível a realização dos tratamentos de superfície utilizando plasma.

Para que fosse possível a formação do plasma dentro da câmara de tratamento, o ambiente interno da câmara deve estar em vácuo. O vácuo final de 4×10^{-2} torr foi atingido

utilizando um sistema composto por uma bomba mecânica de palheta rotativa série Pascal-SD, modelo 2021SD, marca Adixen, da Pfeiffer, com velocidade de bombeamento de 22 m³/h. Uma válvula de respiro foi utilizada para deixar o sistema sob vácuo e também para purgar o sistema, e uma válvula globo foi utilizada para controlar a vazão de saída do ar (gás) do interior do reator fazem parte do sistema. A válvula globo ficou totalmente aberta na realização de vácuo antes do tratamento e foi parcialmente fechada durante o tratamento, para que o fluxo de retirada dos gases seja diminuído, assim como sugerido por Cruz (2017).

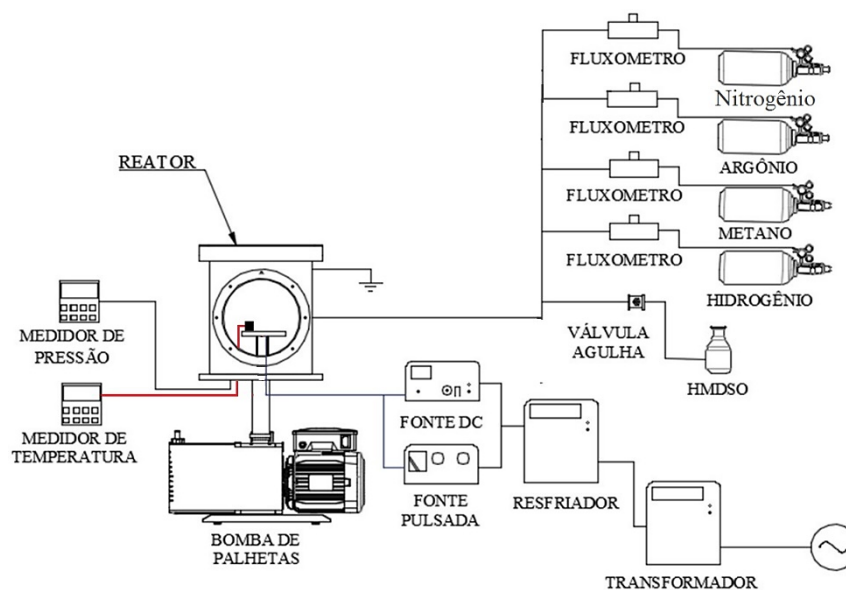
Para o controle da inserção de gases no sistema, utilizou-se um controlador de fluxo de gás MKS de modelo IO TYPE “A”, o qual quantifica e indica a vazão de gases e, conectado a um computador, é possível controlar a vazão de gases e suas proporções. Para quantificar o fluxo de gás utilizado no sistema, o fluxômetro utiliza como unidade de medida o SCCM (centímetros cúbicos padrão por minuto) e dessa forma, é possível controlar a pressão de trabalho dentro da câmara de tratamento.

Para a alimentação elétrica do sistema, utilizou-se uma fonte DC pulsada com controle e contador de arco, a qual foi possível estabelecer a geração do plasma e ter o controle sobre a tensão (V), corrente (I) e potência (W) aplicada durante o tratamento. A fonte de tensão possui dois módulos: o módulo DC, da ADL, modelo GX100/800, com capacidade máxima de 10 KW de potência, tensão máxima de 800 V e 25 A de corrente limite; já o gerador de pulso, da ADL, modelo SD 150, possui potência máxima de 15 KW, 800V de tensão e 38 A de corrente máxima. A frequência de pulso, fixo de fábrica, é de 20kHz, com 48 μ s on e 2 μ s off, podendo ser modificado com gerador externo. O polo positivo da fonte é conectado na carcaça do reator (ânodo) e o polo negativo é conectado a haste de suporte para o prato de suporte das amostras (cátodo). Através de um cooler, mantém-se a fonte de tensão refrigerado. Para controlar a temperatura de tratamento, utilizou-se um termopar conectado a uma peça de aço inoxidável presente dentro do reator, afim de garantir o melhor controle da temperatura das amostras que estão sob a ação do plasma.

É válido comentar que utiliza-se a fonte DC pulsada, pois essa fonte é capaz de “evitar” que a formação de arcos catódicos prejudiquem a continuidade do tratamento. Um tratamento de nitretação e nitrocementação sob regime de tensão DC corrente contínua não é recomendado, pois pode haver a formação de arcos catódicos gerados por alta densidade de corrente localizada sobre a superfície do material, dessa forma impedindo um tratamento de superfície homogêneo (CRUZ, 2017).

A figura 3.3 apresenta o diagrama esquemático do sistema de nitrocementação a plasma contendo as principais regiões no sistema de tratamento.

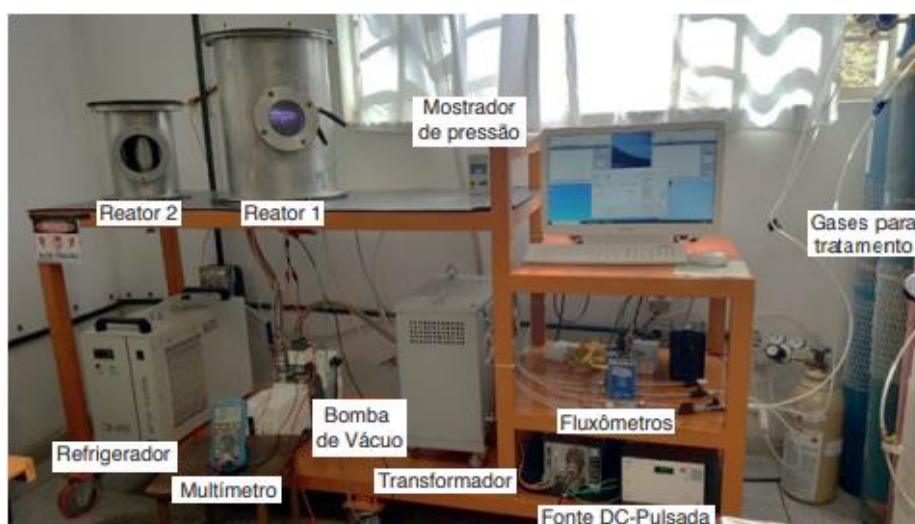
Figura 3.3. Diagrama esquemático do sistema de nitrocementação a plasma.



Fonte: Própria.

Através da figura 3.4 é possível visualizar o sistema de tratamento a plasma completo utilizado para realização deste trabalho. O sistema de tratamento está localizado na Faculdade de Tecnologia de Sorocaba “José Crespo Gonzales”, no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície (LabTES).

Figura 3.4. Sistema de tratamento a plasma utilizado neste trabalho.



Fonte: CRUZ, 2018.

As amostras, limpas e polidas, foram posicionadas no porta amostras (cátodo) do reator 1, e então realizou-se vácuo no sistema até atingir a pressão de fundo de 4×10^{-2} torr. Após realiza-

se os tratamentos de superfície a plasma. É válido comentar que para todos os tratamentos de superfície (nitrocementação, DLC e duplex), utilizou-se apenas o reator 1, o qual só era aberto após o fim dos tratamentos e resfriamento total do sistema, dessa forma, utilizou-se resfriamento lento das amostras dentro do reator.

3.2.2. Tratamentos de Nitrocementação a plasma

A realização da limpeza superficial do substrato por ablação a plasma é realizada a fim de eliminar possíveis sujeiras e óxidos existentes sobre a superfície, o que dificultaria a difusão dos elementos para o interior do substrato. Para esta etapa, utilizou-se gás argônio e gás hidrogênio, nas proporções de 80% e 20%, respectivamente, a uma pressão total de 2,00 torr, na temperatura de tratamento e tempo de 1 hora. Dessa forma, garante-se que todas as impurezas presentes na superfície da amostra são eliminadas. Após esta etapa, os gases utilizados no processo de ablação são retirados da câmara e inicia-se o tratamento de nitrocementação. A tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados no tratamento de nitrocementação a plasma.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados nos tratamentos de nitrocementação a plasma.

Amostra	Atmosfera	Fluxo de gás (sccm)	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Tempo (horas)
NC400	80% N ₂ + 17% H ₂ + 3% CH ₄	600 N ₂ + 127 H ₂ + 23 CH ₄	10,0	400	450	5
NC450	80% N ₂ + 17% H ₂ + 3% CH ₄	600 N ₂ + 127 H ₂ + 23 CH ₄	10,0	450	490	5
NC500	80% N ₂ + 17% H ₂ + 3% CH ₄	600 N ₂ + 127 H ₂ + 23 CH ₄	10,0	500	520	5
NC525	80% N ₂ + 17% H ₂ + 3% CH ₄	600 N ₂ + 127 H ₂ + 23 CH ₄	10,0	525	550	5
NC550	80% N ₂ + 17% H ₂ + 3% CH ₄	600 N ₂ + 127 H ₂ + 23 CH ₄	10,0	550	570	5

Fonte: Própria.

Os tratamentos de nitrocementação a plasma foram realizados sobre cinco condições de temperatura diferentes, a fim de verificar a influência deste parâmetro na camada formada e, conseqüentemente, na resistência a corrosão e ao desgaste do material tratado. Dessa forma, variou-se o parâmetro temperatura por meio do aumento da tensão (voltagem) e manteve-se constante os parâmetros como mistura gasosa, pressão e tempo. A temperatura utilizada no tratamento está diretamente relacionada com a tensão (V) aplicada no sistema, dessa forma, deve-se aumentar a voltagem no sistema para que a temperatura aumente. Deve-se salientar que o aquecimento do sistema é realizado pelo plasma, e não por fonte externa.

Para a caracterização dos materiais nitrocementados realizou-se ensaios metalográficos, perfil de dureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) via (MEV), ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e ensaios de corrosão por polarização cíclica.

3.2.3. Deposição do filme DLC

Os filmes DLC foram depositados sobre a superfície do aço AISI 4340 revestido com filme de silício amorfo. Para deposição dos filmes DLC, levou-se em conta os parâmetros definidos no trabalho realizado por Souza (2018), o qual estudou os métodos de deposição e realizou a caracterização de filmes DLC sobre superfícies da liga Ti6Al4V. Dessa forma, neste trabalho buscou-se reproduzir o filme DLC para a liga AISI 4340, visando a formação de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), sem que haja o processo de delaminação do filme após o tratamento. É válido lembrar que os processos de limpeza física de ablação por plasma e a deposição do filme de silício amorfo como intercamada, influenciam diretamente na aderência do filme DLC sobre o substrato metálico.

Para a etapa de limpeza superficial do substrato, buscou-se atingir vácuo de 4×10^{-2} torr e então injetou-se para dentro do reator os gases argônio e hidrogênio, em proporção de 80% + 20%, respectivamente, atingindo pressão de trabalho de 2,00 torr. A temperatura utilizada foi de 500°C e realizou-se esta etapa por um tempo de 30 minutos.

Após esta etapa, realizou-se vácuo no sistema até atingir pressão de 4×10^{-2} torr, e então uma intercamada de filme de silício amorfo foi depositada sobre a superfície do aço AISI 4340 a fim de melhorar a adesão do filme DLC ao substrato metálico. Utilizou-se como precursor o hexametildisiloxano (HMDSO), sendo este um líquido volátil que é inserido para o interior da câmara de tratamento em proporção de 70% do volume total dos gases (aproximadamente 0,042

torr), e 30% de gás de argônio (aproximadamente 0,018 torr). Para a inserção do HMDSO e argônio, utilizou-se uma válvula agulha da marca EDWARDS do modelo LV10K. A tabela 3.3 apresenta os parâmetros utilizados na deposição da intercamada de silício entre o substrato e o filme DLC.

Tabela 3.3. Parâmetros utilizados para a deposição do filme de silício como interface no aço AISI 4340

Atmosfera	Fluxo de gás	Pressão de trabalho (Torr)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
70% HMDSO + 30% Ar	0,042 torr HMDSO + 0,018 torr Ar	0,119	500	250 – 200	15

Fonte: Própria.

Após a deposição do filme de silício amorfo, novamente realizou-se vácuo para prosseguir com a deposição do filme DLC. A deposição do filme DLC foi realizada utilizando gás metano (CH₄), em proporção de 90% (27 sccm) e argônio em proporção de 10% (3 sccm), totalizando 30 sccm de fluxo total dos gases. A tabela 3.4 apresenta os parâmetros utilizados na deposição dos filmes DLC.

Tabela 3.4. Parâmetros utilizados para deposição dos filmes DLC.

Gases	Fluxo de gás	Pressão de trabalho (Torr)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
90% CH ₄ + 10% Ar	27 sccm CH ₄ + 3 sccm Ar	0,450	500	T _i = 190 T _f = 170	120

Fonte: Própria.

Para a caracterização do filme DLC, realizou-se a avaliação visual da deposição dos filmes buscando deposição de filmes sem posteriores delaminações, ensaio de adesão, espectroscopia Raman, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) via microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de microdureza (HV) na superfície com filme DLC, ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e ensaios de corrosão por polarização cíclica.

3.2.4. Tratamentos Duplex

Para os tratamentos duplex, primeiramente realizou-se a limpeza superficial das amostras por ablação a plasma. Após esse processo, deu-se início ao tratamento de nitrocementação a plasma com a melhor temperatura encontrada para a resistência a corrosão do aço AISI 4340, seguido de deposição de intercamada de silício e deposição do filme DLC. Todos os processos foram realizados em sequência e sem abrir o reator 1. A tabela 3.5 apresenta os parâmetros utilizados na realização do tratamento duplex.

Tabela 3.5. Parâmetros utilizados no tratamento duplex:

Limpeza superficial (ablação)					
Atmosfera	Fluxo de gás	Temperatura	Tensão	Pressão de trabalho	Tempo
80% Ar + 20% H ₂	1,5 torr + 45 sccm	450 °C	300 V	2,00 torr	1 hora
Nitrocementação					
Melhor condição de nitrocementação					
Intercamada de Silício					
Atmosfera	Fluxo de gás	Temperatura	Tensão	Pressão de trabalho	Tempo
70% HMDSO + 30% Ar	0,042 torr HMDSO + 0,018 torr Ar	T _i = 250 °C T _f = 200 °C	500 V	0,109 torr	15 min
Filme DLC					
Atmosfera	Fluxo de gás	Temperatura	Tensão	Pressão de trabalho	Tempo
90% CH ₄ + 10% Ar	27 sccm CH ₄ + 3 sccm Ar	T _i = 190 °C T _f = 170 °C	500 V	0,112 torr	2 horas

Fonte: Própria.

Para a caracterização dos materiais com tratamento duplex realizou-se metalografia, ensaio de adesão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e ensaios de corrosão por polarização cíclica.

3.3 Métodos de Caracterização das amostras

A seguir, são apresentados os métodos utilizados para a caracterização das amostras sem tratamento de superfície (material base) e com os diferentes tratamentos de superfície utilizados na realização deste trabalho.

3.3.1. Metalografia

Para que seja possível obter imagens das camadas formadas nos tratamentos, deve-se realizar ensaios metalográficos dos materiais tratados. A preparação conta com etapas de corte em sentido transversal, lixamento, polimento e ataque químico.

Para a realização do corte, utilizou-se uma máquina de corte de precisão da marca Struers, localizado no Laboratório de materiais (LECMAT) da Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, utilizando disco diamantado e líquido lubrificante, a fim de evitar quebra da camada formada no tratamento durante o corte.

Após o corte, as amostras foram embutidas com baquelite de alta adesão, e então realizadas etapas de lixamento com lixas de granulometria 220, 320, 400 e 600, trocando o sentido de lixamento das amostras em 90° em cada troca de lixa.

O polimento foi realizado em uma politriz metalográfica da marca Teclago modelo PL 02 ET, utilizando pasta diamantada de 3 μ e líquido lubrificante, até obter um acabamento espelhado. Após, foi realizado o ataque químico com nital 3%, para que seja possível a revelação da microestrutura.

Os ensaios metalográficos foram realizados no Laboratório de metalografia da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (Fatec-So), em que as imagens da microestrutura foram registradas através de um microscópio da marca Leica modelo DMI8 C. Através deste microscópio foi possível medir a espessura da camada de compostos.

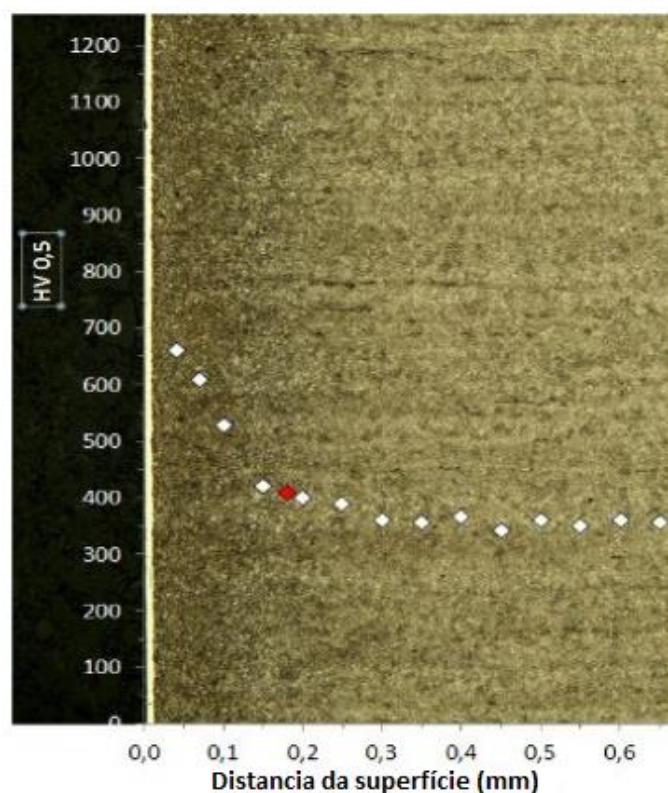
3.3.2. Perfil de dureza

O perfil de dureza foi realizado apenas para as amostras nitrocementadas a diferentes temperaturas, as quais foram cortadas em sentido transversal após o tratamento, embutidas e preparadas por metalografia. Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando medida de microdureza em escala Vickers (HV) com espaçamento entre as indentações de 0,02 mm,

utilizando carga de 0,01 Kgf e tempo de aplicação de 15 segundos. O primeiro ponto de dureza foi feito na camada branca e os outros pontos foram realizados na camada de difusão, até os valores de dureza atingirem o valor do substrato (200 HV), dessa forma é possível definir a espessura total da camada de difusão.

Apenas com o perfil de dureza foi possível obter a espessura da camada de difusão, uma vez que não é possível visualizar/diferenciar com precisão as camadas de difusão da matriz do material por meio de microscopia óptica e/ou microscopia eletrônica de varredura. Dessa forma, a espessura da camada de difusão foi calculada por meio da subtração da espessura da camada total (obtida pelo perfil de dureza) pela espessura da camada branca (obtida por microscópio ótico). A figura 3.5 ilustra como são realizados os perfis de dureza em amostras de aço nitretados, em que os pontos brancos correspondem a localização de cada indentação.

Figura 3.5. Imagem de como são realizados os perfis de dureza em aços com tratamento de superfície de nitretação.



Fonte: DIEHL, 2017.

Também obteve-se medidas de microdureza na superfície do aço AISI 4340 revestido com filme DLC, afim de verificar a dureza do filme DLC. Foram realizadas 5 medidas de microdureza em regiões aleatórias da superfície revestida com filme DLC, utilizando carga de

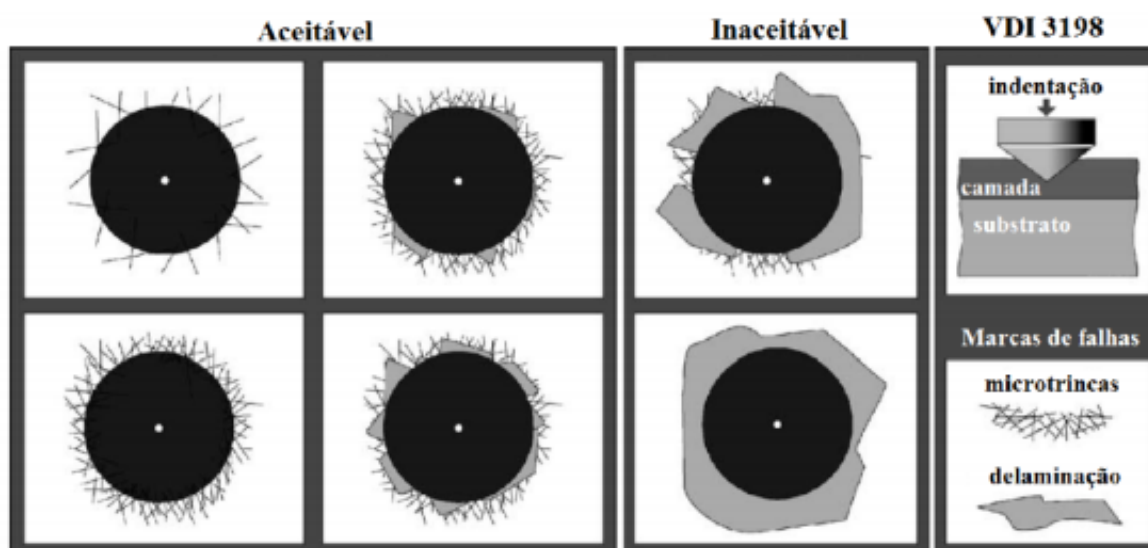
0,05 Kgf com tempo de aplicação de 15 segundos, afim de se obter a média dos valores das medidas de microdureza do filme DLC.

O perfil de dureza das camadas nitrocementadas e as medidas de dureza do filme DLC foram realizadas em um microdurômetro da marca Mitutoyo modelo Hardness Testing Machine, localizado no Laboratório de Metalografia da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (Fatec-So).

3.3.3. Ensaio de Adesão

O método utilizado para estimar a adesão dos filmes DLC ao substrato foi do tipo Rockwell C, conforme estabelecido pela norma VDI 3198. O ensaio consiste na penetração de um indentador de diamante em formato cônico sobre a superfície com o filme DLC, a qual produz uma indentação característica, sendo possível definir através de imagens microscópicas se a adesão da camada ao substrato está aceitável ou não. A figura 3.6 apresenta imagens dos padrões de indentação conforme definidos pela norma VDI 3198, sendo que as quatro primeiras imagens são padrões aceitáveis de adesão, e os dois últimos caracterizam camadas com baixa adesão ao substrato.

Figura 3.6. Padrões de indentação definidos pela norma VDI 3198 para caracterizar a adesão de camadas ao substrato.



Fonte: VIDAKIS (2003).

Os testes de adesão foram realizados sobre a superfície do aço AISI 4340 revestido com filme DLC + intercâmara de filme de silício, e foram realizados testes sobre a superfície do aço

AISI 4340 após tratamento duplex de nitrocementação + deposição de filme DLC com intercamada de filme de silício. O ensaio foi realizado na escala Rockwell C em um Durômetro digital da marca Mitutoyo - HR 300, localizado no laboratório de Tratamento Térmico da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (Fatec-So). As imagens foram analisadas utilizando o software Image J como ferramenta para determinar a área delaminada do filme.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada buscando verificar a possível presença de precipitados de molibdênio na superfície do aço AISI 4340 temperado e revenido e também os pites formados após o ensaio de corrosão por polarização cíclica.

Nos materiais nitrocementados foi possível verificar a presença da camada de compostos utilizando ampliação de 2.500X, e também verificar a formação dos pites formados sobre a superfície após o ensaio de corrosão por polarização cíclica.

Nos filmes DLC, utilizou-se o MEV para observar a formação do filme DLC sobre a superfície do aço AISI 4340, para observar a presença dos defeitos na formação dos filmes e também para observar os pites formados sobre a superfície após o ensaio de corrosão por polarização cíclica.

Para o material com tratamento duplex utilizou-se o MEV para observar o filme DLC formado sobre a camada nitrocementada e para observar os pites formados sobre a superfície após o ensaio de corrosão por polarização cíclica.

Para obter as imagens das camadas nitrocementadas e a topografia das superfícies, realizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e para análise da composição química das regiões analisadas realizou-se espectroscopia por energia dispersiva (EDS) via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio de técnicas de análise pontual, análise em linha e análise por mapa.

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o equipamento de bancada Hitachi, modelo TM 3000, presente no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, localizado na Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba (UFSCar-Sorocaba). O equipamento foi previamente calibrado com fita de cobre e o feixe de elétrons emitidos foi de 15 kV e as imagens foram obtidas utilizando fonte de elétrons retroespalhado.

3.3.4. Espectroscopia Raman

A espectrometria Raman é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de filmes de carbono, pois além de ser possível saber detalhes das ligações sp^2 e sp^3 entre átomos de carbono nos filmes DLC, é um ensaio relativamente prático e não destrutivo.

O espectro Raman foi realizado no Laboratório Carbon Sci-Tech Labs, localizado na Universidade de Campinas (UNICAMP). A calibração para o deslocamento Raman foi obtida utilizando placa de silício, com pico localizado em $520,73\text{ cm}^{-1}$, laser de Argônio (514 nm), feixe de 5 micrômetros de diâmetro e com potência de 100%. As análises feitas nos filmes utilizaram laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm, com 15 segundos de exposição e 2 a 3 acumulações.

Para análise dos resultados obtidos para os filmes DLC, realizou-se uma linha de base e deconvolução das bandas D e G em curvas Lourenziana e Gaussianas, respectivamente. A linha base e a deconvolução foram realizadas utilizando software Origin 6.0[®]. Para análise da inclinação dos espectros e intensidade das bandas, utilizou-se os programas Fityk 9.0.8[®] e Origin 6.0[®].

Para a determinação da quantidade de hidrogênio presente no filme, utilizou-se a equação desenvolvida por Casiraghi (2005), a qual a expressão matemática $I(G)$ está relacionada com a intensidade da banda G e m está relacionada com a inclinação do espectro entre 1000 e 1800 cm^{-1} . A equação utilizada para determinação da quantidade de hidrogênio está apresentada na equação (3.1).

$$\%H = 21,7 + 16,6 \log\left(\frac{m}{I(G)}\right) \quad (3.1)$$

3.3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

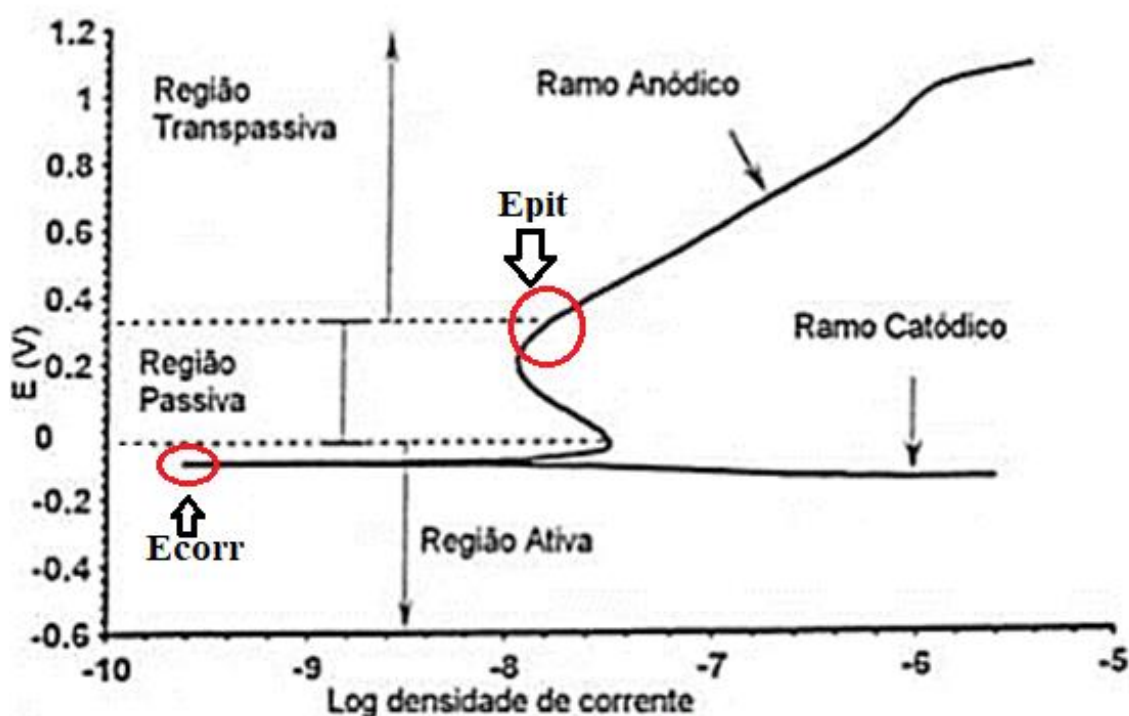
Para caracterização dos grupos funcionais existentes nos filmes de silício, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a qual identifica os compostos orgânicos através da incidência de radiação no infravermelho através de um feixe, em comprimentos de onda de 400 a 4.000 cm^{-1} , proporcionando vibrações e rotações nas moléculas, as quais apresentam frequências específicas que vibram a níveis de energia bem definidos, gerando espectros com picos característicos correspondente a cada ligação presente no material (SKOOG, 2002).

Utilizou-se o equipamento da marca Jasco, modelo FTIR-410, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológico do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Realizou-se 3 varreduras na superfície do material com filme de silício a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Para a calibração do equipamento utilizou-se amostras polidas de aço AISI 4340, e para os resultados os espectros foram analisados em relação a sua absorbância.

3.4. Ensaio de Corrosão

O ensaio de corrosão utilizado foi o de Potenciodinâmica Cíclica, frequentemente utilizado para obtenção dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pit}). O potencial de corrosão (E_{corr}) indica a região de troca da parte catódica para a região passiva, indicando início do processo de corrosão, e o potencial de pite (E_{pit}) indica a região de quebra de passividade da camada protetiva, iniciando a abertura dos pites (RANALLI, 2009). A figura 3.7 apresenta a curva de polarização cíclica característica obtida após os ensaios.

Figura 3.7. Curva característica após ensaio de polarização cíclica.



Fonte: adaptado (MORONA, 2007).

Os ensaios foram realizados nas amostras de aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), com tratamento de nitrocementação a diferentes temperaturas, com

deposição de filme de silício amorfo e com filme DLC e em amostras com tratamento duplex (Nitrocementação + DLC). O eletrólito utilizado foi solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) $0,6 \text{ Mol.L}^{-1}$, com PH 7 e em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). A área de exposição do corpo de prova foi de 1 cm^2 . A variação de potencial de circuito aberto (OCP) foi acompanhada em um período de 30 minutos. Após a determinação do E_{ocp} , foi realizada as curvas potenciodinâmica cíclicas com uma varredura de 1mV/s com potencial inicial de $-1,000 \text{ V}$ em relação a E_{OCP} até $+1,000 \text{ V}$ em relação a E_{OCP} .

Realizou-se o ensaio de corrosão em um potenciostato da marca Gamry de modelo Reference 600, onde utilizou-se fio de platina como contra eletrodo, e um eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência. O potenciostato utilizado está localizado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do departamento de Química da Universidade de São Paulo – USP. Para garantir a confiabilidade dos potenciais de corrosão obtidos para os materiais após os ensaios de corrosão, realizou-se a triplicata de cada material.

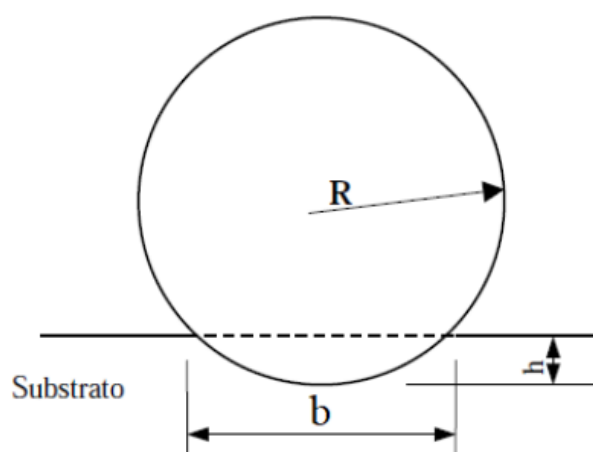
Para avaliação da morfologia da corrosão, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 40X, sendo possível visualizar o modo de corrosão atuante sobre a superfície dos materiais. Através de microscopia óptica, foi possível verificar a profundidade dos pites formados, uma vez que ajusta-se o foco da lente no fundo do pite e após ajusta-se a o foco sobre a superfície do material. A diferença entre os valores da leitura inicial e final definem a profundidade do pite (ASTM G-46, 2018).

3.5. Ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa

Os ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa foram realizados para o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), para o material nitrocementado a diferentes temperaturas de tratamento, para o material revestido com filme de silício e filme DLC, e para o material com tratamento duplex (Nitrocementação + DLC).

Através da realização deste ensaio, o contato entre a esfera e a superfície da amostra produz uma região desgastada com formato de uma calota esférica e, conhecendo o diâmetro da calota, pode-se determinar a quantidade de material removido após o ensaio. A figura 3.8 ilustra a geometria da calota formada no ensaio de microdesgaste.

Figura 3.8. Ilustração da geometria da calota formada pelo ensaio de microdesgaste.



Fonte: Rutherford, 1996.

Para uma calota de desgaste com geometria esférica produzida por uma esfera de raio “R” em uma amostra plana, o volume desgastado pode ser calculado de acordo com a equação (3.2).

$$V = \pi \frac{b^4}{64R^2} \left(R - \frac{b^2}{8R} \right) \approx \frac{\pi b^4}{64R} \quad \text{para } b \ll R \quad (3.2)$$

Onde:

R= Raio da esfera (mm);

b= Diâmetro médio da calota (mm);

V= Volume de desgaste (mm³);

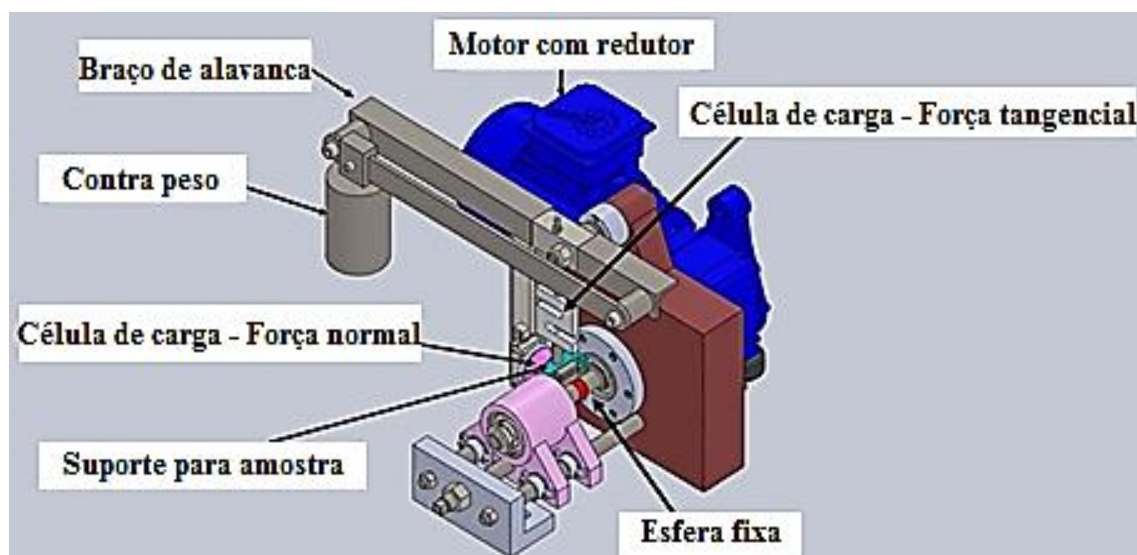
Através deste cálculo, determina-se a resistência ao desgaste dos materiais, assumindo que quanto maior a calota formada, maior o volume desgastado e, conseqüentemente, menos resistente ao desgaste deve ser o material analisado.

Os parâmetros utilizados foram: tempo de 600 segundos, esfera de aço 52100 com diâmetro de 25,4 mm, carga de ensaio de 8 N e rotação da esfera em 160 RPM sobre pressão atmosférica e umidade relativa. Os ensaios foram realizados sem nenhum lubrificante ou abrasivo, com apenas o contato da superfície da amostra com a esfera. Para garantir a confiabilidade dos resultados do volume removido e do coeficiente de desgaste dos materiais durante o ensaio de microdesgaste, realizou-se a triplicata de cada material.

Para realizar os ensaios, utilizou-se uma máquina de microdesgaste abrasivo por esfera fixa, localizada no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície (LabTES) – Faculdade

de Tecnologia de Sorocaba (FATEC-So). A figura 3.9 apresenta um esquema ilustrativo do equipamento utilizado e a fotografia da máquina de desgaste utilizada nos ensaios.

Figura 3.9. Configuração esquemática do dispositivo utilizado para os ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.



Fonte: Própria.

Para o cálculo do diâmetro da calota após o ensaio de microdesgaste, utilizou-se microscópio da marca Leica modelo DMI8 C, localizado no Laboratório de metalografia da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (Fatec-So).

4. Resultados

Neste capítulo, são apresentados todos os resultados das caracterizações realizadas no aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base) e com os diferentes tratamentos de superfície (nitrocementação, DLC e duplex). Ao final do capítulo, é apresentado um tópico comparando os resultados de desgaste e corrosão obtidos para cada tratamento de superfície realizado no material.

4.1. Caracterização do material base.

A tabela 4.1 apresenta a composição química nominal do aço AISI 4340 determinada pela norma ASTM A29 e a composição química realizada no material fornecido. Observa-se que o material fornecido apresenta composição química adequada de acordo com a norma ASTM A29, indicando que o material utilizado neste trabalho realmente é o aço AISI 4340.

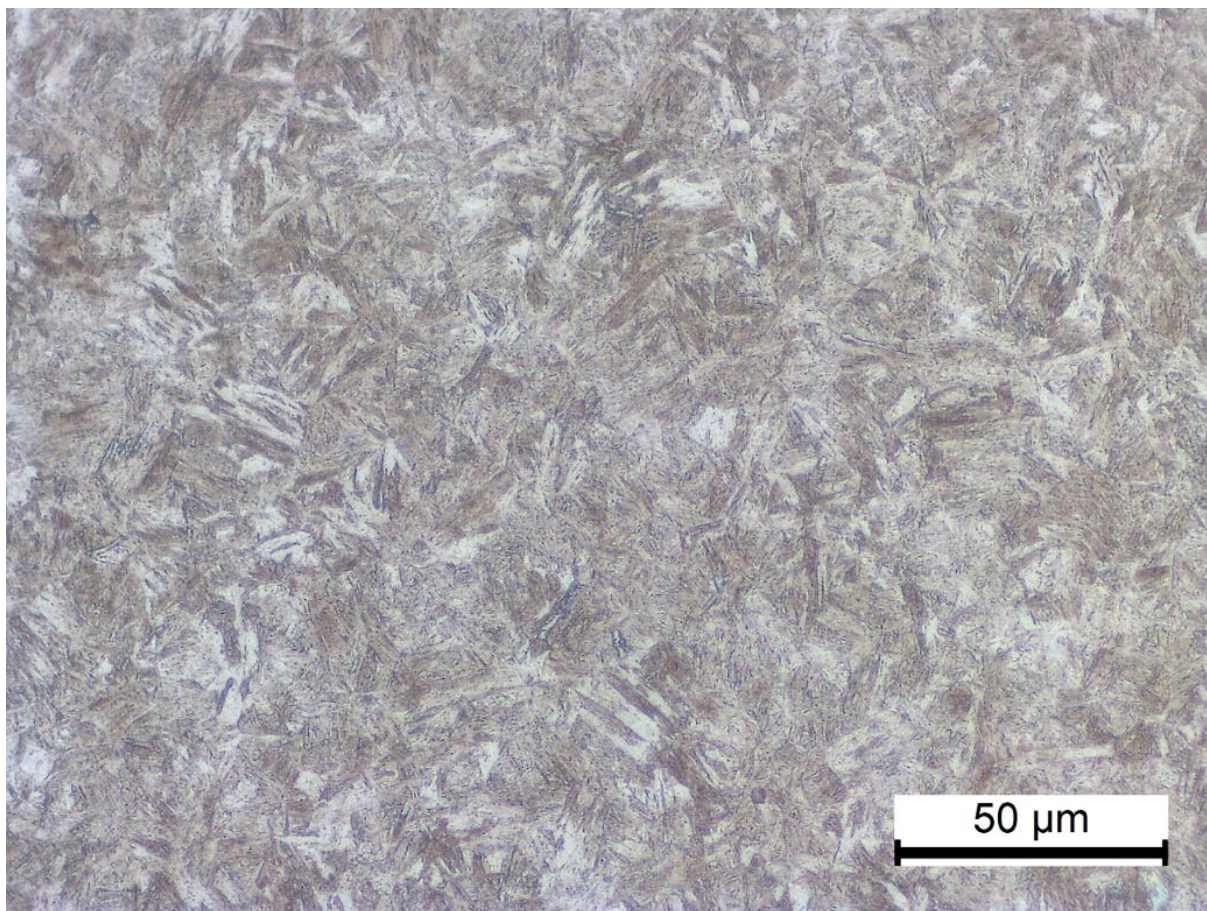
Tabela 4.1. Composição química do aço AISI 4340.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Nominal	0,38 – 0,43	0,15 – 0,35	0,60 – 0,80	0,70 – 0,90	1,65-2,00	0,20 – 0,30
Obtido	0,372	0,226	0,742	0,724	1,892	0,217

Fonte: Própria.

Através de ensaio metalográfico, foi possível obter a imagem da microestrutura do aço AISI 4340 após tratamento de tempera e revenimento a 200°C. Observa-se através da figura 4.1 que a microestrutura obtida é típica de martensita revenida, a qual é uma fase metaestável formada por ferro supersaturada com carbono (CALISTER, JR. 2002). Oliveira (2009) estudou a influência da temperatura de revenimento do aço AISI 4340, o qual verificou que, para a temperatura de revenimento de 200 °C, a microestrutura do material possui uma porcentagem de 70% de martensita revenida (fase escura), sendo os outros 30% composto por ferro α + cementita (fase clara), obtendo dureza média de 56 HRC. Para este trabalho, utilizando temperatura de revenimento de 200°C, o aço AISI 4340 obteve dureza média de 55 HRC. A Figura 4.1 apresenta a imagem da microestrutura obtida do aço AISI 4340 utilizado neste trabalho.

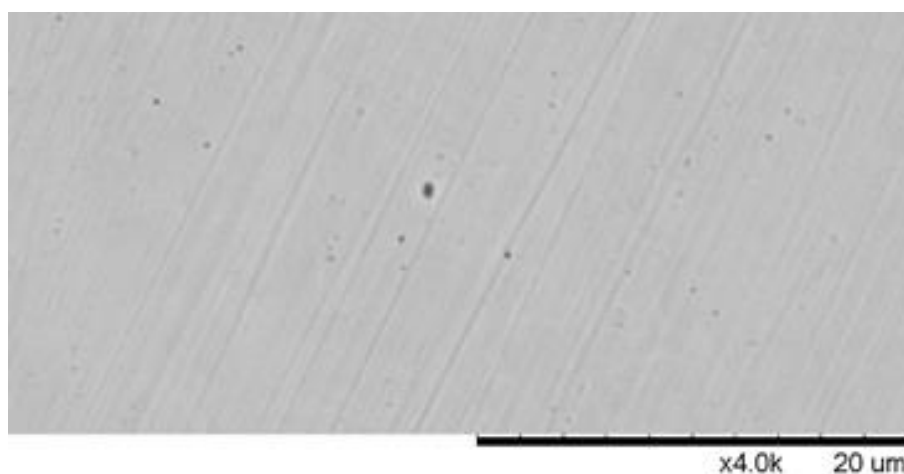
Figura 4.1. Microestrutura do aço AISI 4340 após tratamento térmico de tempera e revenimento a 200 °C.



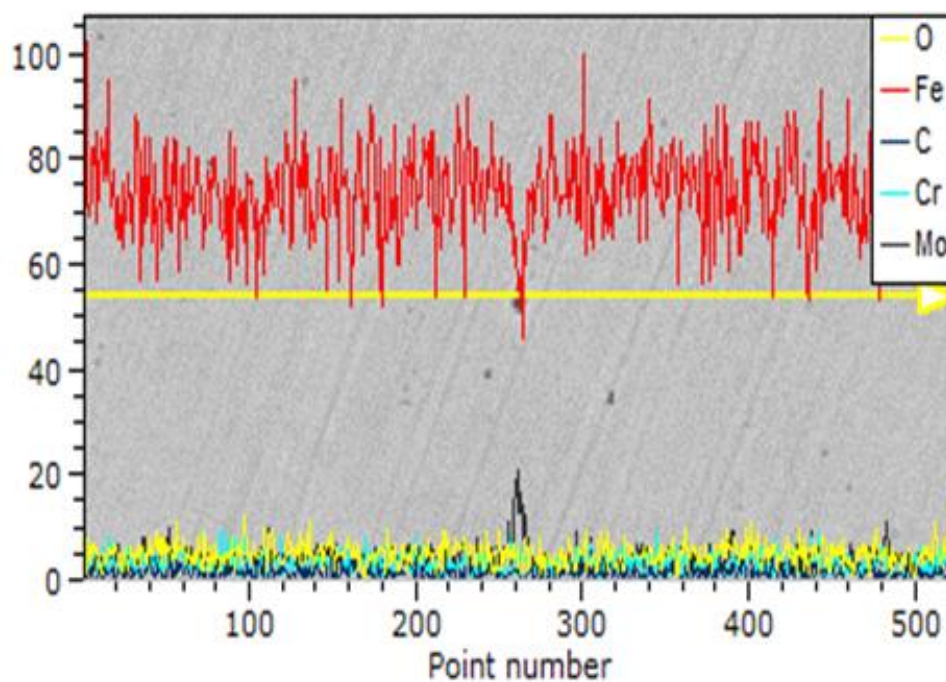
Fonte: Própria.

Também verificou-se a presença de pontos pretos na matriz do aço AISI 4340, indicando a presença de inclusões no material. Através de imagens de EDS obtidas por MEV, realizou-se a análise da composição química na região da linha amarela apresentada na figura 4.2(b). Os resultados apontam variações da composição química do material com a presença de um pico de molibdênio, indicando que esses pontos são precipitados de molibdênio. A figura 4.2 apresenta a imagem obtida por MEV da superfície do aço AISI 4340 temperado e revenido a 200°C.

Figura 4.2. Análise da superfície do aço AISI 4340 temperado e revenido sem ataque químico (A) e análise da composição química via EDS em linha das impurezas encontradas sobre a superfície do material (B).



(A)

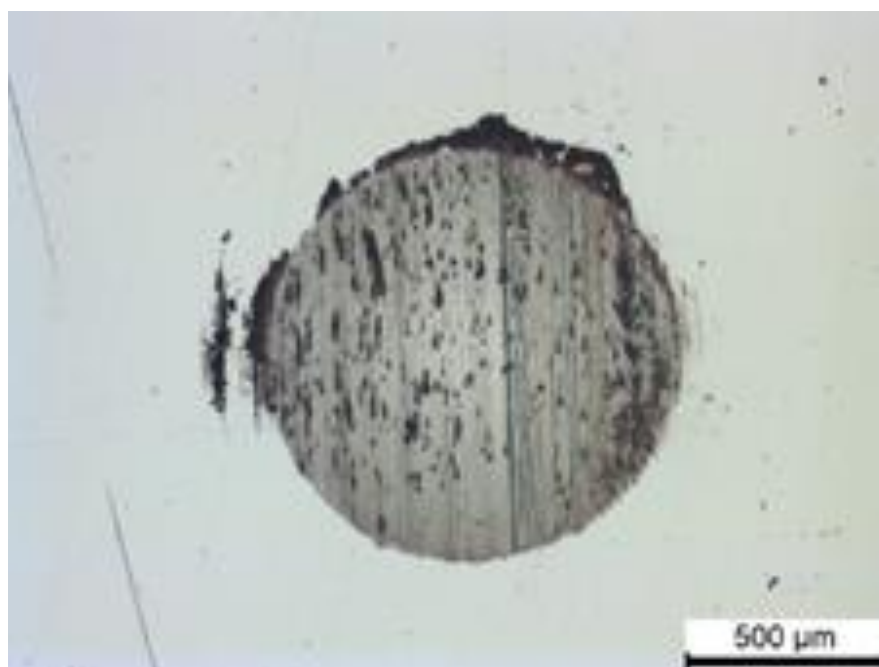


(B)

Fonte: Própria.

Verificou-se a resistência ao desgaste do material base por meio de ensaios de microdesgaste abrasivo. A figura 4.3 apresenta a imagem da calota obtida após o ensaio de desgaste. Observa-se que ocorreu o desgaste por riscamento na superfície, sendo que a calota desgastada possui diâmetro de $1.023 \mu\text{m}$, obtendo volume de desgaste de $4,24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Deve-se enfatizar que o material estava com acabamento polido.

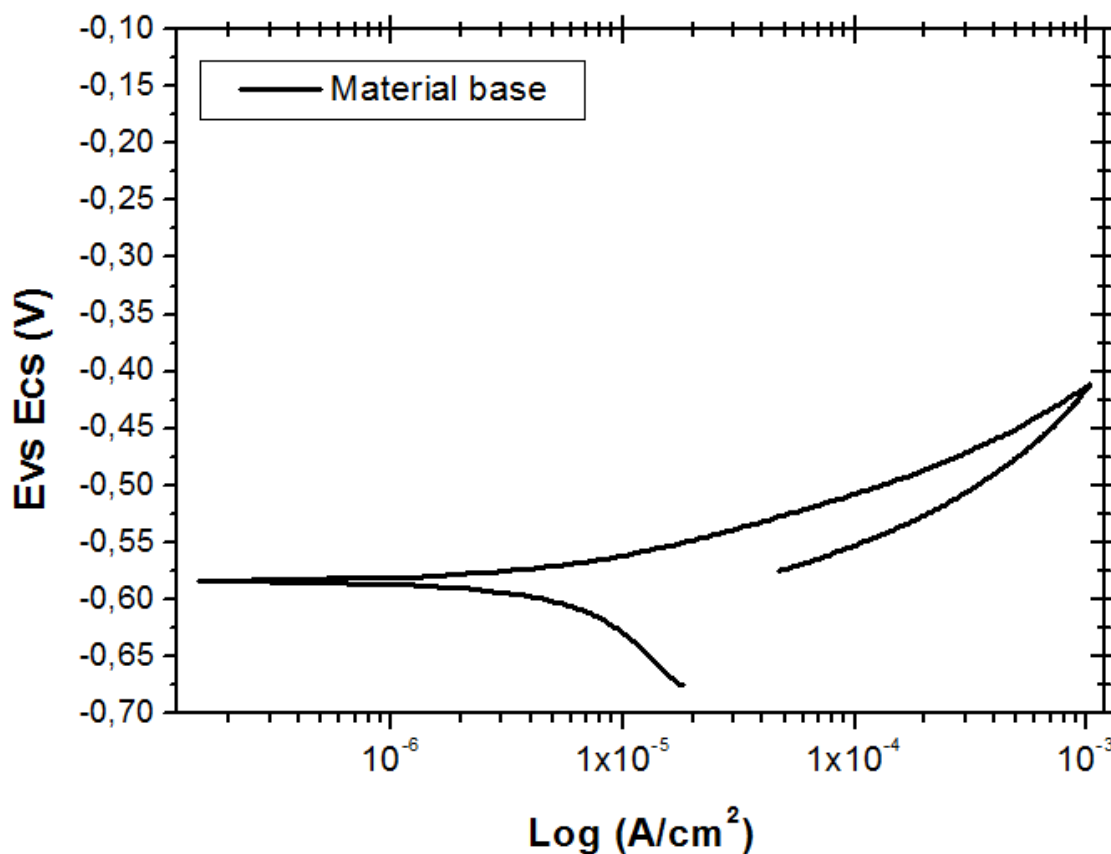
Figura 4.3. Imagem da calota obtida após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa no aço AISI 4340 sem tratamento de superfície sobre condições ambiente.



Fonte: Própria.

Verificou-se o comportamento a corrosão do material base, por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl $0,6 \text{ Mol.L}^{-1}$, cujo resultado do material base sem tratamento de superfície é apresentado na figura 4.4. Verifica-se que o potencial de corrosão (E_{CORR}) foi de -584 mV , valores próximos ao observado por Semino (1976). O autor ainda comenta que a corrosão nesses aços ocorre devido à quebra da camada passiva em soluções de cloreto de sódio (NaCl) com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Já os autores Telles (2003) e Rocha filho (2015) comentam que um pite pode ser iniciado a partir de um defeito de superfície localizado, como um arranhão ou uma pequena variação da composição química existente devido a inclusões presentes no material.

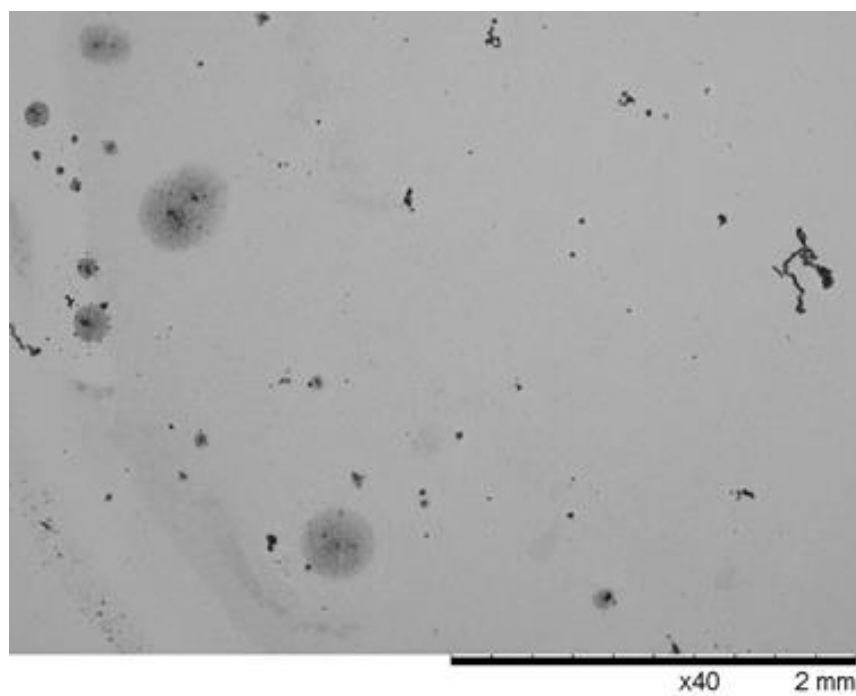
Figura 4.4. Curva de polarização cíclica do material base.



Fonte: Própria.

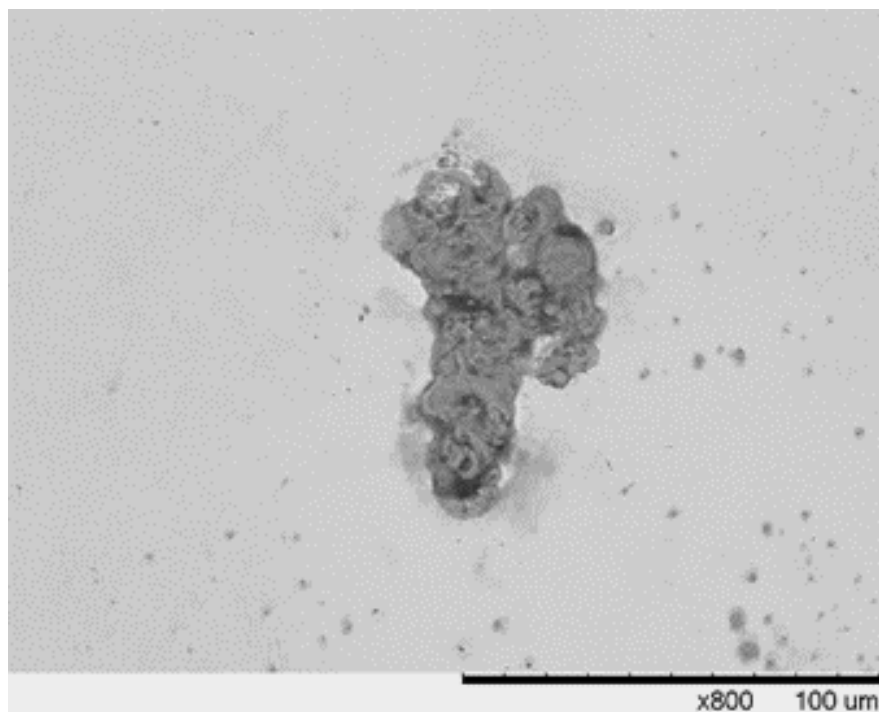
Após os ensaios de corrosão, verificou-se a superfície do aço AISI 4340 com a formação dos pites na região de aplicação do ensaio de polarização cíclica. A figura 4.5 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do material sem tratamento de superfície (material base), ilustrando que o mecanismo de corrosão atuante foi corrosão por pite. É possível visualizar a formação de muitos pites na região de aplicação do ensaio de corrosão, evidenciando quebra da barreira passiva da superfície metálica e a formação de pites com formatos radiais com degradação/desprendimento das camadas internas e pites com profundidade maior que seu diâmetro. Através da figura 4.6 é possível observar a formação dos pites com mais detalhes, utilizando ampliação de 800X.

Figura 4.5. Superfície do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície após ensaio de polarização cíclica.



Fonte: Própria.

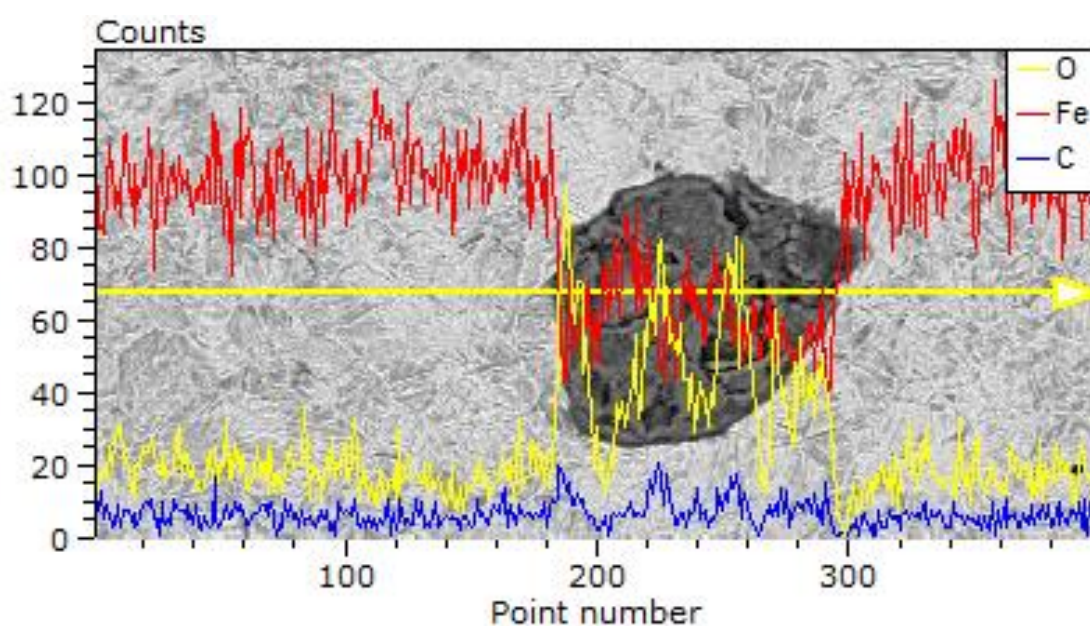
Figura 4.6. Formação de um pite com desprendimento de camada internas.



Fonte: Própria.

Também, realizou-se a análise EDS em linha de um pite formado sobre a superfície do material base (temperado e revenido), a qual é apresentado na figura 4.7. Após traçar uma reta sobre a região de análise (linha amarela indicada na figura 4.7.), definiu-se a composição química na região da linha. Assim observa-se a diminuição na quantidade de elemento ferro na região de formação do pite e o aumento na quantidade do elemento oxigênio, comprovando que esta é uma região onde há a formação de óxidos de ferro, sendo este o produto resultante da corrosão em materiais ferrosos (GENTIL, 2011).

Figura 4.7. Análise da composição química via EDS em linha de um pite formado em material base após ensaio de corrosão

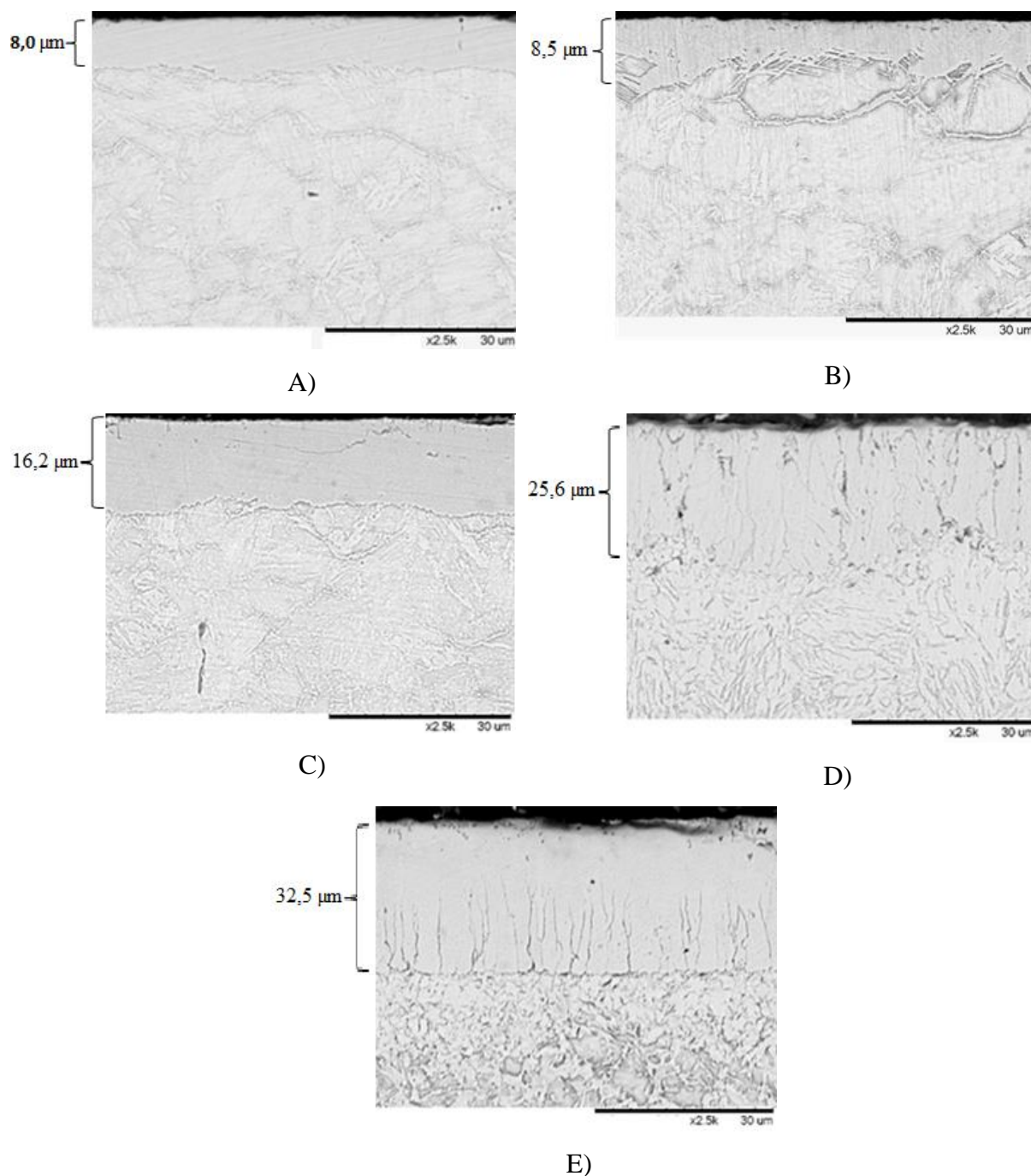


Fonte: Própria.

4.2. Nitrocementação a plasma

Através da realização de análises metalográficas, foi possível observar a camada de compostos (camada branca) formada após os tratamentos nitrocementação em diferentes temperaturas. A figura 4.8 apresenta as imagens obtidas por MEV do aço AISI 4340 nitrocementado a 400°C, 450°C, 500°C, 525°C e 550°C, evidenciando a formação da camada composta. Segundo literaturas, a camada composta (camada branca) resultante da nitrocementação pode ser formada por diversas fases, entre elas a fase ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ e a fase γ' - $\text{Fe}_4(\text{C},\text{N})$ (BELL, 2000; LY E MANORY, 1996).

Figura 4.8. Corte transversal em amostras de aço AISI 4340 nitrocementadas a 400° C (A), 450°C (B), 500°C (C), 525 °C (D) e 550°C (E).



Fonte: Própria.

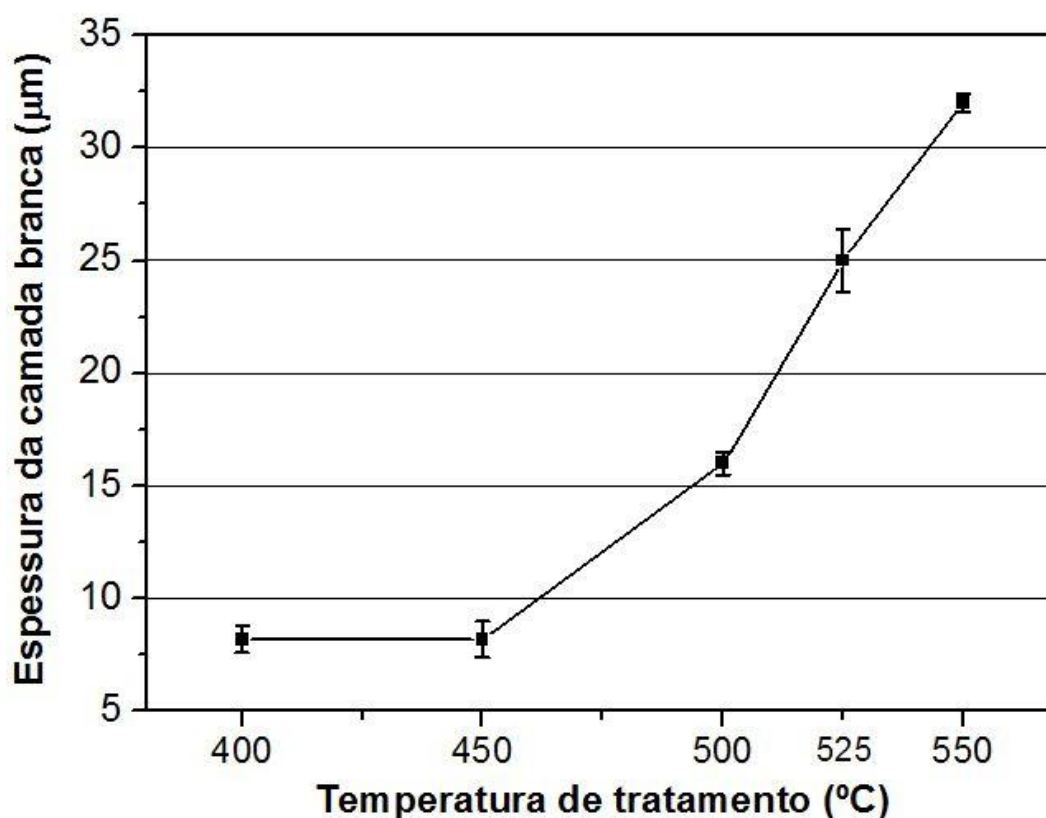
Para o tratamento de nitrocementação realizado a 400°C obteve-se a formação de uma camada de aproximadamente 8 μm, a qual formou-se homogênea por toda a superfície do substrato, revelando que é possível a obtenção de camadas nitrocementadas a partir de temperaturas mais baixas, sem porosidade e trincas. Aumentando a temperatura de tratamento para 450°C, observa-se a formação da camada branca levemente mais espessa, com 8,5 μm, sendo

possível observar regiões onde houve maior taxa de difusão do nitrogênio e carbono, formando nitreto que contornam os grãos abaixo da camada branca. Com o aumento da temperatura de tratamento para 500° C houve um aumento na espessura da camada composta, atingindo valores de aproximadamente 16 μm , revelando que camadas mais espessas são atingidas quando utiliza-se temperaturas mais elevadas, porém, observa-se a presença de trinca na camada.

O aço AISI 4340 nitrocementado a temperaturas de 525°C e 550°C apresentaram camadas brancas com espessura de aproximadamente 25 μm e 32 μm , respectivamente. Observa-se também que a camada branca formada a essas temperaturas apresenta defeitos de poros e trincas em sua formação em grande quantidade.

Através da figura 4.9 é possível observar um gráfico comparativo das espessuras das camadas brancas formadas pela temperatura de nitrocementação utilizada nos tratamentos.

Figura 4.9. Gráfico de espessura da camada branca X temperatura de nitrocementação.



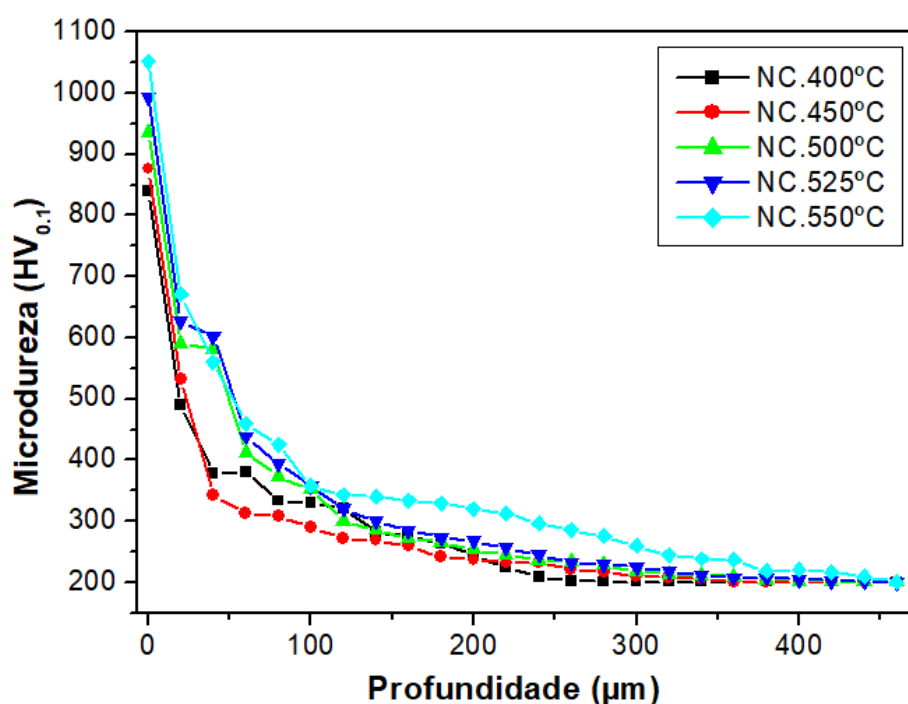
Fonte: Própria.

Observa-se que a espessura das camadas brancas formadas a diferentes temperaturas possuem baixa margem de erro, indicando que as camadas brancas se formaram com espessura homogêneas pelo processo de nitrocementação a plasma. O único material que apresentou margem de erro mais elevada foi o material nitrocementado a temperatura de 525°C.

Dessa forma, verificou-se que com o aumento da temperatura de tratamento, houve a formação de camadas brancas mais espessas devido a taxa de difusão do nitrogênio e do carbono para o interior da amostra ser maior (SOHI, 2010), porém temperaturas acima de 500 °C apresentaram defeitos de formação na camada branca, com presença de trincas e poros. Li & Manory (1996) observaram o mesmo efeito de poros e trincas e explicam que o processo de trincas ocorre devido a incompatibilidade da rede cristalina das fase ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ e γ' - $\text{Fe}_4(\text{C},\text{N})$, as quais podem gerar falha localizada ou trincas. Além disso, altas taxas de difusão de nitrogênio e carbono para a superfície do metal favorecem o aparecimento de poros na camada formada.

Através do perfil de dureza foi possível obter informações sobre o valor da microdureza na camada de compostos e também o valor da espessura camada de difusão do material, tendo em vista que não é possível verificar a espessura da camada de difusão por meio de análises metalográficas. A figura 4.10 ilustra o perfil de dureza obtido para os materiais nitrocementados a diferentes temperaturas.

Figura 4.10. Perfil de dureza do aço AISI 4340 nitrocementado a diferentes temperaturas.



Fonte: Própria.

O primeiro ponto indica a dureza superficial do material, e os demais pontos indicam a dureza da camada de difusão. A dureza é maior na superfície devido à formação da camada composta e cai quando atinge a camada de difusão. Assim que a camada de difusão termina, a dureza obtida é a mesma do substrato (200HV). Através da tabela 4.2 é possível verificar os

valores de microdureza, espessura da camada branca, espessura da zona de difusão e espessura total das camadas obtidas nos materiais nitrocementados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.2. Valores de microdureza e espessura das camadas após os tratamentos de nitrocementação a plasma com diferentes temperaturas de tratamento.

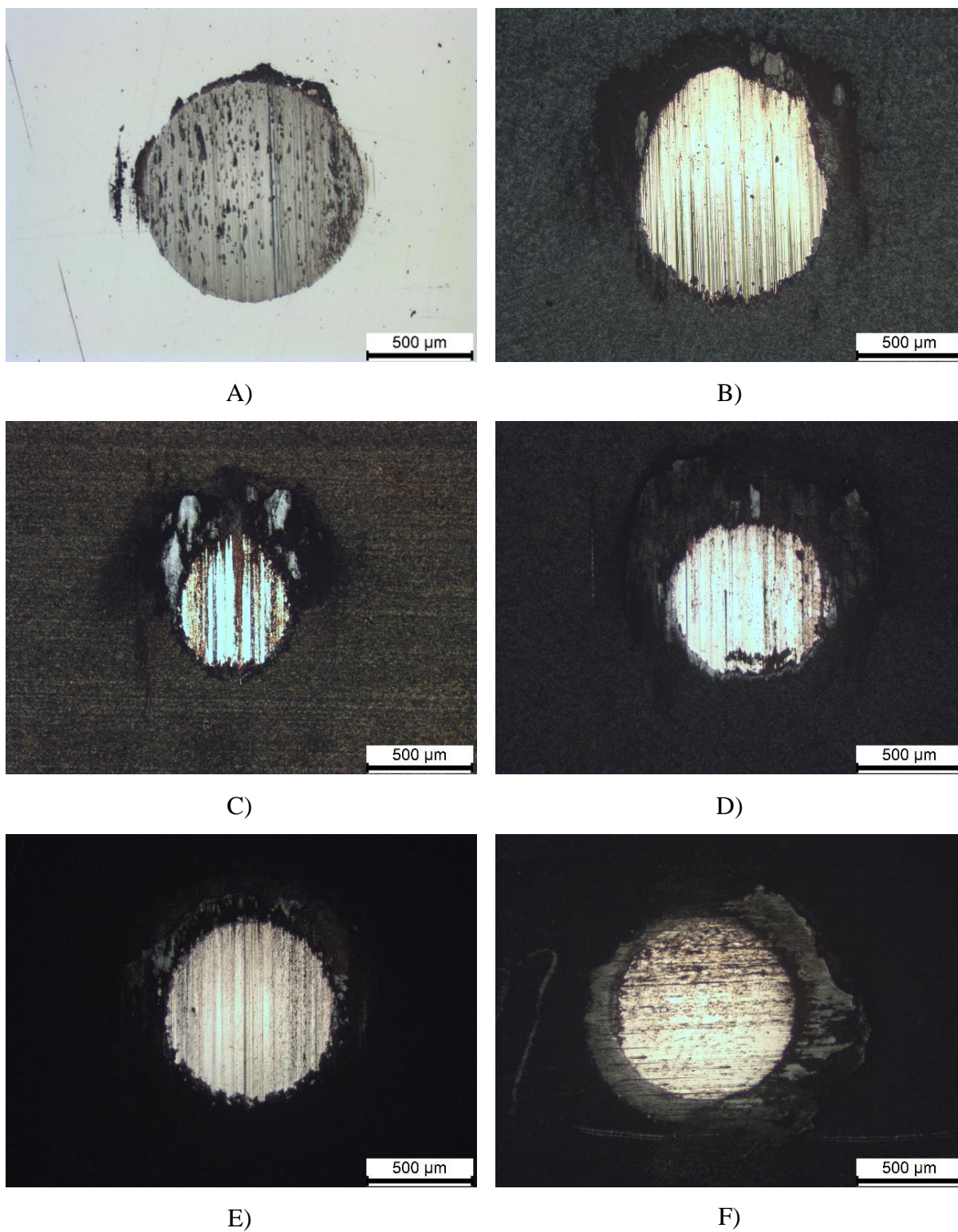
Temperatura de Nitrocementação	Dureza da camada (HV)		Espessura da camada (µm)		
	Branca	Difusão	Branca	Difusão	Total
400°C	839	490 – 200	8,0	231	239,2
450°C	876	533 – 200	8,5	311	319,2
500°C	936	591 – 200	16,2	373	389,2
525°C	993	624 – 200	25,6	394	419,6
550°C	1051	671 – 200	32,5	407	439,5

Fonte: Própria.

Os resultados mostram que, com o aumento da temperatura de nitrocementação, as camadas brancas possuem dureza mais elevada e camadas de difusão mais espessas são atingidas. Esse fato é coerente, pois o coeficiente de difusão dos elementos é maior quando utiliza-se temperaturas mais elevadas, assim quando aumenta-se a temperatura de tratamento, há um maior coeficiente de difusão do nitrogênio e do carbono na superfície metálica, aumentando também sua dureza e a espessura das camadas branca e de difusão (CALLISTER, 2013).

Através de ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa, foi possível verificar a influência da temperatura de nitrocementação na resistência ao desgaste dos materiais nitrocementados, sendo que, quanto menor o diâmetro da calota, maior resistência ao desgaste esse material possui. A figura 4.11 apresenta as imagens das calotas obtidas após os ensaios.

Figura 4.11. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A) e aço AISI 4340 nitrocementados a 400 °C (B), 450 °C (C), 500 °C (D), 525 °C (E), 550 °C (F)

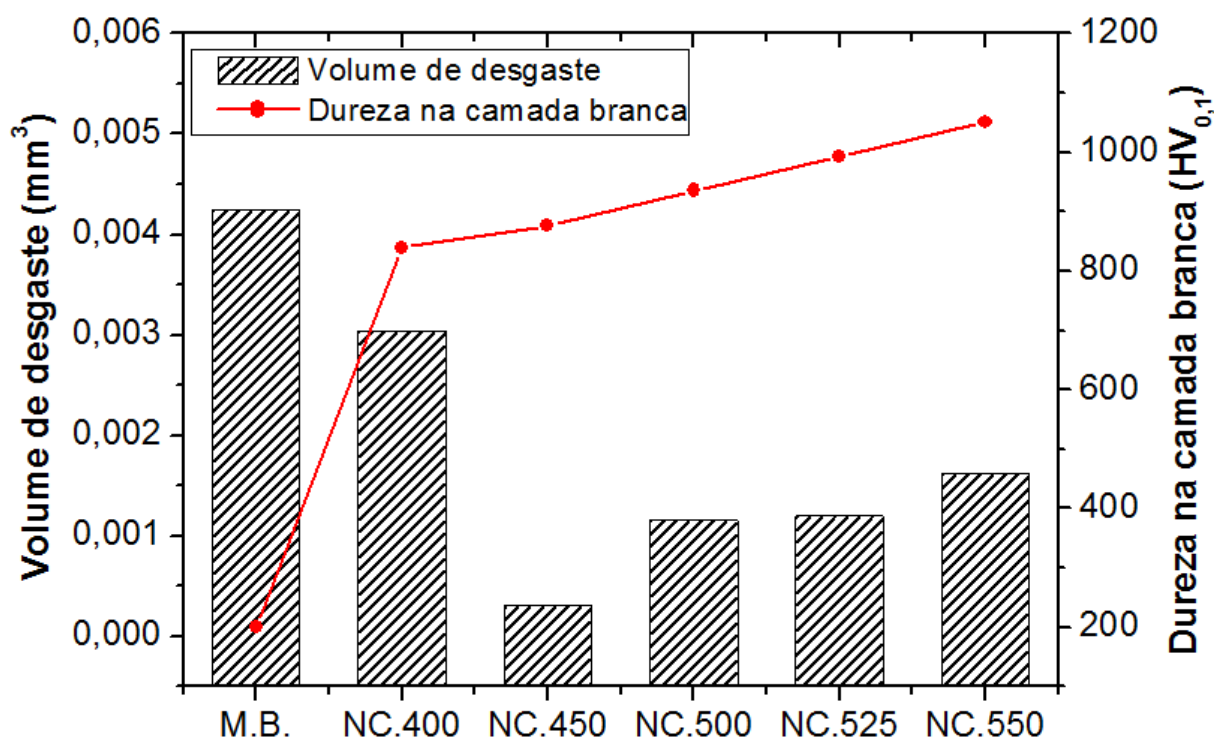


Fonte: Própria.

Observa-se que para todos os materiais nitrocementados, o mecanismo predominante de desgaste ocorreu por riscamento. O material nitrocementado a 400°C possui diâmetro da calota de 942 μm , obtendo volume de desgaste de $3,04 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. O material nitrocementado a 450°C possui diâmetro da calota de 529 μm , obtendo volume de desgaste de $3,03 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. O material nitrocementado a 500°C possui diâmetro da calota de 740 μm , obtendo volume de desgaste de $1,15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. O material nitrocementado a 525°C possui diâmetro da calota de 746 μm , obtendo volume de desgaste de $1,19 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. E o material nitrocementado a 550°C apresentou diâmetro da calota de 805 μm , obtendo volume de desgaste de $1,62 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

A figura 4.12 apresenta o volume de desgaste do material base e dos materiais nitrocementados em função da temperatura de tratamento de nitrocementação e dureza da camada branca.

Figura 4.12. Volume de desgaste X Temperatura de nitrocementação X Dureza na camada branca.



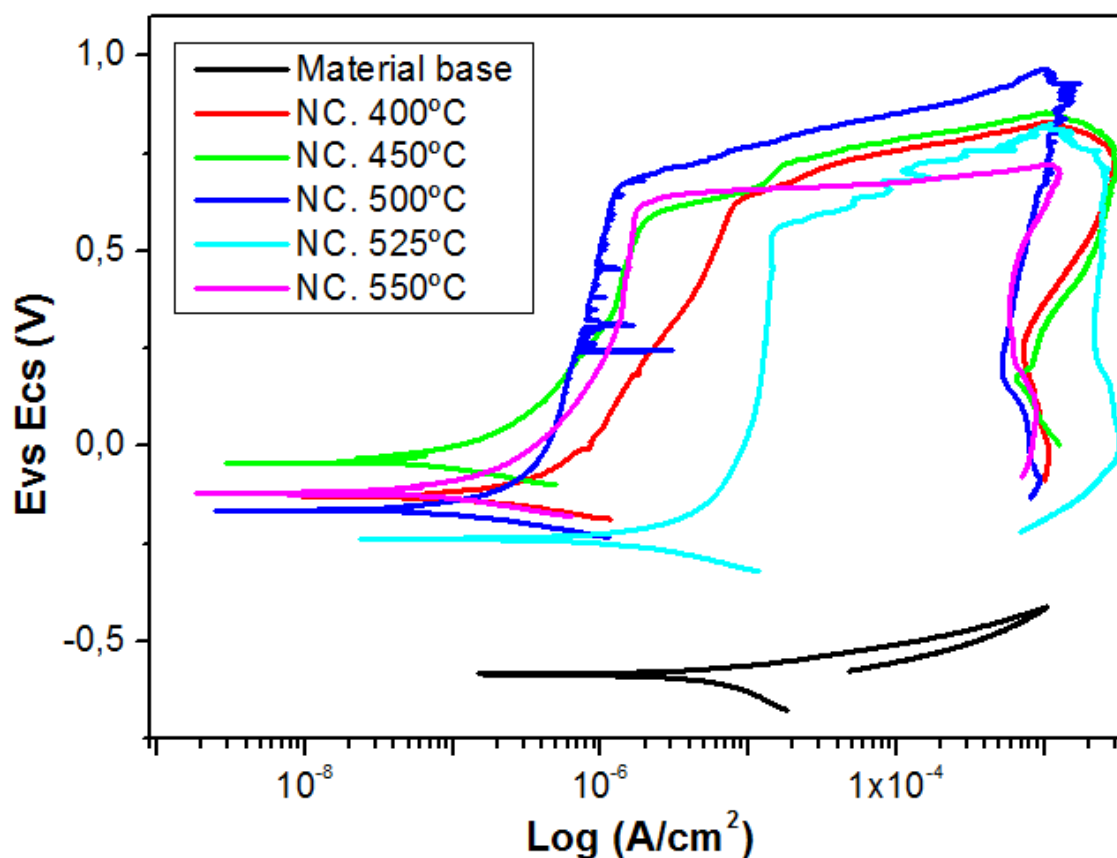
Fonte: Própria.

Verifica-se que todas as temperaturas de nitrocementação proporcionaram aumento da resistência ao desgaste do material, resultados também observados por Sohi et al. (2010). A temperatura de nitrocementação que induziu a maior resistência ao desgaste, foi a temperatura de 450°C, devido possuir boa relação de dureza e espessura da camada. O volume de desgaste

observado para a amostra nitrocementada a 400°C foi o maior em relação aos outros materiais tratados, devido possuir camadas mais finas e com durezas inferiores. Já os materiais nitrocementados a 500°C, 525°C e 550°C, apesar de possuírem camadas mais espessas e mais duras, apresentaram volumes de desgaste intermediários. Como observado por Pereira Neto et. al. (2016) e Dalibon (2012), quando as camadas brancas possuem dureza e espessura muito elevada, estas camadas se tornam frágeis, o que pode ocasionar sua fácil remoção no ensaio de desgaste, comportando-se como um abrasivo e aumentando a severidade do ensaio, o que explica o resultado obtido.

Verificou-se o comportamento a corrosão dos materiais nitrocementados a diferentes temperaturas, por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 0,6 Mol.L⁻¹. A figura 4.13 apresenta as curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície e com tratamento de nitrocementação a plasma a diferentes temperaturas.

Figura 4.13. Curva de polarização cíclica para o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base) e nitrocementados (NC) a 400°C, 450°C, 500°C, 525°C e 550°C.



Fonte: Própria.

No ensaio de polarização cíclica, o potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial que indica o início do processo de corrosão do material, sendo o ponto com o menor valor da densidade de corrente. Ranalli (2009) comenta que a densidade de corrente é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, quanto maior a corrente, maior a corrosão. Observa-se que a densidade de corrente para o material base está na escala de 9×10^{-6} (Log A/cm²), e para os materiais nitrocementados o valor da densidade de corrente está na escala de 9×10^{-8} (Log A/cm²), indicando que o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície possui maior velocidade de reação de corrosão, e consecutivamente, terá maiores taxas de corrosão anuais.

Além disso, potenciais de corrosão (E_{corr}) com valores mais positivos no eixo y também indicam maior resistência a corrosão dos materiais. A tabela 4.3 apresenta os valores obtidos dos potenciais de corrosão dos materiais sem tratamento de superfície (material base) e com tratamento de superfície de nitrocementação a plasma.

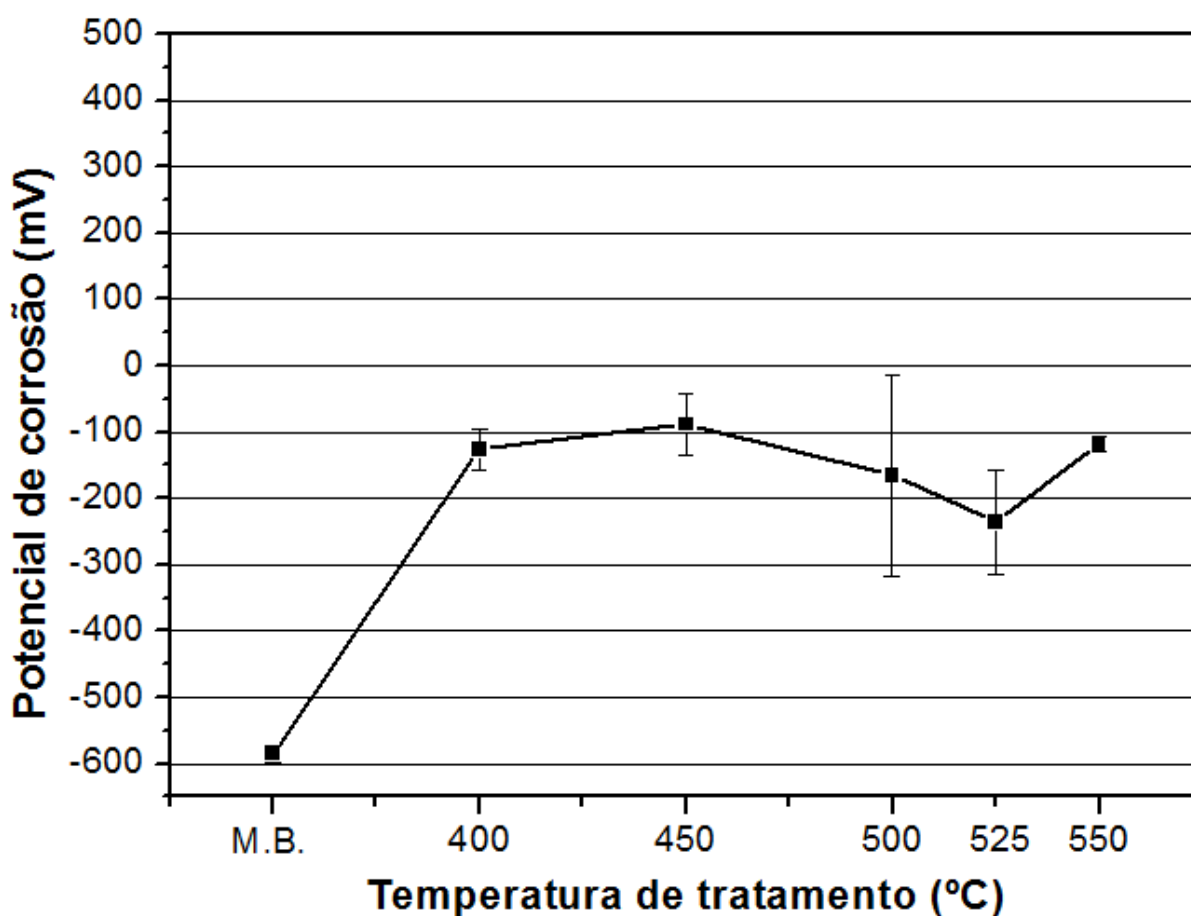
Tabela 4.3. Potenciais de Corrosão do aço AISI 4340 após tratamento de nitrocementação a plasma com diferentes temperaturas.

Amostra	Potencial de Corrosão (E_{CORR})	Desvio
Material Base	-586 mV	± 13 mV
Nitrocementação 400 °C	-149 mV	± 13 mV
Nitrocementação 450 °C	-83 mV	± 45 mV
Nitrocementação 500 °C	-163 mV	± 172 mV
Nitrocementação 525 °C	-236 mV	± 77 mV
Nitrocementação 550 °C	-118 mV	± 12 mV

Fonte: Própria.

Observa-se que todos os materiais nitrocementados apresentaram potenciais de corrosão (E_{corr}) mais positivos quando comparados ao material sem tratamento de superfície, o que significa que os materiais nitrocementados possuem maior resistência a corrosão comparado ao material base. Isso ocorre devido a formação da camada branca sobre a superfície do material, criando uma barreira resistente contra a corrosão. A figura 4.14 apresenta o valor do potencial de corrosão em função da temperatura de tratamento de nitrocementação.

Figura 4.14. Potencial de corrosão X temperatura de nitrocementação.

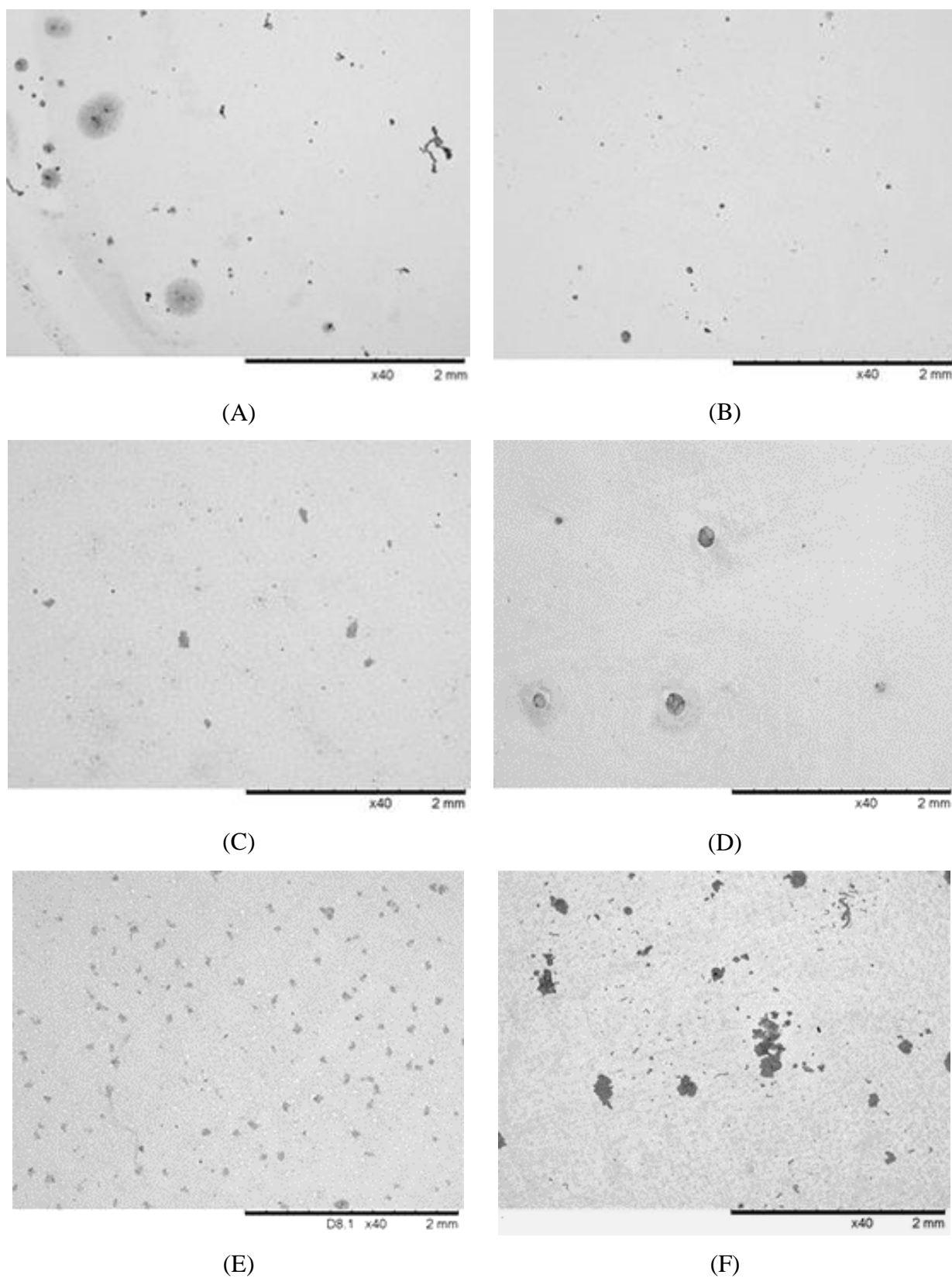


Fonte: Própria.

A temperatura de nitrocementação que proporcionou potencial de corrosão mais positivo foi a temperatura de 450°C. Analisando a barra de erro dos potenciais de corrosão obtidos a partir da tréplica dos ensaios de corrosão, observa-se que as demais temperaturas de nitrocementação também podem proporcionar potenciais de corrosão mais positivos que o material base. Porém, a temperatura de 525°C apresentou o potencial de corrosão mais negativo entre as temperaturas de nitrocementação estudadas, sendo a camada que apresentou maior quantidade de defeitos de trincas e poros em sua formação. A espessura da camada, a porosidade, a microestrutura e o tipo de fase formada na camada branca influenciam diretamente nos resultados de corrosão do material (BASSO, 2009).

A figura 4.15 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos materiais nitrocementados a diferentes temperaturas submetidas no ensaio de corrosão, sendo possível observar a formação dos pites na região de aplicação do ensaio de polarização cíclica.

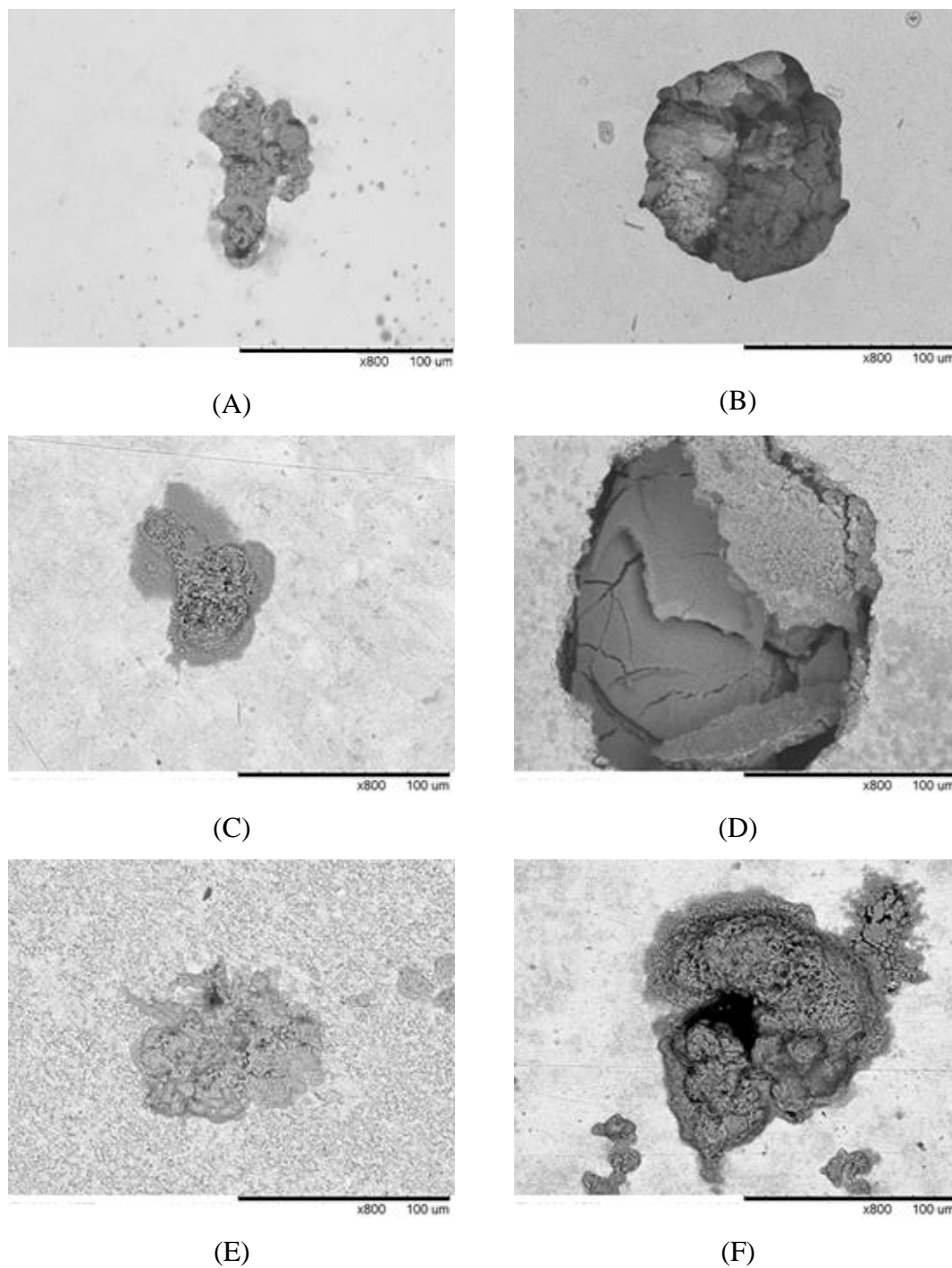
Figura 4.15. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica. Material base (A), amostra com tratamento de nitrocementação a 400°C (B), 450°C (C), 500°C (D), 525°C (E) e 550°C (F).



Fonte: Própria.

Todas as superfícies nitrocementadas apresentaram a formação de pites, indicando que houve quebra da camada passiva dos materiais. Também, é possível verificar um aumento na quantidade e tamanho dos pites produzidos com aumento da temperatura de tratamento. A figura 4.16 apresenta imagens mais detalhadas dos pites.

Figura 4.16. Pites formados no material base (A), e nitrocementados a 400°C (B), 450°C (C), 500°C (D), 525°C (E) e 550°C (F).



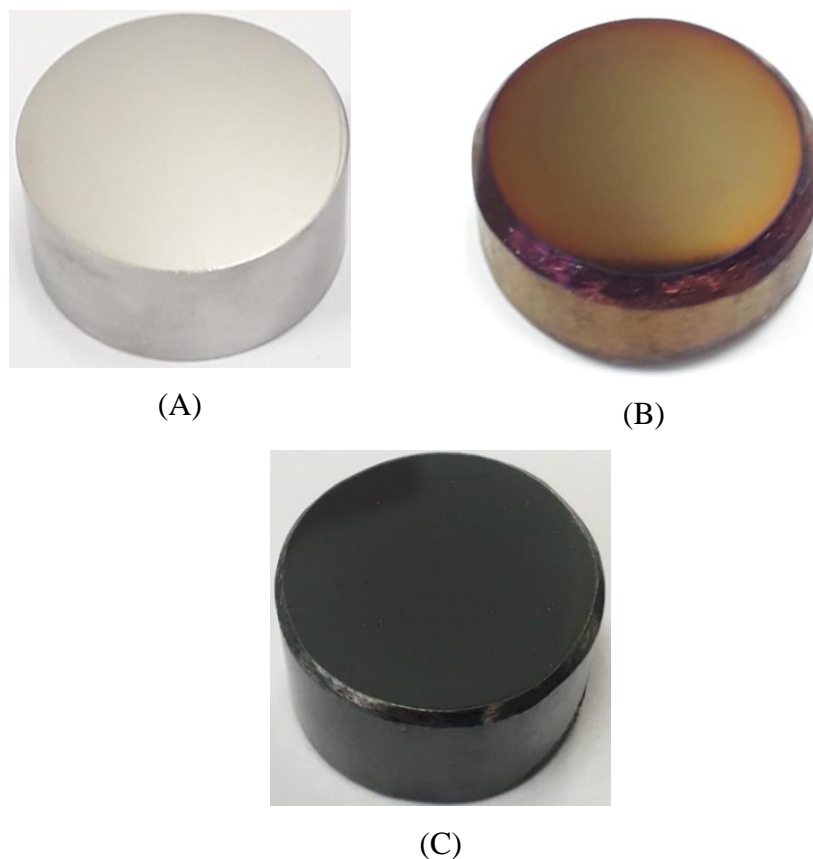
Fonte: Própria.

Analisando os pites formados na superfície dos materiais, todos os materiais nitrocementados possuem pites com mais de 2 mm de profundidade, indicando que houve perfuração da camada composta em todos os casos, mesmo nas camadas mais espessas (máx. 33 μ m), formadas a temperaturas mais elevadas de tratamento (>500°C). A formação dos pites em materiais nitrocementados pode ocorrer devido a presença de porosidades na camada branca, as quais atuam como sítios ativos para nucleação e propagação do pite (RANALLI, 2009).

4.3. Filme DLC

Realizou-se a deposição do filme DLC sobre a superfície do aço AISI 4340 revestido com filme de silício amorfo, tendo como objetivo estudar o efeito da resistência ao desgaste e a corrosão desse tratamento de superfície. A figura 4.17 apresenta as imagens das amostras de aço AISI 4340 antes da deposição dos filmes de silício e DLC (aspecto polido) – figura 4.17(a), após a deposição de filme de silício amorfo como intercamada (aspecto amarelo) – figura 4.17(b), e após a deposição do filme DLC (aspecto negro) – figura 4.17(c), cor característica deste filme.

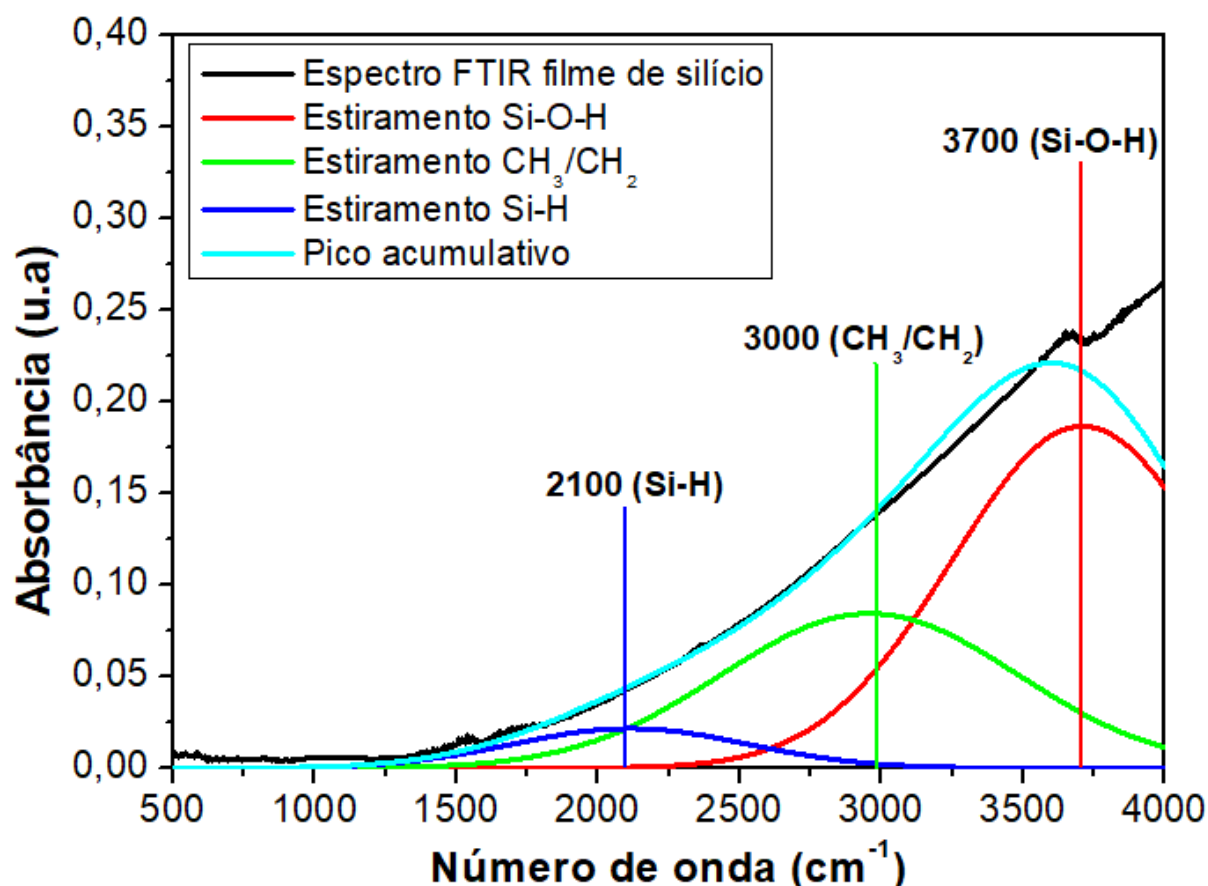
Figura 4.17. Imagens de amostras de aço AISI 4340 polida (A), revestida com de filme de silício amorfo como intercamada (B), e com revestido com filme DLC (C).



Fonte: Própria.

A caracterização do filme de silício foi realizada através da técnica de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a qual, após deconvolução de curvas gaussianas, foi possível identificar os grupos funcionais presentes no filme de silício. A figura 4.18 apresenta o espectro FTIR obtido para o filme de silício amorfo utilizado como intercâmara entre o substrato metálico e o filme DLC.

Figura 4.18. Espectro FTIR obtido para o filme de silício amorfo utilizado como intercâmara.



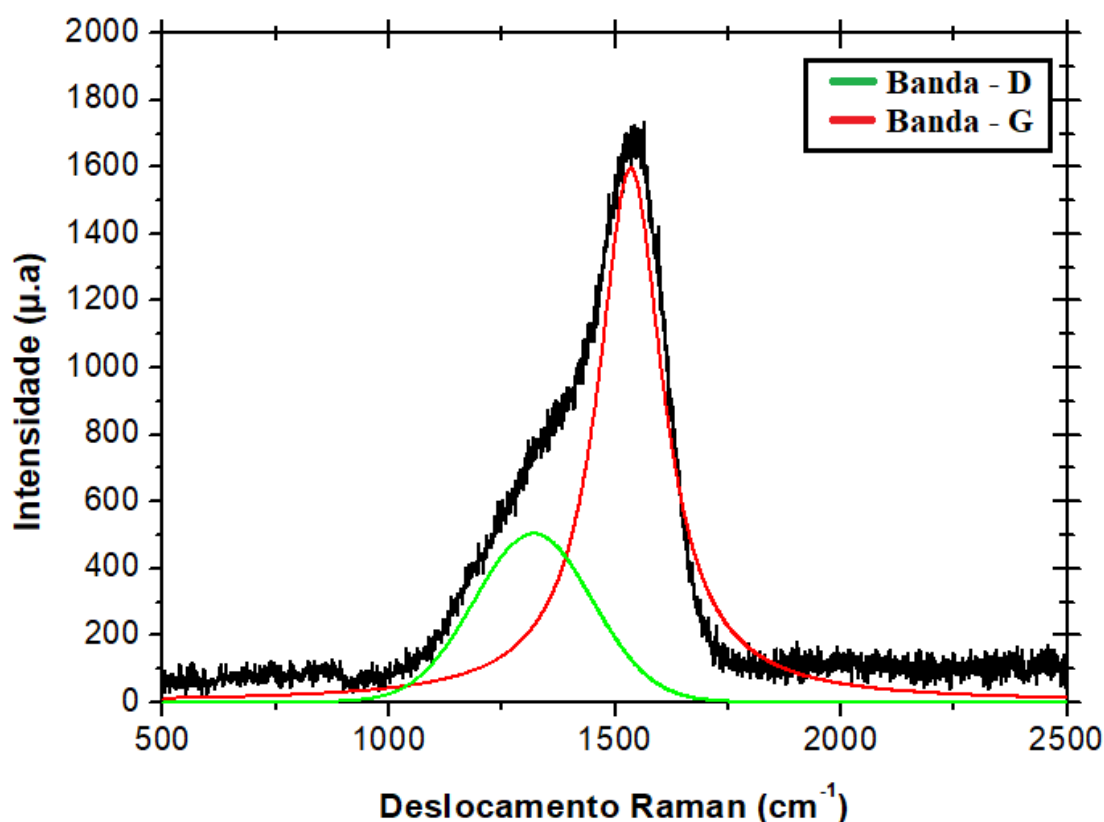
Fonte: Própria.

O espectro FTIR do filme de silício apresenta uma banda em 3700 cm^{-1} , correspondente ao estiramento das ligações Si-O-H (SOUZA, 2018), sendo que essa banda possui a maior intensidade de absorbância no espectro. Também foi encontrada uma banda em 3000 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação CH₃/CH₂ (SANTOS, 2012), com intensidade de absorbância intermediária. Encontrou-se uma banda com baixa intensidade de absorbância em 2100 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações Si-H (MASCAGNI, 2009). Este resultado indica a presença de um filme de organossilicone (SiO_xC_yH_z) formado sobre a superfície do aço AISI 4340, com a presença dos elementos hidrogênio, oxigênio e carbono em sua estrutura molecular. Filmes

depositados a partir de um plasma de sílica e organossilicone produzem camadas resistentes a corrosão devido inércia química e alta densidade química (RANGEL, 2019).

A caracterização do filme DLC foi realizada através de espectroscopia Raman. Os filmes de carbono tipo diamante (DLC) possuem duas bandas de interesse, as quais são chamadas de banda D e banda G e seus picos são encontradas nas regiões entre 800 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} (CASIRAGHI, 2005). A figura 4.19 apresenta o espectro Raman obtido do filme DLC.

Figura 4.19. Espectro Raman de filme DLC depositado sobre a superfície do aço AISI 4340 com intercamada de silício.



Fonte: Própria.

Os resultados apresentam espectros típicos de filmes de carbono amorfo (a-C:H). Após deconvolução de curvas lorentziana e gaussiana, observa-se a formação de dois picos típicos de filmes DLC, os quais são chamados de banda D e G, e são referentes a hibridização sp^3 e sp^2 do carbono (SHARIFAHMADIAN, 2019). A hibridização sp^3 é referente as ligações presentes no diamante, e a hibridização sp^2 é referente as ligações presentes no grafite (ERDEMIR, A. DONNET. 2006). A tabela 4.4 apresenta os valores do deslocamento Raman das bandas D e G, a intensidade dos picos e a porcentagem atômica de hidrogênio dos filmes DLC realizados neste trabalho.

Tabela 4.4. Valores do deslocamento Raman, intensidade das bandas D e G, e porcentagem atômica de hidrogênio nos filmes DLC.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)		Intensidade (μ.a)		% at. H.
Banda – D	Banda – G	Banda – D	Banda – G	
1360	1549	504	1589	31,76

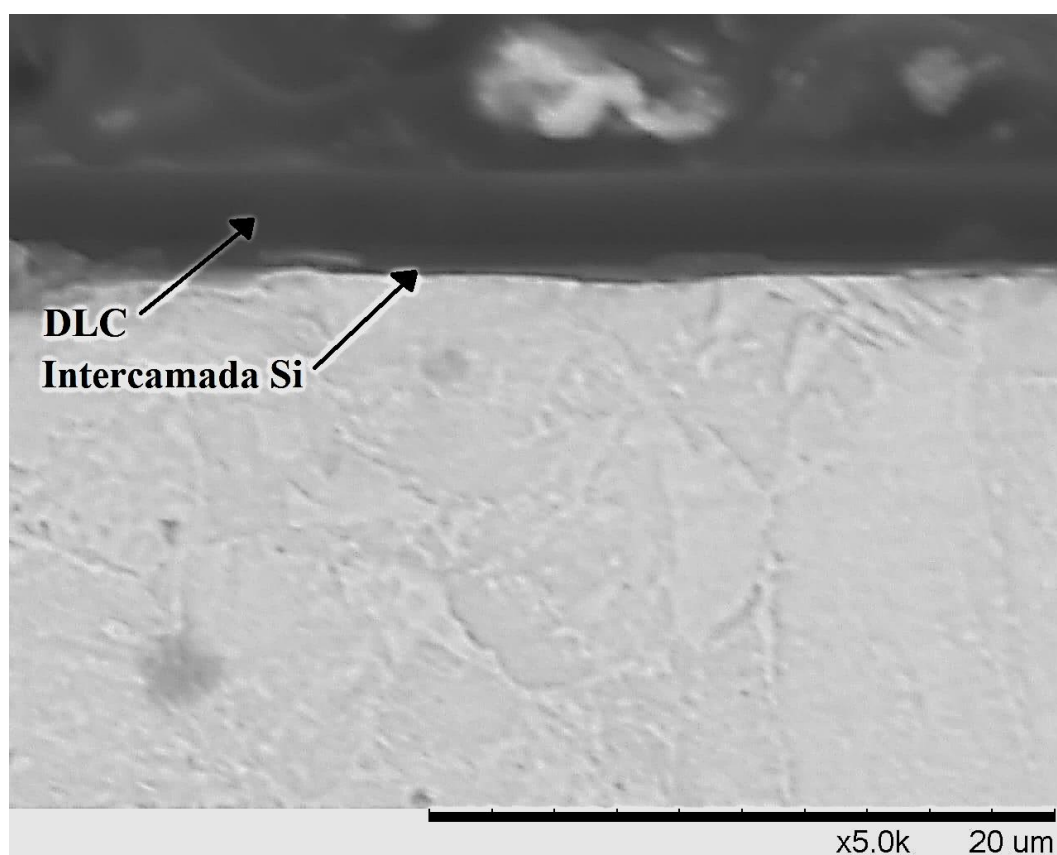
Fonte: Própria.

Para os filmes DLC realizados neste trabalho, encontrou-se a banda D e G com valores no deslocamento Raman muitos próximos aos relatados nas literaturas, indicando que o filme formado sobre a superfície do aço AISI 4340 realmente é um filme DLC (KOVACI, 2018; SOUZA, 2018). A intensidade dos picos das bandas D e G está relacionada com a quantidade de ligações sp³ e sp² presentes no filme DLC, dessa forma, os resultados indicam que a ligação sp² se encontra em maior proporção no filme, o que resulta em um filme DLC com estrutura predominante de grafite.

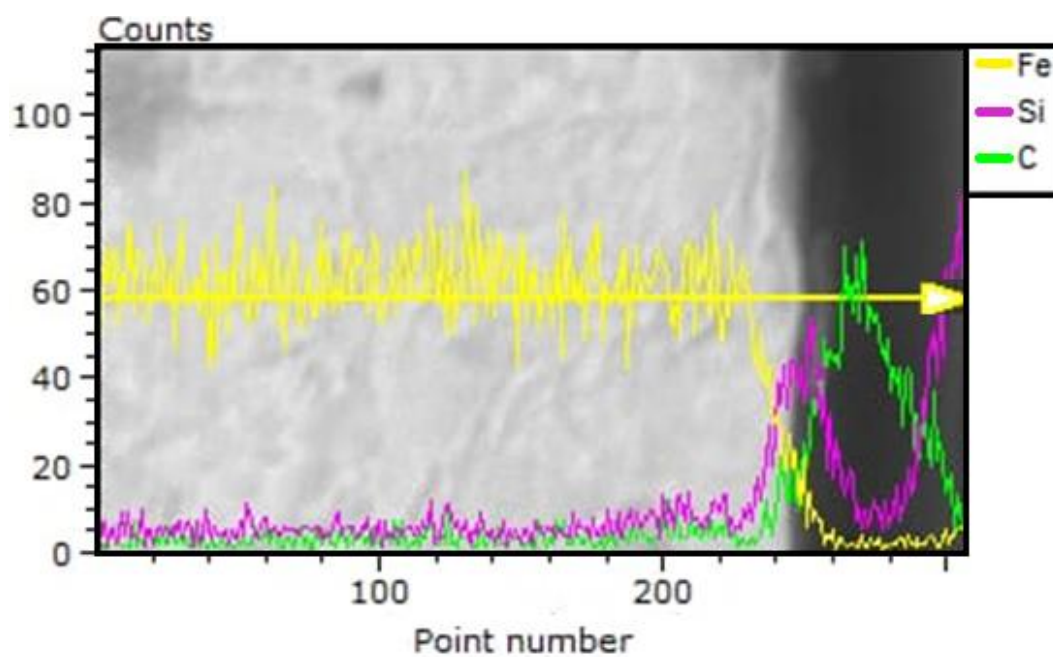
Através de cálculos teóricos, encontrou-se porcentagem atômica de hidrogênio de 30,24%, e de acordo com essa porcentagem, esses revestimentos podem ser do tipo a-C:H duro, porém é importante verificar também a quantidade de ligações sp² e sp³ presentes nos filmes para fazer tal afirmação (ROBERTSON, 2002), uma vez que esse resultado é obtido por análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS), o qual não foi realizado neste trabalho.

Por meio de ensaios metalográficos e imagens obtidas por MEV, foi possível verificar a formação das duas camadas depositadas sobre a superfície do aço AISI 4340, sendo o filme DLC formado acima da intercamada de silício. Para comprovar a formação do filme DLC e da intercamada de silício, realizou-se análise da composição química das camadas por meio de EDS via MEV. A Figura 4.20 apresenta imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço AISI 4340 com a deposição do filme de silício como intercamada e o filme DLC, além de apresentar a análise da composição química da região superficial contendo os diferentes tipos de filmes.

Figura 4.20. Seção de corte transversal de aço AISI 4340 com deposição de filme DLC e filme de silício como intercamada (A) e Composição química da seção de corte transversal do aço AISI 4340 com deposição de filme DLC e filme de silício como intercamada.



(A)



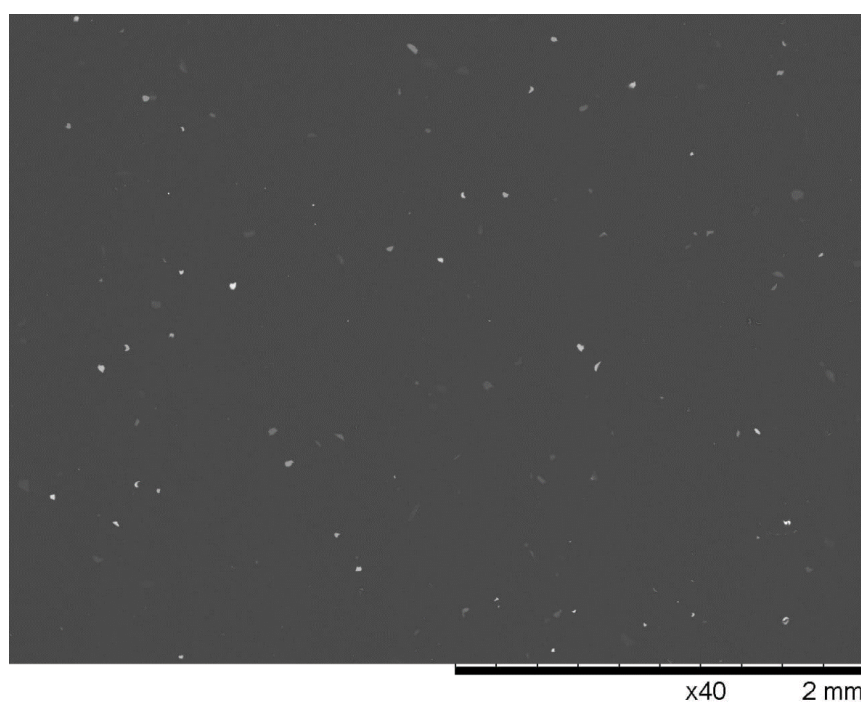
(B)

Fonte: Própria.

Através de imagens obtidas por MEV (figura 4.20 (A)), é possível visualizar duas camadas bem definidas formadas acima da superfície do aço AISI 4340, sendo essas camadas o filme DLC (coloração negra) e a intercamada de silício (coloração cinza), demonstrando que o filme DLC possui espessura de aproximadamente 2,5 μm e o filme de silício possui espessura de aproximadamente 300 nm. Após traçar uma reta sobre a região de análise (linha amarela indicada na figura 4.20 (B)), definiu-se a composição química na região da linha. Observa-se que no início da linha (da esquerda para a direita) há uma alta porcentagem de ferro (indicado pela cor amarela) apontando a região do substrato metálico. Posteriormente, observa-se um pico de coloração rosa (representando o elemento silício) revelando a formação de uma fina camada de silício entre o substrato metálico e o filme DLC. E por fim, observa-se um pico de coloração verde (representando o elemento carbono), o qual indica a formação de um filme a base de carbono, sendo este o filme DLC.

Através de uma análise microscópica da topografia do material com auxílio de microscópio eletrônico de Varredura (MEV), observou-se que a superfície do material revestido com filme DLC apresenta regiões com defeitos na formação do filme. A figura 4.21 apresenta a imagem dos defeitos de crescimento no filme DLC, correspondendo aos pontos brancos da imagem.

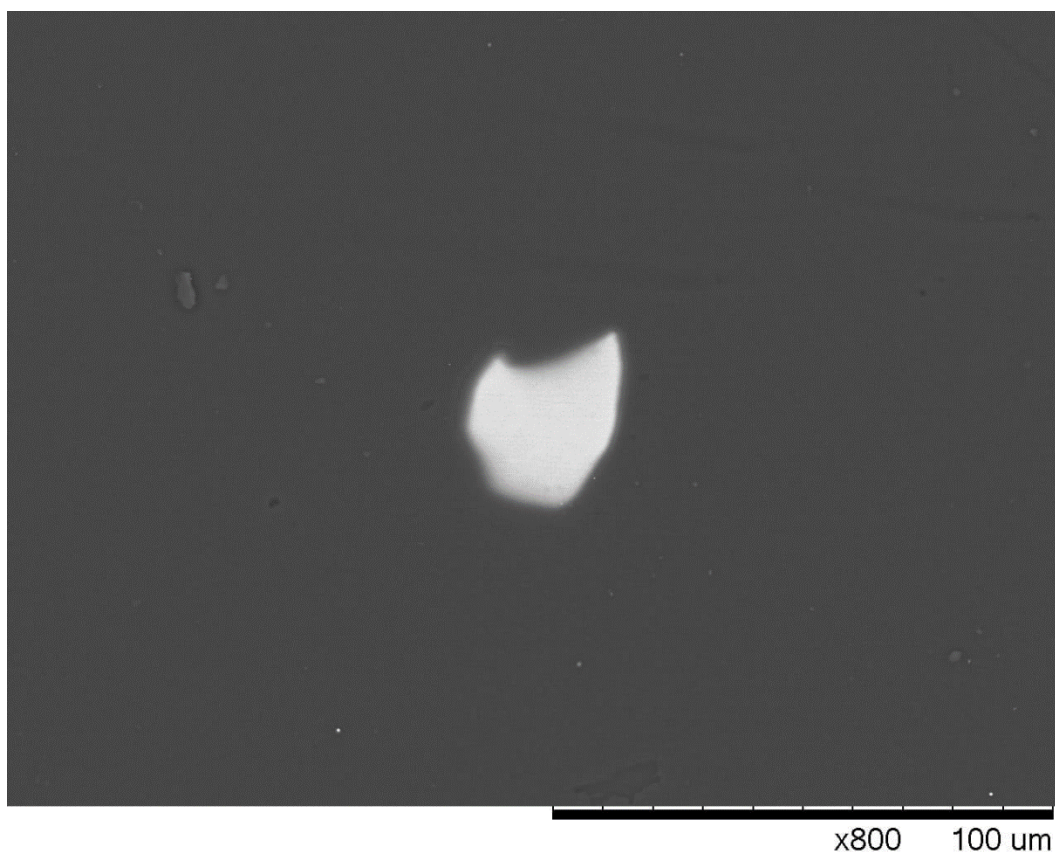
Figura 4.21. MEV da topografia do aço AISI 4340 revestido com filme DLC, apresentando muitos defeitos (pontos brancos) na formação do filme.



Fonte: Própria.

Observa-se que a superfície do aço AISI 4340 revestida com filme DLC possui muitos defeitos de formação (pontos brancos), sendo estes orifícios que permitem que a solução corrosiva entre em contato com a superfície do material base, iniciando pontos de corrosão localizados nas regiões em que não há deposição de filme DLC (ILIC, 2019). A figura 4.22 apresenta com maior ampliação a imagem de um dos defeitos formados no filme DLC.

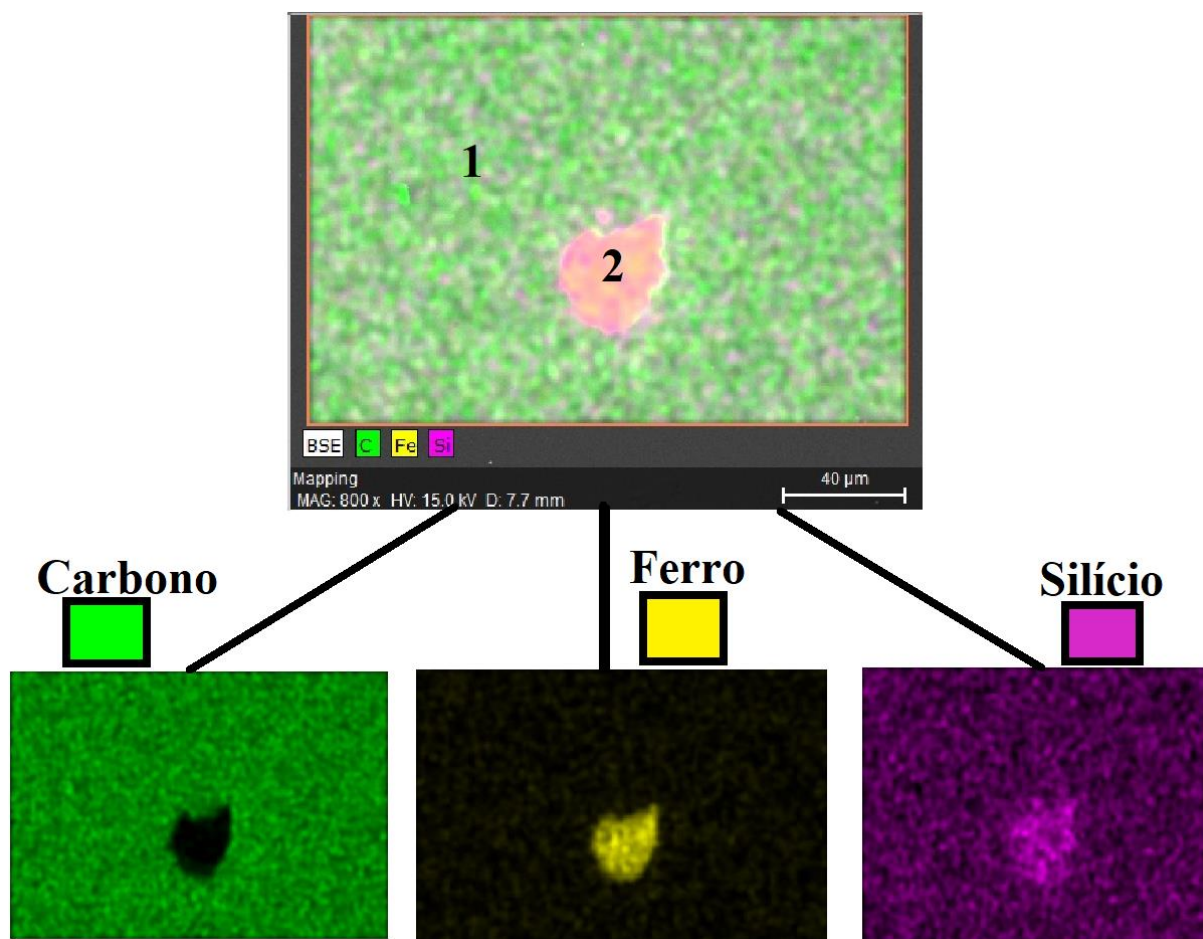
Figura 4.22. Detalhes na formação de um defeito do filme DLC depositado sobre a superfície do aço AISI 4340 com intercamada de silício.



Fonte: Própria.

Observa-se que esse defeito possui diâmetro médio de aproximadamente 30 μm, indicando que esta área não está recoberta por filme DLC, o que deixa o substrato metálico em contato com a atmosfera presente. Dessa forma, escolheu-se esse defeito para análise da composição química desta região. A figura 4.23 apresenta a análise da composição química em mapa da superfície do material com filme DLC obtida com auxílio de EDS via MEV.

Figura 4.23. Composição química da superfície do filme DLC (região 1) com a presença um defeito de crescimento do filme (região 2).

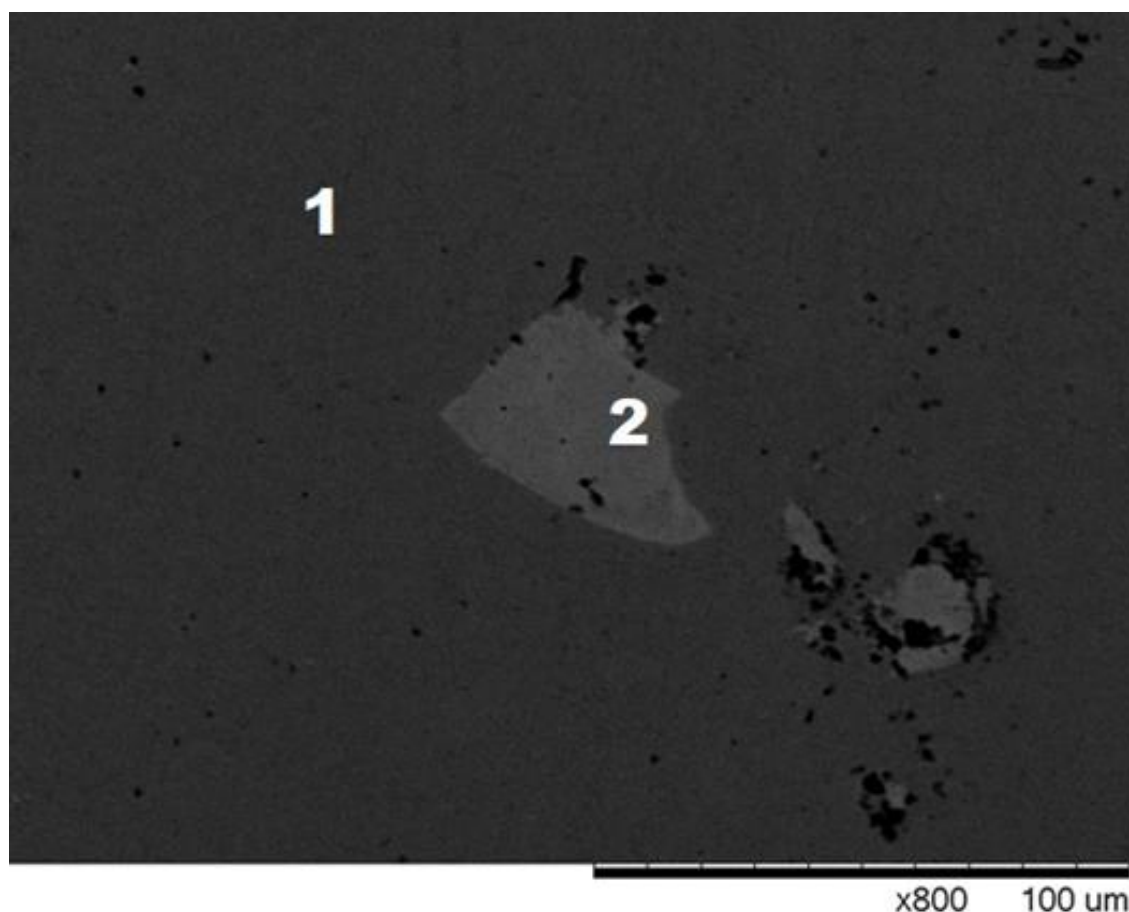


Fonte: Própria.

Observa-se pelo mapeamento da composição química da superfície do material que, após selecionar os elementos carbono, ferro e silício indicados pela coloração verde, amarela e roxa, respectivamente, a superfície com filme DLC (região 1) possui coloração com domínio da cor verde, indicando que esta região possui alta concentração de carbono, proveniente do filme DLC. Já a região 2 possui coloração amarela e roxa, indicando que esta região não possui filme DLC, apenas o ferro e a intercâmara de silício. Quando analisa-se a imagem dos elementos individualmente, verifica-se a falta de carbono no defeito do filme, e verifica-se que o filme de silício está depositado sobre toda a superfície do aço AISI 4340. O elemento ferro aparece apenas na região do defeito do filme, indicando que não há revestimento de filme DLC nesta região, apenas a intercâmara de silício. Dessa forma, optou-se por investigar a intercâmara de silício através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a superfície desse filme.

A figura 4.24 apresenta a imagem da superfície do material revestida com filme de silício, sendo possível verificar uma região com falha na deposição do filme de silício.

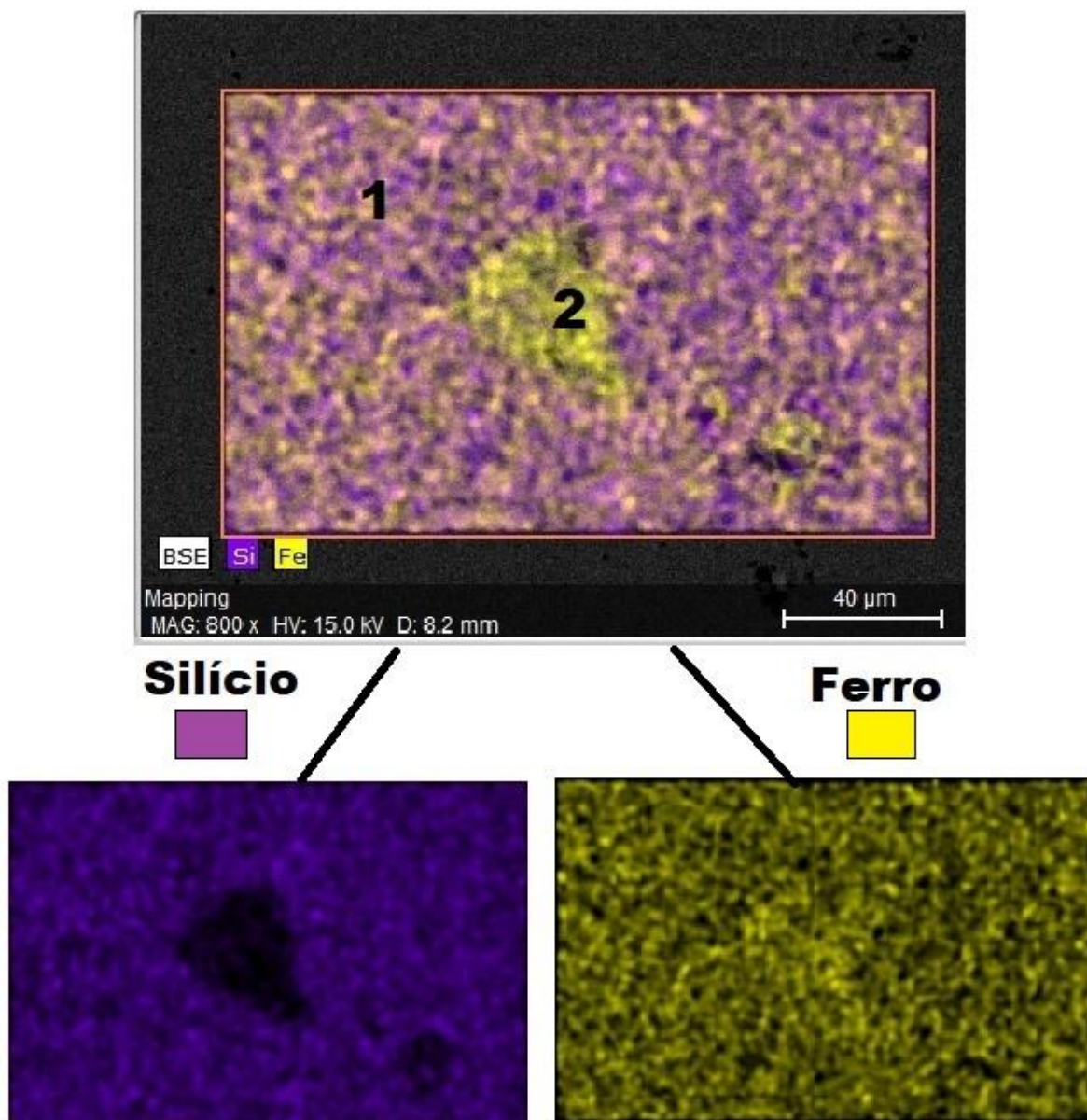
Figura 4.24. Superfície do aço AISI 4340 revestida com filme de silício amorfo (região 1) com a presença de um defeito em sua formação (região 2).



Fonte: Própria,

Observa-se que em regiões próximas ao acúmulo de impurezas na superfície do aço AISI 4340 (pontos pretos) houve falhas/defeitos no crescimento do filme de silício amorfo, os quais possuem formatos similares aos observados nos filmes DLC. Delfín (2018) estudou a influência dos parâmetros de processamento nas estruturas e propriedades do filme DLC e comenta que devido as impurezas presentes no substrato, como inclusões por exemplo, os filmes DLC podem apresentar defeitos em sua formação. A figura 4.25 apresenta a análise da composição química em mapa da superfície do material revestido com filme de silício, a qual foi obtida com auxílio de EDS via MEV.

Figura 4.25. Composição química da superfície do filme de silício (região 1) com a presença de um defeito na formação do filme (região 2).

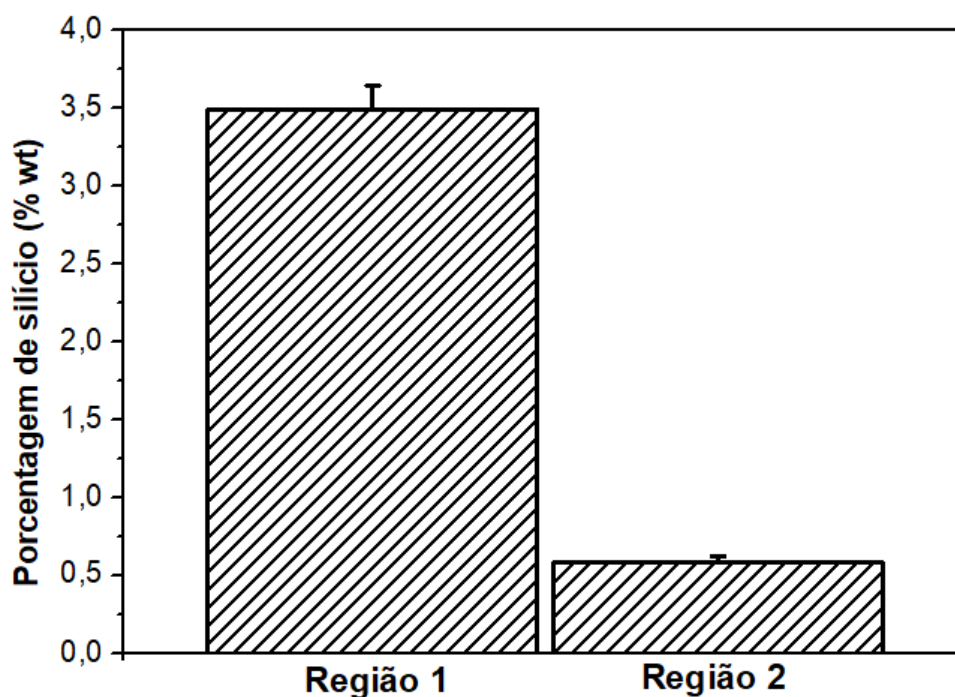


Fonte: Própria.

Observa-se pelo mapeamento da composição química da superfície do material que, após selecionar os elementos silício e ferro (indicados pela coloração roxa e amarela, respectivamente), o resultado mostra que a superfície com filme de silício (região 1) possui coloração com domínio da cor roxa, indicando que esta região possui alta concentração de silício, proveniente da intercâmara de silício. Já a região 2 possui coloração com domínio da cor amarela, indicando que esta região não possui filme de silício, ou uma baixa concentração deste. Quando analisa-se a imagem dos elementos individualmente, verifica-se a falta de silício no

defeito do filme. Dessa forma, realizou-se análise pontual da composição química desta superfície afim de verificar a quantidade de silício presente no filme de silício e na região do defeito, a qual está apresentada na figura 4.26.

Figura 4.26. Gráfico da porcentagem em peso da quantidade de silício na região do filme de silício (região 1) e na região do defeito (região 2).



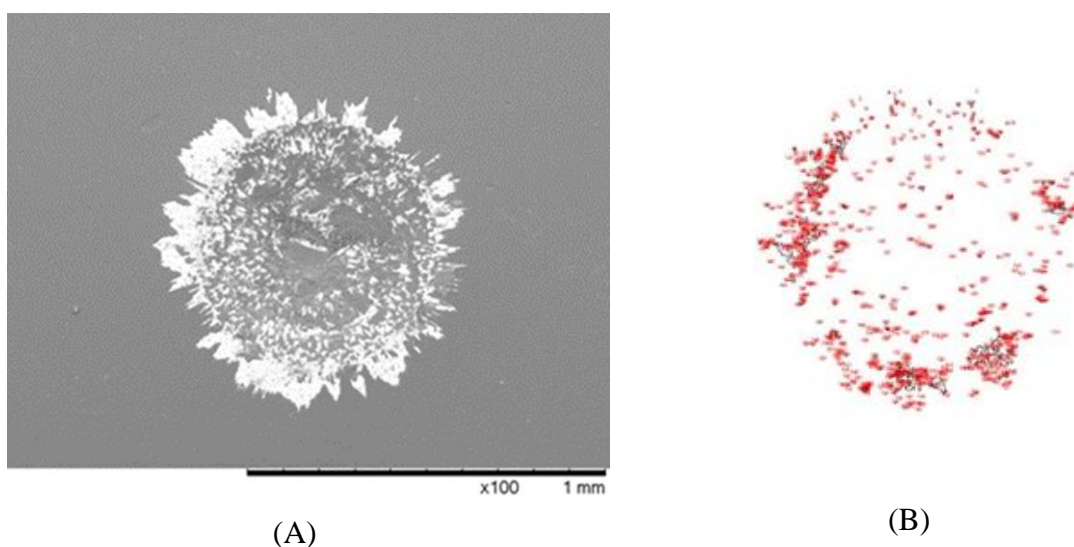
Fonte: Própria.

Observa-se que na região com filme de silício (região 1) a porcentagem em peso de silício atinge 3,5%, sendo 96,5% composto por ferro. Já a região do defeito do filme possui 0,6% de silício, sendo 99,4% composto por ferro, evidenciando que a região 2 não possui filme de silício, ou possui um filme muito fino, o qual não proporcionou aderência do filme a-C: H (DLC) nestas regiões. Dessa forma, os resultados indicam que não houve adesão do filme DLC na região com baixa quantidade de silício (região 2), uma vez que essas ligações são formadas por Si – C na interface da intercâmara/DLC (CEMIN, 2015), indicando que os defeitos presentes no filme DLC ocorrem devido à baixa adesão dos filmes DLC com o substrato nos pontos com falha da intercâmara de silício.

Há também outro mecanismo proposto para explicar os defeitos presentes nos filmes DLC. Literaturas sugerem que os gases oxigênio e hidrogênio, formados durante a deposição da intercâmara de silício, são liberados durante a deposição do filme DLC, causando esses defeitos no filme (PENG, 1998).

Através de testes de adesão conforme definidos pela norma VDI 3198, foi possível avaliar a adesão do filme DLC ao substrato revestido com intercamada de silício depositada a partir do precursor HMDSO. A figura 4.27 apresenta a indentação produzida sobre a superfície do aço AISI 4340 revestido com filme DLC + intercamada de filme de silício.

Figura 4.27. Indentação Rockwell C sobre a superfície do aço AISI 4340 revestida com filme DLC e intercamada de filme de silício (A) e quantificação da área delaminada por software ImageJ (B).



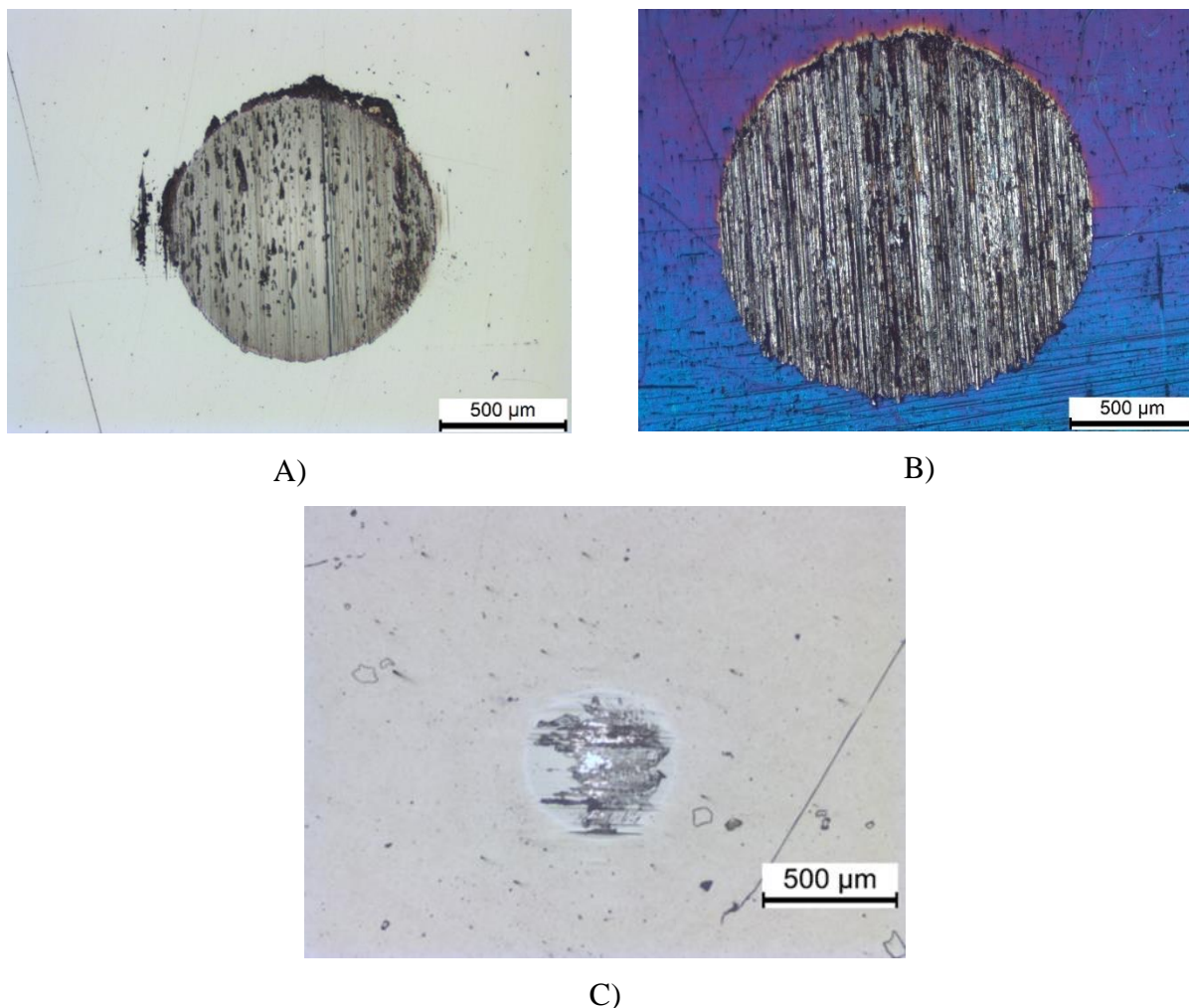
Fonte: Própria.

Observa-se que a indentação realizada sobre a superfície do aço AISI 4340 com filme DLC e intercamada de silício produziu micro trincas e delaminação do filme DLC na região próxima ao local da indentação, com uma área delaminada do filme DLC de 9,95%. Comparando as imagens com o padrão da norma VDI 3198, o resultado apresentou adesão aceitável do filme DLC sobre o substrato metálico, indicando que a intercamada de silício proporciona boa adesão quando busca-se revestir as superfícies de materiais metálicos com filme de carbono amorfo tipo diamante (filme DLC).

Os ensaios de desgaste foram realizados no aço AISI 4340 revestido com filme de silício e revestido com filme DLC com intercamada de silício, sendo possível observar que o filme de silício não proporcionou aumento da resistência ao desgaste do material, apresentando calotas com diâmetros maiores do que ao obtido para o material sem tratamento de superfície. Já o material revestido com filme DLC apresentou calotas desgastadas com diâmetro muito inferior ao do material sem tratamento de superfície e com filme de silício. A figura 4.28 apresenta as

calotas desgastadas para o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), para o material com filme de silício e para o material com filme de silício e DLC.

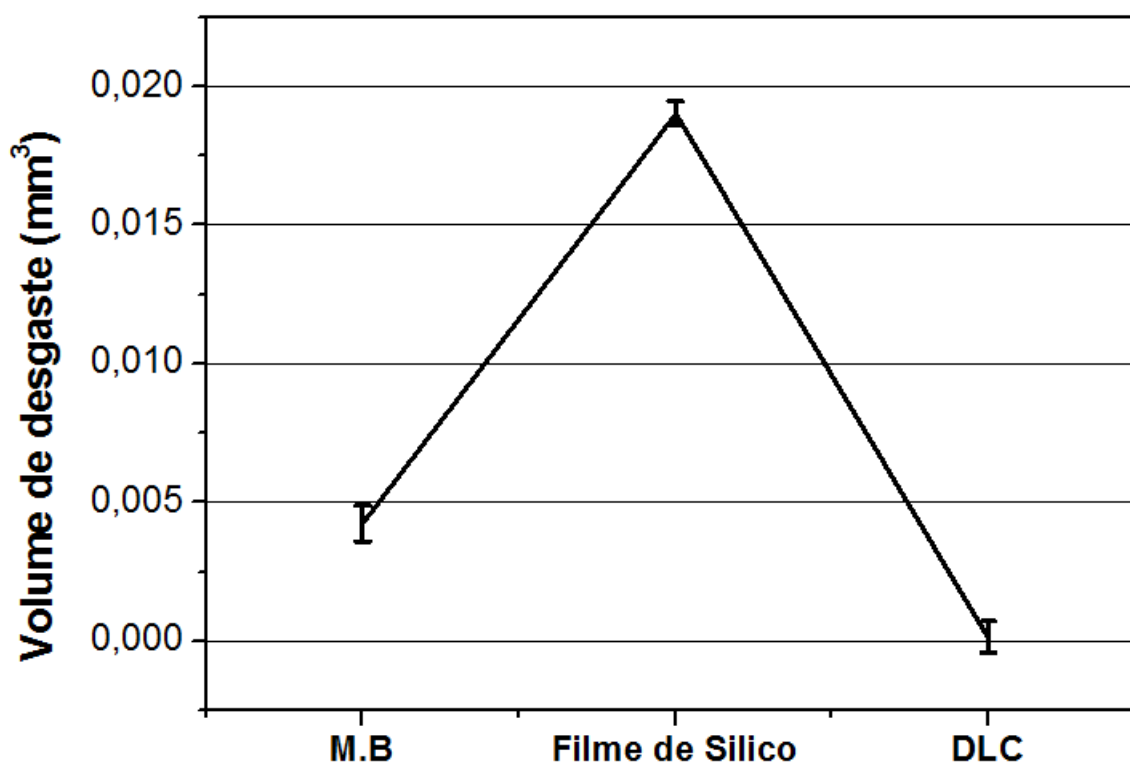
Figura 4.28. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), com deposição de filme de silício (B) e com deposição de filme DLC (C).



Fonte: Própria.

Para o material sem tratamento de superfície (material base) a calota desgastada possui diâmetro de $1.023 \mu\text{m}$, obtendo volume de desgaste de $4,24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Para o material revestido com filme de silício a calota desgastada possui diâmetro de $1.489 \mu\text{m}$, obtendo volume de desgaste de $1,75 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$. Já o material revestido com filme DLC possui diâmetro da calota de $438 \mu\text{m}$, obtendo volume de desgaste de $1,42 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. Através da figura 4.29 é possível visualizar um gráfico com o volume de desgaste do aço AISI sem tratamento de superfície e dos materiais revestidos com filme de silício e filme DLC com intercamada de silício.

Figura 4.29. Gráfico do volume de desgaste do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (M.B.), com intercâmara de filme silício e revestido com filme DLC.

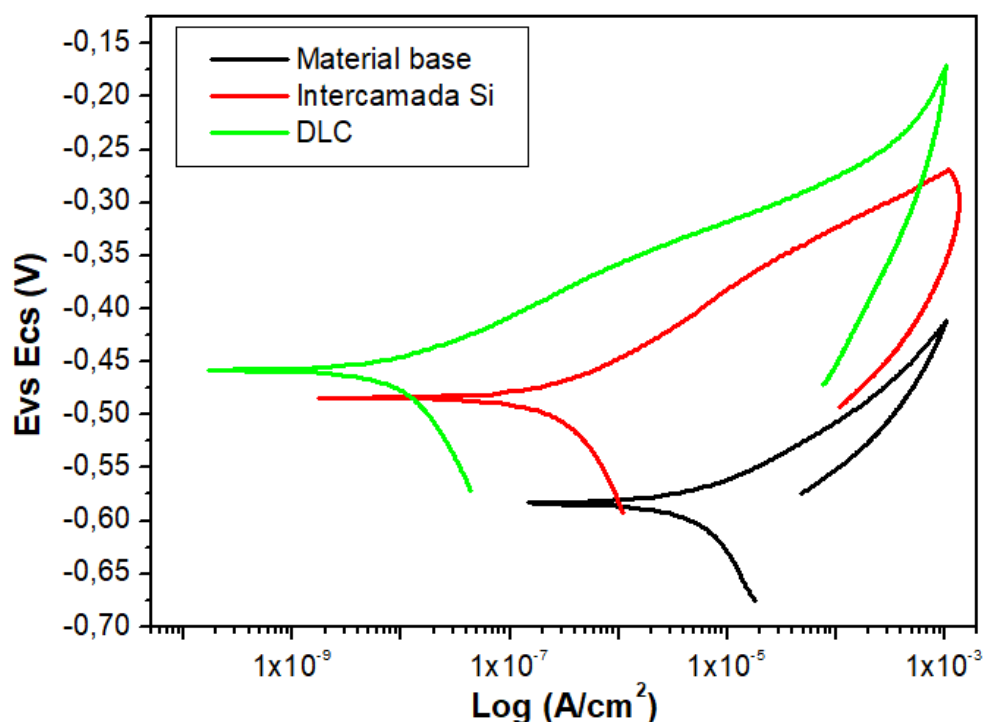


Fonte: Própria.

Observa-se que o material revestido com filme de silício apresentou volume de desgaste superior ao material sem tratamento de superfície (material base), indicando que a deposição da intercâmara de silício não proporciona aumento da resistência ao desgaste do aço AISI 4340. Já o material revestido com filme DLC + intercâmara de silício apresentou volume de desgaste inferior ao material base e ao material apenas com filme de silício. Isso mostra que os filmes DLC proporcionam aumento da resistência ao desgaste do material devido apresentarem alta dureza, baixo coeficiente de atrito e serem considerados como lubrificante sólido (KOVACI, 2018). Através de ensaios de microdureza (HV) realizados sobre a superfície do aço AISI 4340, verificou-se a dureza do filme DLC, o qual apresentou média de dureza do filme DLC de 4600 HV, sendo um valor muito superior ao substrato (200 HV), o que também explica a alta resistência ao desgaste do material revestido com filme DLC.

Verificando o comportamento a corrosão dos materiais revestidos com filme de silício e filme DLC com intercâmara de silício, obteve-se a figura 4.30, a qual apresenta as curvas de polarização cíclica em solução de NaCl 0,6 Mol.L⁻¹ do aço AISI 4340 com e sem tratamento de superfície.

Figura 4.30. Curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (Material base), de material revestido com filme de silício (Intercamada Si) e material revestido com filme DLC.



Fonte: Própria

Observa-se que a curva de polarização cíclica para os materiais com filme DLC e filme de silício apresentaram perfis muito parecidos e com região passiva relativamente pequena, o que indica ligeira proteção da superfície metálica. Estudos apontam que os filmes finos de organossilicone (intercamada de silício) possuem boas propriedades anticorrosivas, atuando como uma barreira contra a corrosão (RANGEL, et. al. 2019). Os filmes DLC apesar de serem quimicamente inertes, possuem defeitos/orifícios que permitem o contato da solução corrosiva com a superfície metálica ou com o filme de silício. Devido este fato, o filme DLC não foi capaz proporcionar potenciais de corrosão (E_{corr}) muito maiores que o material base, possuindo valores do potencial de corrosão muito próximos ao do filme de silício. Mesmo assim, este tratamento proporcionou um ligeiro aumento na resistência à corrosão do material estudado, apesar dos defeitos encontrados no filme.

A densidade de corrente é outro indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, quanto maior a densidade de corrente, maior a taxa corrosão. Observa-se que a densidade de corrente para o material base está na escala de 9×10^{-6} (Log A/cm^2), para o material com filme de silício o valor da densidade de corrente está na escala de 9×10^{-8} (Log A/cm^2) e para o material

com filme DLC o valor da densidade de corrente está na escala de 9×10^{-9} (Log A/cm²), indicando que o aço AISI 4340 com filme DLC possui menor velocidade de reação de corrosão, quando comparado ao material revestido com filme de silício e ao material base. A tabela 4.5 apresenta os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) obtidos para os materiais sem tratamento de superfície (material base), dos materiais revestidos com filme de silício e revestidos com filme DLC.

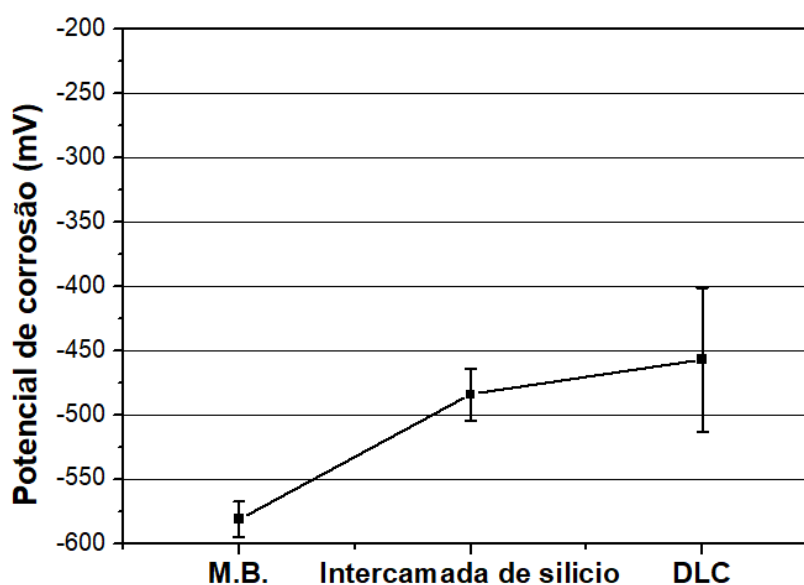
Tabela 4.5. Potenciais de corrosão dos materiais depositados com filme de silício e filme DLC.

Amostra	Potencial de Corrosão (E_{corr})	Desvio
Material Base	-586 mV	± 13 mV
intercamada de silício	-484 mV	± 20 mV
DLC	-457 mV	± 56 mV

Fonte: Própria.

Yatsuzuka (2006) também estudou a resistência a corrosão de ligas metálicas revestidas com filme DLC, e observou que a resistência a corrosão do material aumenta quando filmes DLC são depositados sobre a superfície metálica. A figura 4.31 apresenta um gráfico comparando o valor do potencial de corrosão pelo tipo de revestimento aplicado sobre a superfície do aço AISI 4340.

Figura 4.31. Potencial de corrosão X revestimento sobre a superfície do aço AISI 4340.



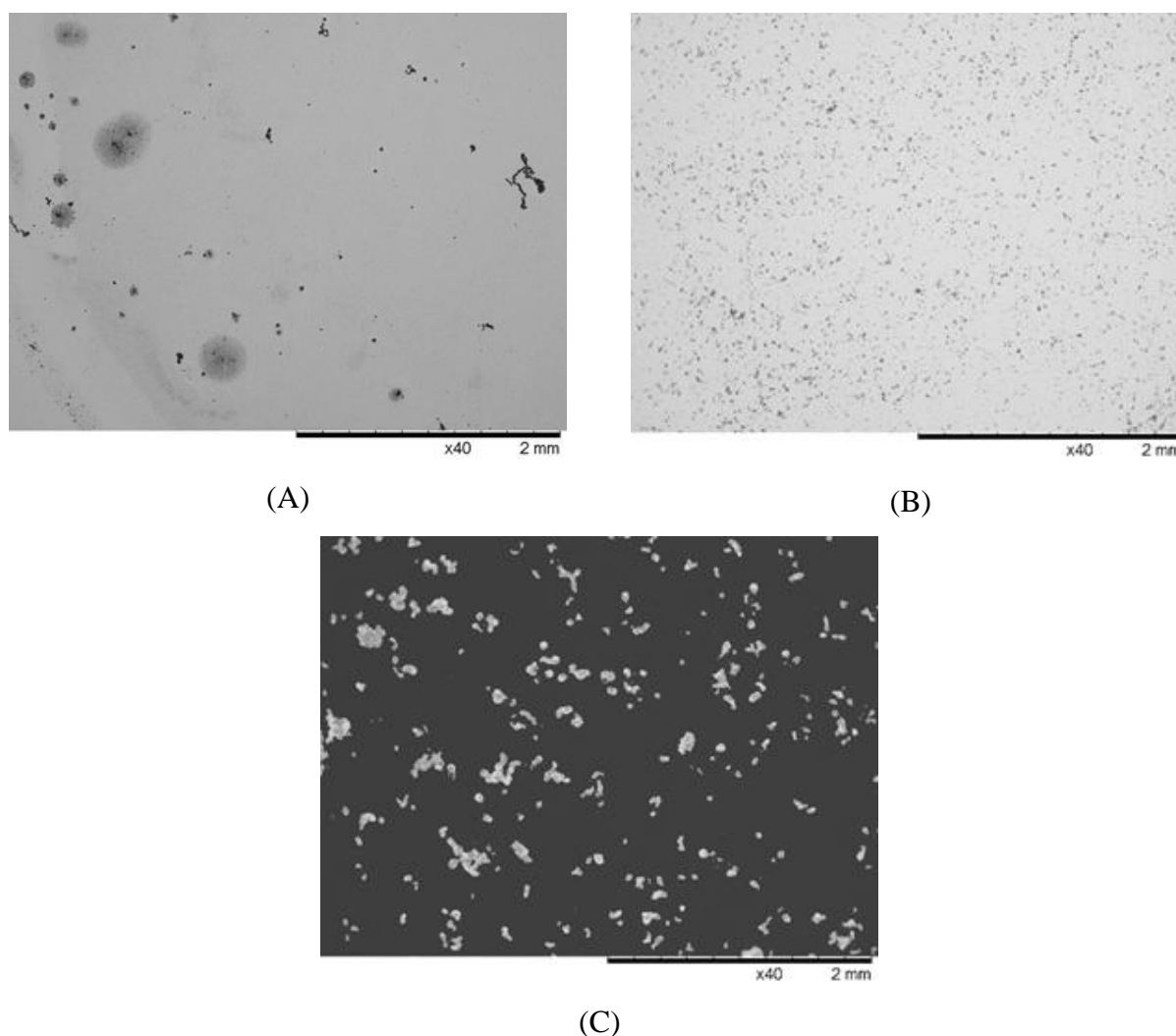
Fonte: Própria.

O potencial de corrosão para os filmes de silício e para os filmes DLC são muito próximos, dessa forma, os resultados obtidos indicam que esses filmes podem proporcionar melhora na resistência a corrosão do material contra solução de NaCl 0,6 Mol.L⁻¹. Porém devido a presença dos defeitos nos filmes, esta melhora não foi tão significativa. Os defeitos permitem que a solução corrosiva entre em contato direto com a superfície do material base, resultando em início de corrosão a partir do substrato (ILIC, 2019).

Após os ensaios de corrosão, verificou-se a superfície do aço AISI 4340 revestido com intercâmara de silício e com filme DLC, sendo possível observar a formação dos pites na região de aplicação do ensaio de polarização cíclica. A figura 4.32 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do aço AISI 4340 com intercâmara de silício e filme DLC, após ensaio de corrosão por polarização cíclica.

Figura 4.32. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica.

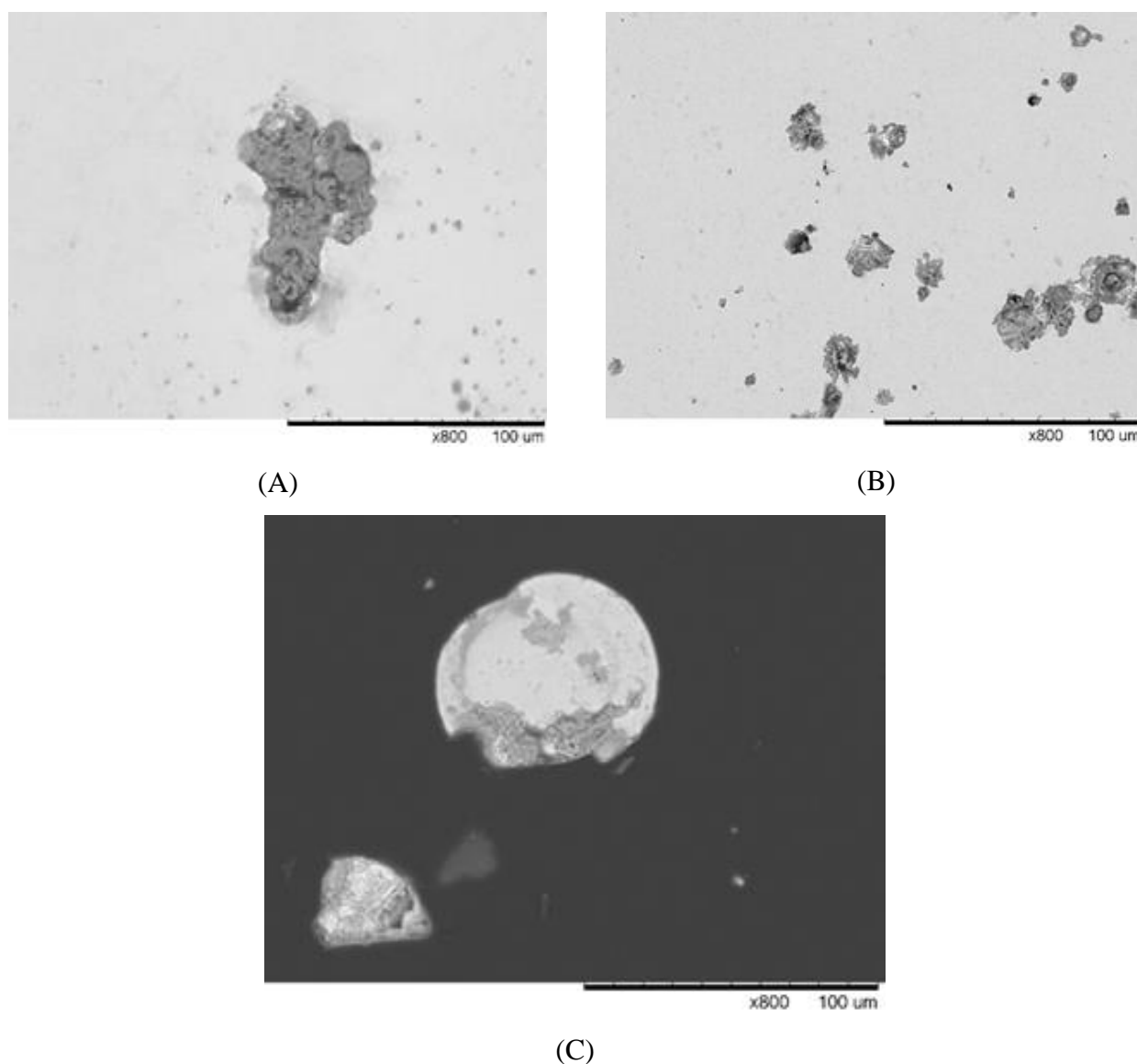
Material base (A), amostra com filme de silício (B) e amostra com filme DLC (C).



Fonte: Própria.

Todas as superfícies revestidas com filmes finos de silício e filme DLC apresentaram a formação de pites, indicando que todas as superfícies são suscetíveis a corrosão em solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,6 \text{ Mol.L}^{-1}$. Observa-se que a superfície com filme de silício apresentou muitos pites, mas com diâmetros menores. Já o filme DLC apresentou quantidade de pites superior ao do material base e com maiores diâmetros. A figura 4.33 apresenta imagens mais detalhadas dos pites.

Figura 4.33. Imagem dos pites formados no aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), com revestimento de filme de silício (B) e com filme DLC (C)

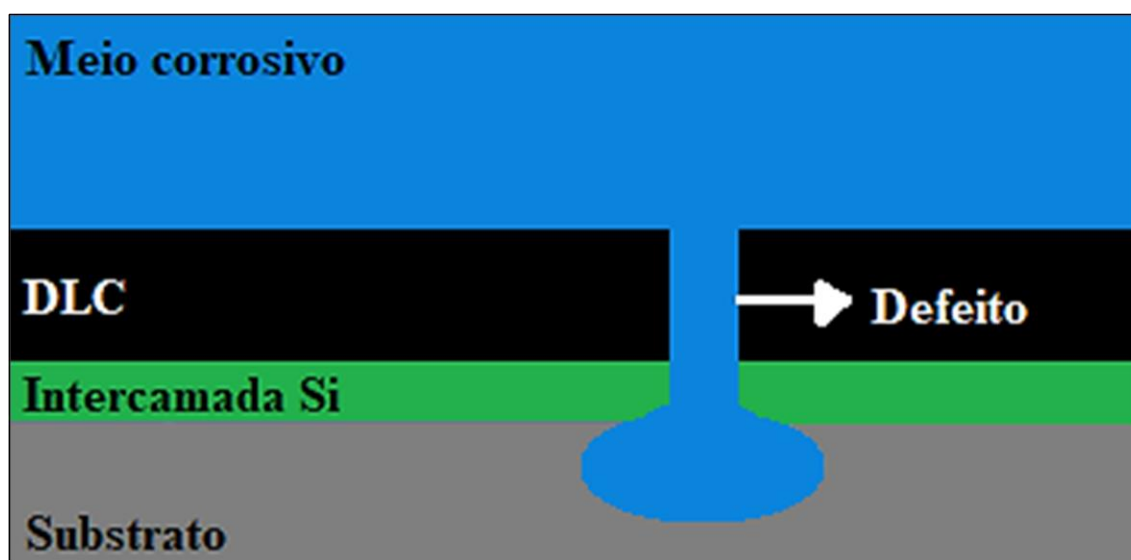


Fonte: Própria.

Observa-se a formação de pites em todas as superfícies, indicando que houve a quebra da barreira protetiva do filme de silício. No caso da superfície com filme de DLC, a nucleação e

propagação dos pites ocorreu a partir dos defeitos no filme DLC, o que causou o deslocamento do filme DLC. A figura 4.34 apresenta um esquema de representativo de como ocorre o início da corrosão dos materiais a partir dos defeitos do filme DLC.

Figura 4.34. Situação esquemática ocorrida na amostra com deposição de DLC submetida ao ambiente de corrosão.



Fonte: adaptado (ILIC, 2019).

Observa-se que o meio corrosivo penetra nos defeitos do filme DLC entrando em contato com o filme de silício ou com a superfície metálica, iniciando o processo de corrosão por meio da abertura dos pontos de pite e o conseqüente deslocamento do filme DLC (ILIC, 2019).

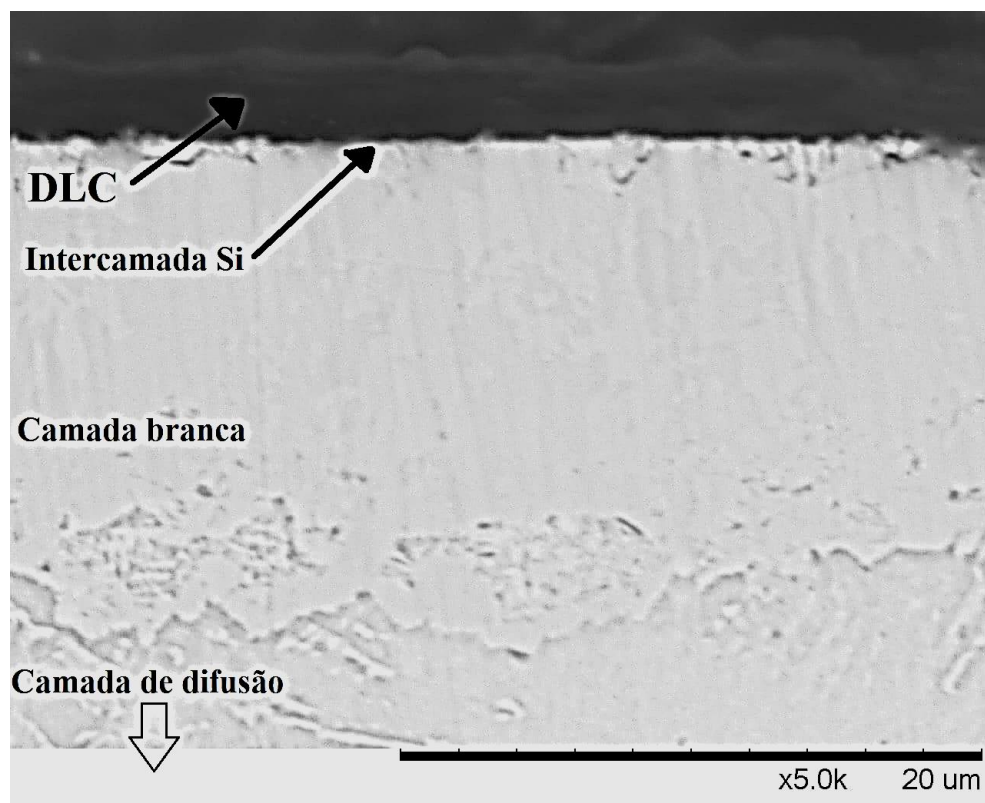
4.4. Tratamentos duplex

Para o estudo do efeito do tratamento duplex (nitrocementação + DLC) nas propriedades em desgaste e corrosão do aço AISI 4340, adotou-se o tratamento de nitrocementação a 450°C devido esta temperatura ter apresentado os melhores resultados em desgaste e corrosão dentre todas estudadas, e a deposição do filme DLC sobre a superfície nitrocementada com intercamada de filme de silício.

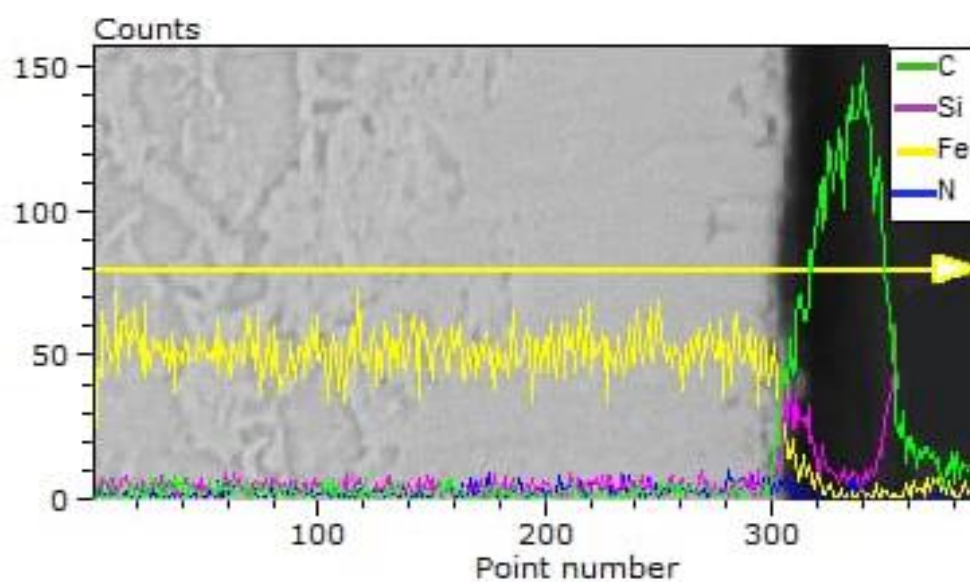
Através da realização de análises metalográficas nas amostras com tratamento duplex, verificou-se que essas amostras possuem a formação de camadas brancas e de difusão, além da formação do filme DLC acima da camada branca. A figura 4.35 apresenta a imagem obtida por

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do corte transversal realizado na amostra com tratamento duplex.

Figura 4.35. Seção de corte transversal do aço AISI 4340 com tratamento duplex.



(A)



(B)

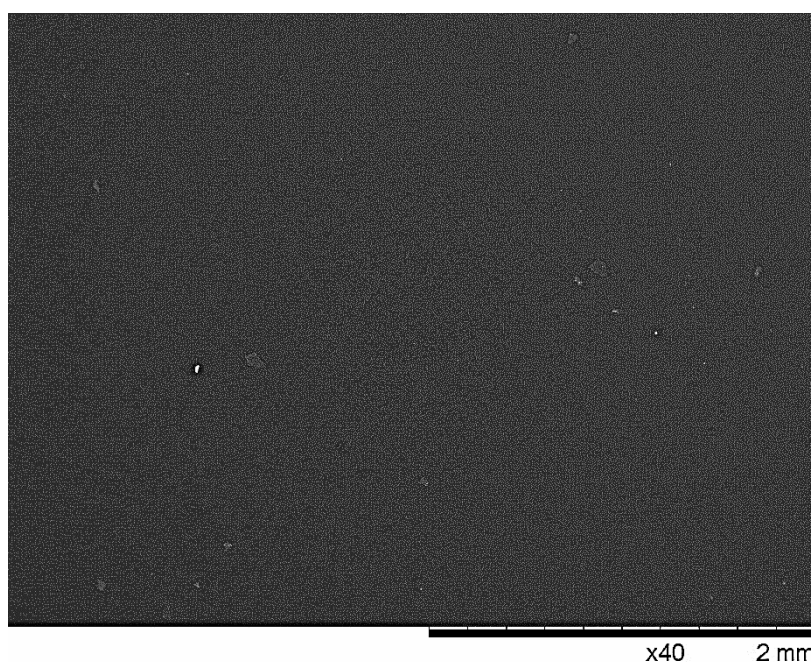
Fonte: Própria.

Através de imagens obtidas por MEV (figura 4.35 (A)), é possível visualizar a formação da camada branca, da intercamada de silício e do filme DLC, demonstrando que o filme DLC possui espessura de aproximadamente 2,5 μm , o filme de silício possui espessura de aproximadamente 300 nm e a camada branca possui aproximadamente 10 μm .

Após traçar uma reta sobre a região de análise (linha amarela indicada na figura 4.35 (B)), definiu-se a composição química na região da linha. Observa-se que no início da linha (da esquerda para a direita) há uma alta porcentagem de ferro (indicado pela cor amarela) apontando a região do substrato metálico. Ao atingir a camada branca, a quantidade de ferro se mantém a mesma, e nesta região da camada branca há um pequeno aumento da quantidade de nitrogênio e carbono, indicando a presença desses elementos na camada branca. Posteriormente, observa-se um pico de coloração roxa (representando o elemento silício) revelando a formação de uma fina camada de filme de silício entre a camada branca e o filme DLC. E por fim, observa-se um pico de coloração verde (representando o elemento carbono), o qual indica a formação de um filme a base de carbono, sendo este o filme DLC.

Através de análise com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi possível obter imagens da topografia/superfície do material com tratamento duplex, no qual observou-se que a apresenta poucos defeitos na formação do filme DLC. A figura 4.36 apresenta imagem de um defeito no filme DLC.

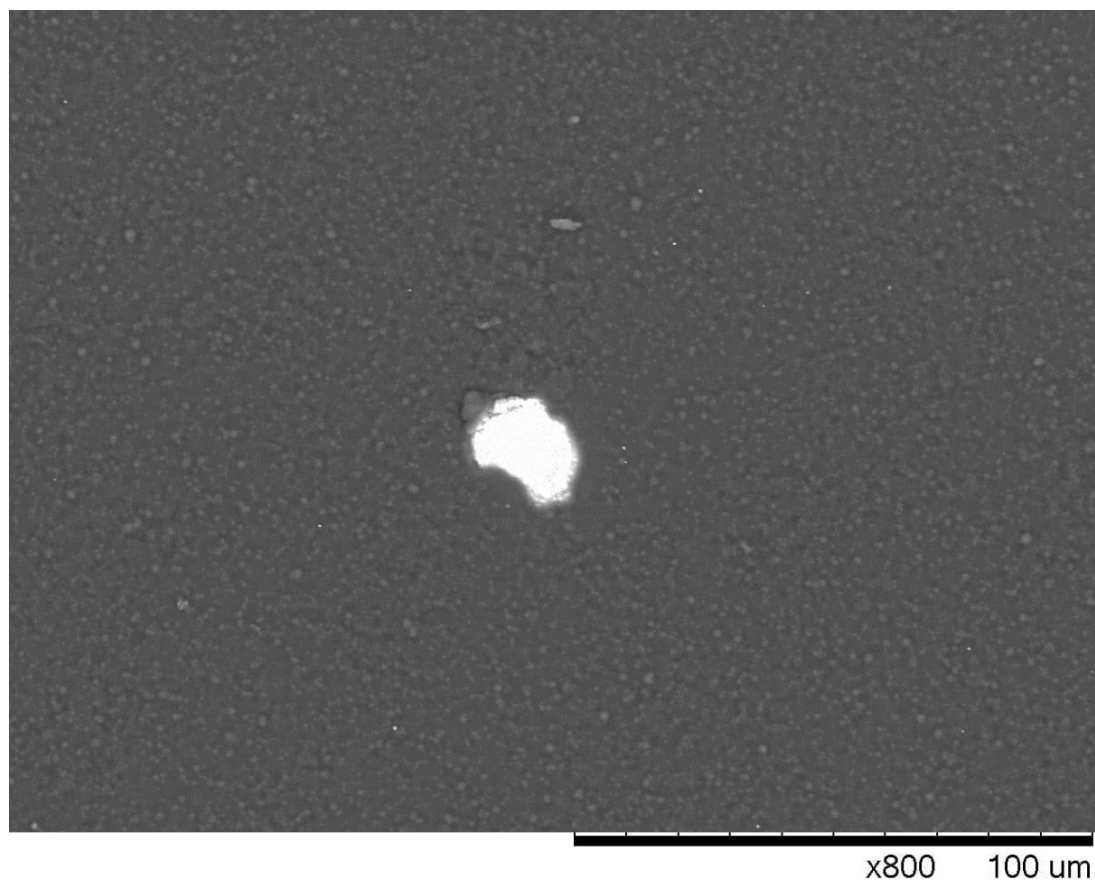
Figura 4.36. MEV da topografia do aço AISI 4340 após tratamento duplex, apresentando alguns defeitos (pontos brancos) na formação do filme DLC.



Fonte: Própria.

A figura 4.37 apresenta com maior ampliação a imagem de um defeito formado no material com tratamento duplex.

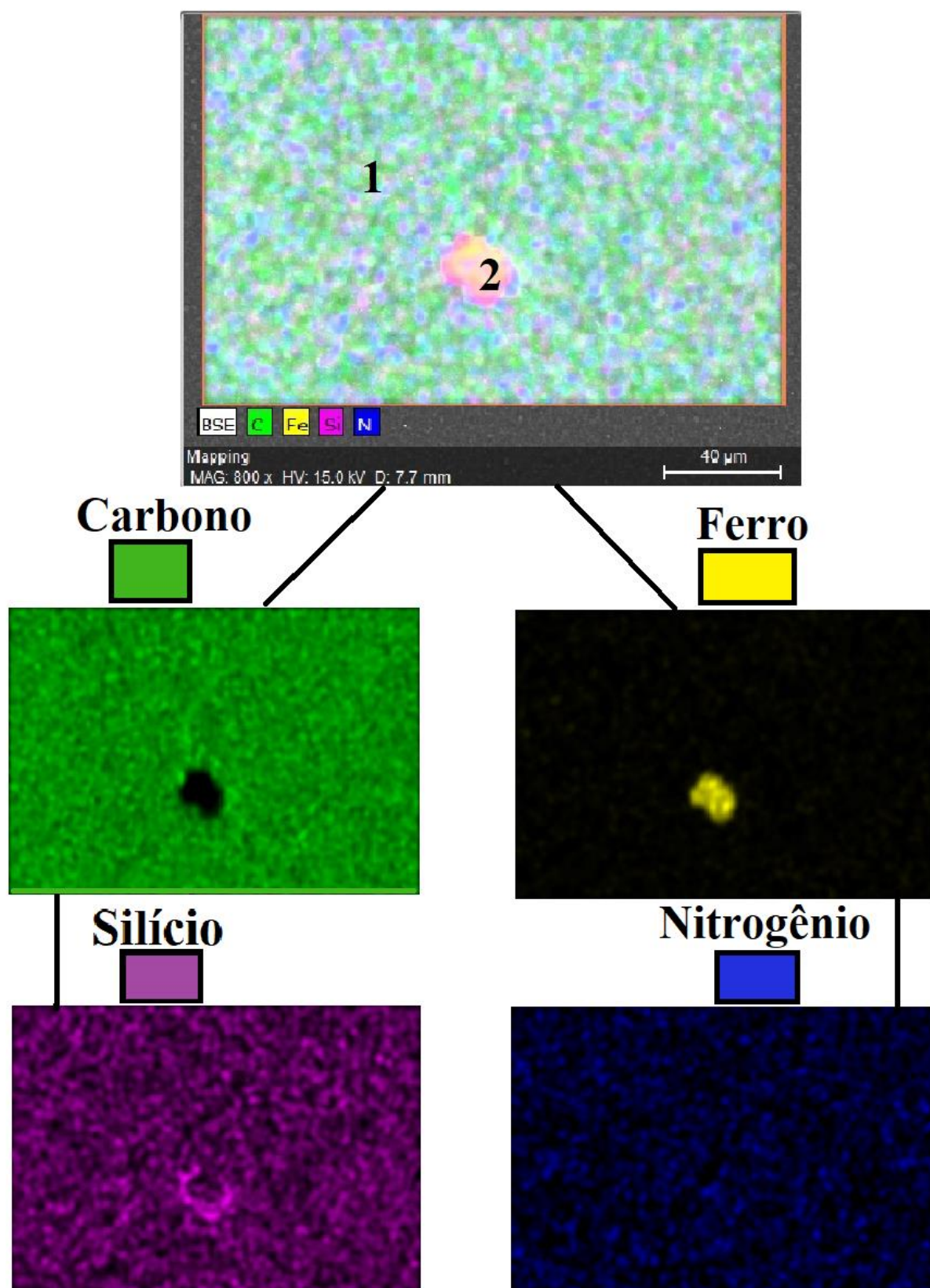
Figura 4.37. Detalhes da formação de um defeito no filme DLC depositado sobre a superfície nitrocementada a 450°C com intercamada de silício.



Fonte: Própria.

Observa-se que esse defeito possui diâmetro médio de aproximadamente 20 μm , indicando que esta área não está recoberta por filme DLC, dessa forma, escolheu-se esse defeito para análise da composição química nesta região. A figura 4.38 apresenta a análise da composição química em mapa da superfície do material com tratamento duplex obtida com auxílio de EDS via MEV.

Figura 4.38. Composição química da superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex (região 1) com a presença um defeito no filme DLC (região 2).

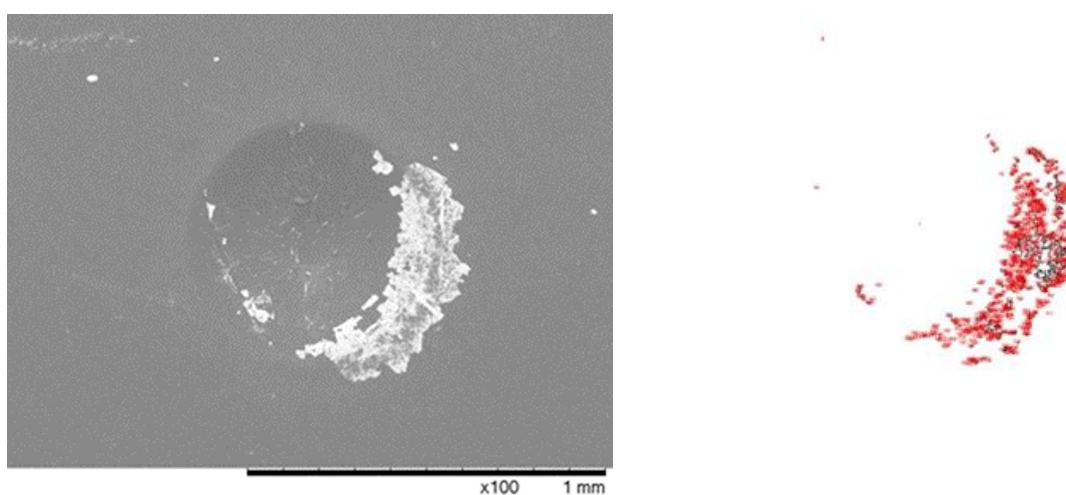


Fonte: Própria.

Observa-se pelo mapeamento da composição química da superfície do material que, após selecionar os elementos carbono, ferro, silício e nitrogênio, o resultado mostra que a região 1 possui mistura das cores verde (representada pelo elemento carbono), roxa (representada pelo elemento silício) e azul (representada pelo elemento nitrogênio), indicando que esta região possui alta concentração de carbono (proveniente do filme DLC), silício (proveniente do filme silício) e nitrogênio (proveniente da nitrocementação). Já a região 2 possui coloração com domínio da cor amarela (representada pelo elemento ferro), com um pouco de cor roxa, indicando que esta região possui formação de filme de silício. Quando analisa-se a imagem dos elementos individualmente, verifica-se a falta de carbono no defeito do filme, também verifica-se que o silício e o nitrogênio estão por toda a superfície, e que o elemento ferro aparece apenas na região do defeito onde não há deposição de filme DLC, indicando que os materiais com tratamento duplex ainda possuem defeitos nos filmes DLC, porém possuem uma camada rica em nitrogênio proveniente da camada branca formada após a nitrocementação.

A figura 4.39 apresenta a indentação produzida sobre a superfície do aço AISI 4340 revestido com filme DLC + intercamada de filme de silício + Nitrocementação a plasma para determinação da adesão do filme DLC sobre a superfície nitrocementada.

Figura 4.39. Indentação Rockwell C sobre a superfície do aço AISI 4340 após tratamento duplex (Nitrocementação + DLC com intercamada de silício) (A) e quantificação da área delaminada por software ImageJ (B).



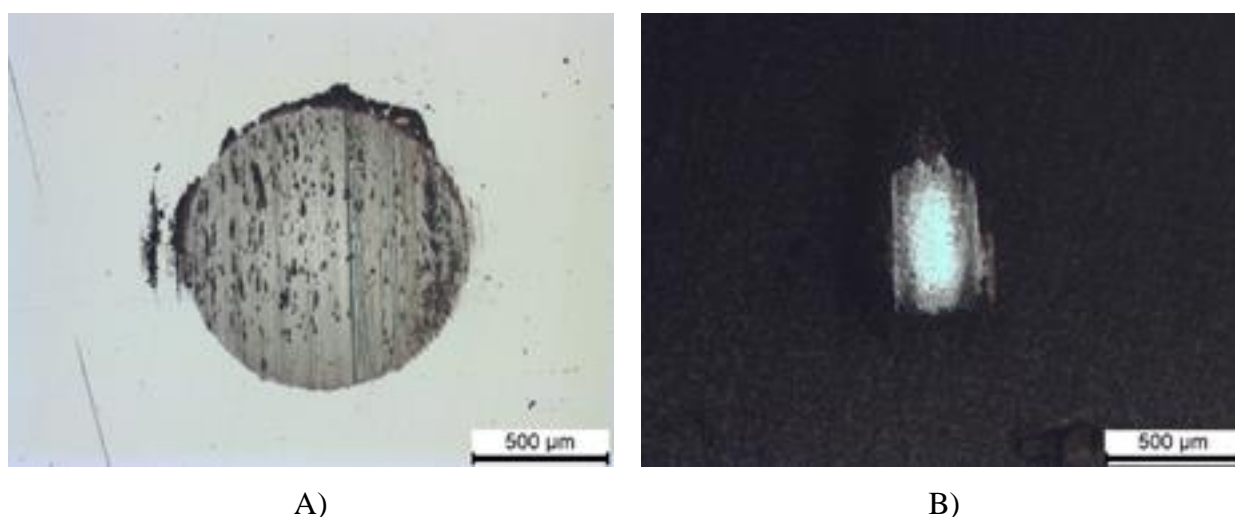
Fonte: Própria.

Observa-se que a indentação realizada sobre a superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex produziu uma pequena delaminação do filme DLC na região lateral da indentação, indicando que houve boa adesão do filme DLC sobre a superfície do aço AISI 4340

após o tratamento de nitrocementação e deposição de filme de silício como intercamada, apresentando uma área delaminada de 4,15%. Comparando as imagens com o padrão da norma VDI 3198, o resultado apresentou adesão aceitável do filme DLC sobre o substrato metálico, indicando que o tratamento termoquímico de nitrocementação precedente a deposição do filme de silício e do filme DLC interfere positivamente na adesão do filme DLC ao substrato. Ghasemi, et. al (2019) relata que o tratamento de nitretação a plasma, similar a nitrocementação a plasma, precedente a deposição do filme DLC proporciona melhor adesão do filme ao substrato metálico.

Após o teste de adesão, realizou-se ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera fixa nos materiais com tratamento duplex, a fim de verificar a resistência ao desgaste desse material. A figura 4.40 apresenta a imagem da calota obtida após o ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera no aço AISI 4340 com tratamento duplex.

Figura 4.40. Imagens de calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa de material base (A) e material com tratamento duplex (B) sobre condições ambientais.

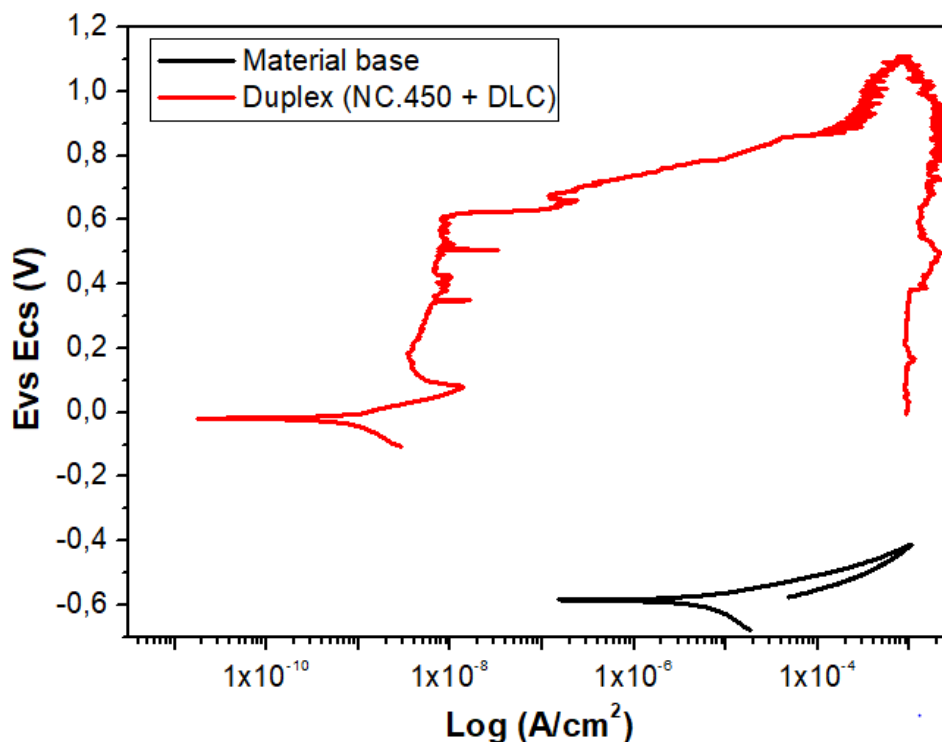


Fonte: Própria.

Para o material sem tratamento de superfície (figura 4.40 (A)) a calota desgastada possui diâmetro de 1.023 μm , obtendo volume de desgaste de $4,24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Verifica-se pela figura (4.40 (B)) que o material com tratamento duplex apresentou calota de desgaste com diâmetro de 192 μm , obtendo volume de desgaste de $5,25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$. Assim, o material com tratamento duplex proporcionou melhora na resistência ao desgaste AISI 4340, quando comparado ao material base. Kovaci, et. al. (2018) observou resultados similares para tratamentos duplex de nitretação + deposição de filme DLC sobre superfície do aço AISI 4140.

A resistência a corrosão do material com tratamento duplex foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica. A figura 4.41 apresenta as curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), e com tratamento de superfície duplex.

Figura 4.41. Curva de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), e no material com tratamento de superfície duplex.



Fonte: Própria.

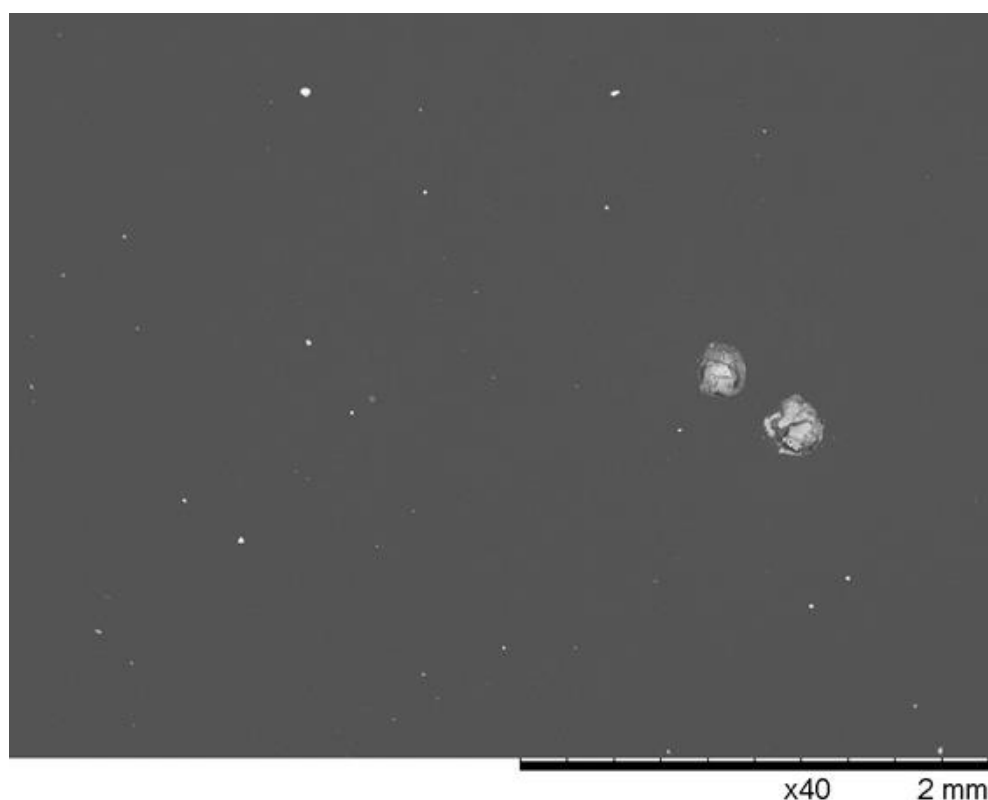
Observa-se que a superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex também apresentou defeitos na formação do filme DLC, porém em uma quantidade muito pequena e menor comparado ao material com filme DLC. Esses defeitos seriam os responsáveis pelo contato entre a solução corrosiva e superfície metálica. Porém, devido a realização do tratamento de nitrocementação precedente a deposição do filme DLC, este material possui uma camada branca rica em nitrogênio composta por fases ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ e fase γ' - $\text{Fe}_4(\text{C},\text{N})$, as quais são formadas na interface entre a superfície do aço AISI 4340 e o filme DLC, atuando como uma barreira contra a corrosão.

Verifica-se que o potencial de corrosão (E_{CORR}) para o material sem tratamento de superfície (material base) está próximo a -584 mV, já o potencial de corrosão para o material com tratamento duplex atingiu valor de -18 mV. Observa-se ainda que a densidade de corrente

para o material base está na escala de 9×10^{-6} (Log A/cm²), e para os materiais com tratamento duplex está na escala 9×10^{-10} (Log A/cm²), indicando que o aço AISI 4340 com tratamento duplex possui resistência a corrosão superior ao material sem tratamento de superfície.

A figura 4.42 apresenta a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região de aplicação do ensaio de polarização cíclica.

Figura 4.42. Superfície do aço AISI 4340 com tratamento duplex após ensaio de polarização cíclica.



Fonte: Própria.

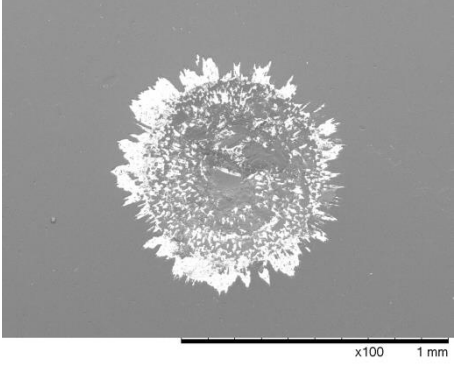
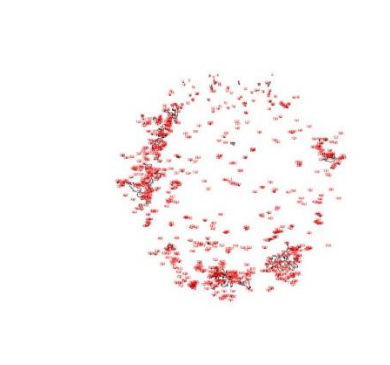
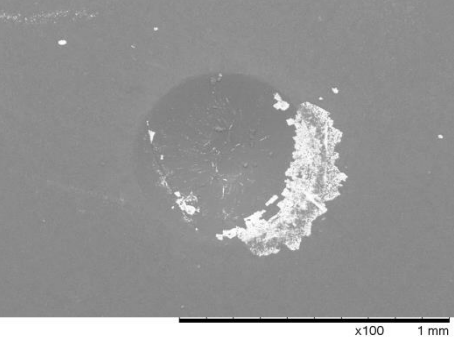
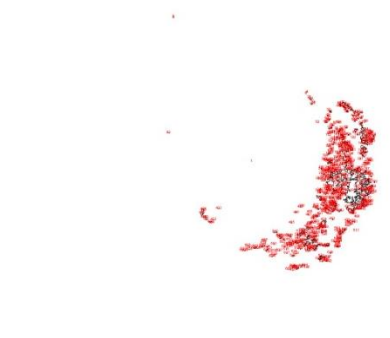
Observa-se que ocorreu o processo de corrosão sobre a superfície do aço AISI 4340 após tratamento duplex, porém com a formação de poucos pites na região de aplicação do ensaio de corrosão, indicando que o tratamento duplex proporcionou uma melhora significativa na resistência a corrosão do material, em relação ao material base. Isto deve-se a formação da camada branca revestida com filme DLC, no qual a camada branca se comporta como uma barreira contra a corrosão entre a superfície do material e os defeitos do filme DLC.

4.5. Comparação e discussão dos resultados

Neste t3pico, s3o apresentados os resultados do ensaio de ades3o, do ensaio de desgaste e ensaio de corros3o para o a3o AISI 4340 sem tratamento de superf3cie (material base), nitrocementado a 450°C, com filme DLC e material com tratamento duplex. Dessa forma, 3 poss3vel fazer uma an3lise comparativa dos resultados obtidos para cada material.

Atrav3s da tabela 4.6 3 poss3vel comparar os resultados do teste de ades3o realizados no material ap3s deposi3o do filme DLC com intercamada de filme de sil3cio e no material ap3s tratamento duplex (Nitrocementa3o a 450°C + DLC com intercamada de filme sil3cio).

Tabela 4.6. Compara3o do ensaio de ades3o sobre a superf3cie do a3o AISI 4340 com filme DLC e ap3s tratamento duplex.

Amostras	3rea delaminada do Filme DLC (%)	Ensaio de ades3o (Imagem de MEV)	Imagem da quantifica3o
DLC	9,95		
Duplex (NC 450 + DLC)	4,15		

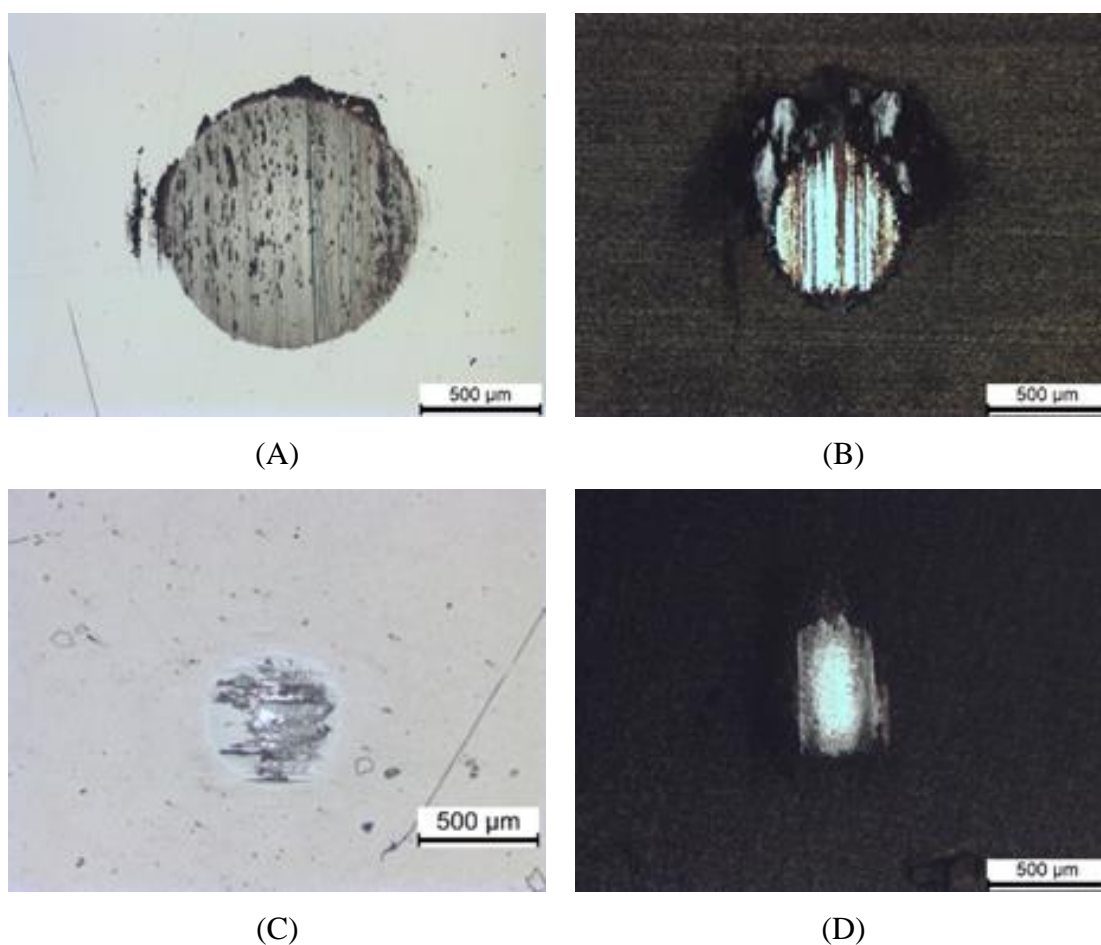
Fonte: Pr3pria.

Observa-se que a ades3o do filme DLC sobre a superf3cie met3lica com intercamada de sil3cio apresentou maior 3rea delaminada na regi3o da indenta3o, quando comparado ao material com tratamento duplex, indicando que a ades3o do filme DLC ao substrato met3lico 3 favorecida quando realiza-se tratamentos termoqu3micos de nitrocementa3o a plasma precedente a deposi3o do filme DLC e da intercamada de sil3cio.

Dalibon (2013) comenta que no teste de adesão, o indentedor cônico de diamante penetra na camada superficial causando uma deformação plástica no substrato e conseqüentemente uma fratura desta camada. Como a camada nitrocementada possui maior dureza superficial comparado ao material base, ocorre menos deformação plástica na superfície, reduzindo a fratura do filme DLC e resultando em uma melhor adesão do filme DLC ao substrato metálico. Porém, deve-se enfatizar que a presença da intercamada de silício é indispensável, sem a qual o filme DLC delamina do material tratado, independente da realização do tratamento de nitrocementação.

Através da figura 4.43 é possível comparar as calotas de desgaste formadas no material sem tratamento de superfície (material base), no material nitrocementado a 450°C, no material revestido com filme DLC + intercamada de silício e no material com tratamento duplex (nitrocementação + DLC com intercamada de silício).

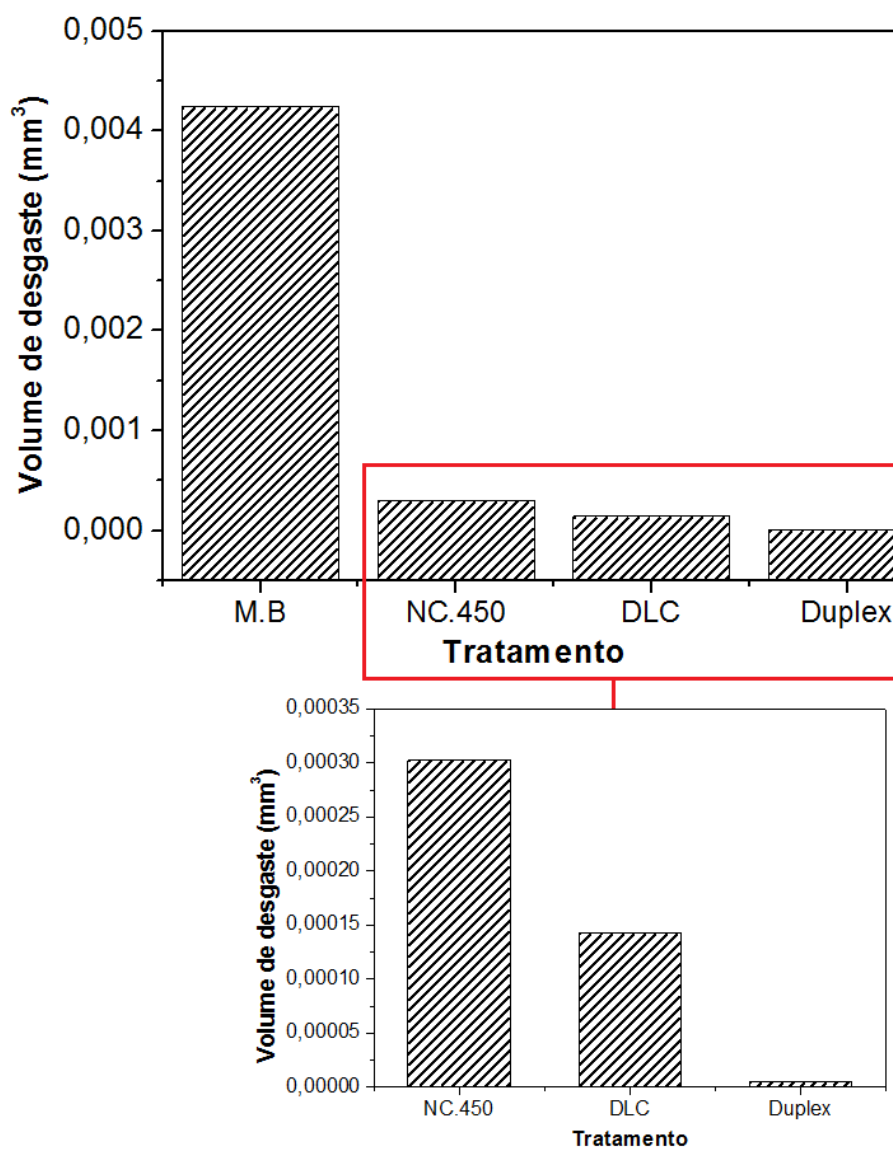
Figura 4.43. Calotas obtidas após ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (A), nitrocementado a 450°C (B), com filme DLC (C) e com tratamento duplex (D)



Fonte: Própria.

Para o material sem tratamento de superfície (figura 4.43 (A)) o diâmetro da calota está com 1.023 μm , apresentando volume desgastado de $4,24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Para o material nitrocementado a 450°C (figura 4.43 (B)), o diâmetro da calota está com 529 μm , obtendo volume de desgaste de $3,02 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. O material com filme DLC (figura 4.43 (C)) apresentou diâmetro da calota de 438 μm , obtendo volume de desgaste de $1,42 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. Já o material com tratamento duplex (figura 4.43 (D)) apresentou diâmetro da calota de 192 μm , obtendo volume desgastado de $5,25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$. A figura 4.44 apresenta um gráfico comparativo entre o volume de desgaste e o material com seu respectivo tratamento.

Figura 4.44. Comparação do volume de desgaste dos materiais após seus respectivos tratamentos.

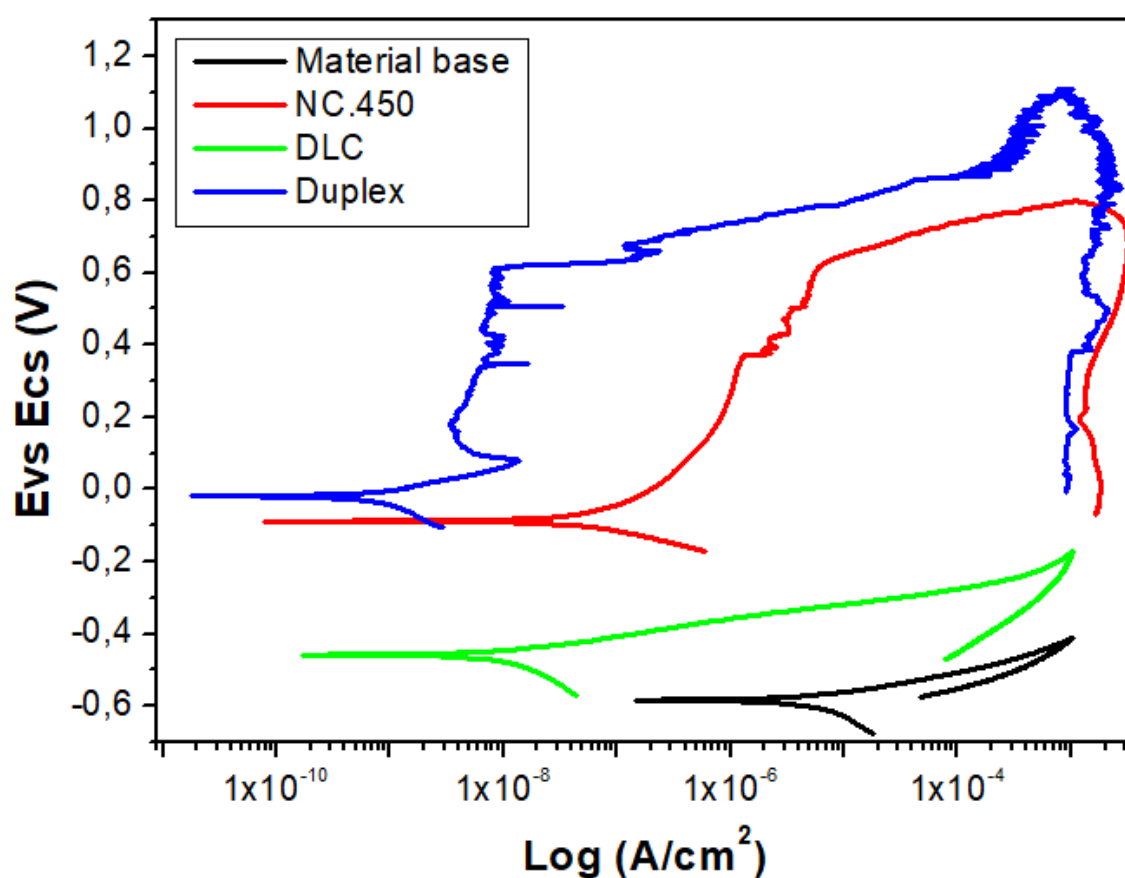


Fonte: Própria.

Observa-se que todos os tratamentos de superfície estudados proporcionaram volume de desgaste inferior ao obtido para o material base, indicando que todos esses tratamentos induzem ao aumento da resistência ao desgaste do aço AISI 4340. Ainda observa-se que o tratamento duplex possui um volume de desgaste muito menor que os outros tratamentos de superfície, indicando que o tratamento duplex proporciona maior resistência ao desgaste do aço AISI 4340, sendo benéfica a aplicação deste tratamento quando busca-se maiores resistências ao desgaste e baixos coeficientes de atrito para o material.

A figura 4.45 apresenta as comparações das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 4340 sem tratamento de superfície, e com os diferentes tratamentos de superfície estudados, sendo eles a nitrocementação a plasma a 450°C, a deposição de filme DLC com intercamada de silício e o tratamento duplex (nitrocementação a 450°C + DLC com intercamada de silício).

Figura 4.45. Comparação das curvas de polarização cíclica do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base), nitrocementado a 450°C, com filme DLC e com tratamento Duplex (NC. 450°C + DLC).



Fonte: Própria.

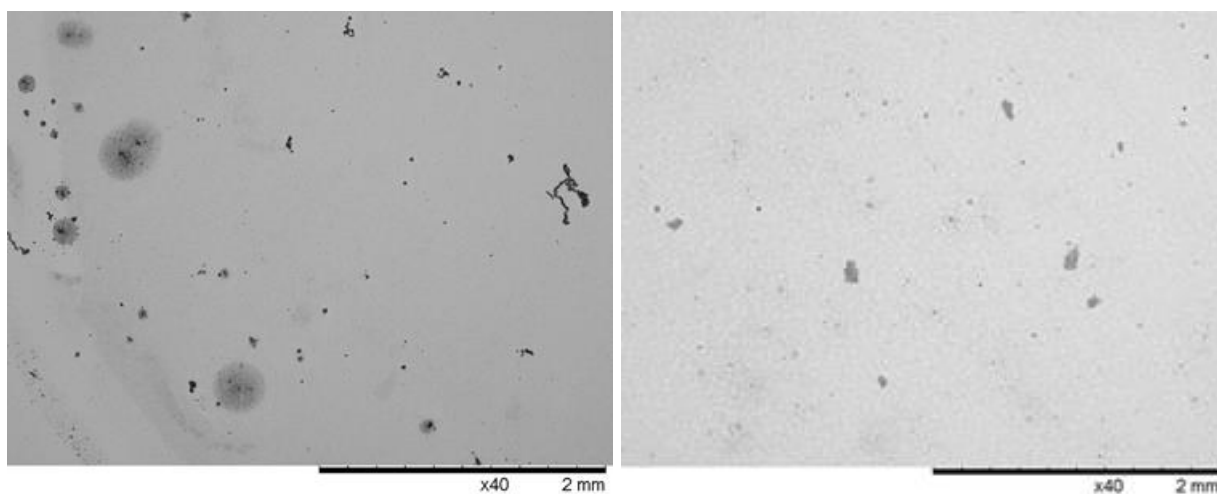
Verifica-se que o potencial de corrosão (E_{CORR}) do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície (material base) está com valor de -584 mV, e o material nitrocementado a temperatura de 450°C apresentou potencial de corrosão de -88 mV, indicando que o tratamento de nitrocementação a plasma proporcionou grande melhora na resistência a corrosão do aço AISI 4340. Quando deposita-se o filme DLC com intercamada de filme de silício sobre a superfície do material base, o valor do potencial de corrosão é de -457 mV, revelando que a deposição do filme DLC também proporciona melhora na resistência a corrosão do aço AISI 4340, porém com potenciais de corrosão inferiores ao do aço com tratamentos de nitrocementação a plasma.

Quando deposita-se o filme DLC sobre a camada branca, formada pelo tratamento de nitrocementação a plasma (tratamento duplex), o valor do potencial de corrosão é de -18 mV, mostrando que o tratamento duplex proporciona potenciais de corrosão mais positivos do que todos os outros tratamentos de superfície, dessa forma, proporcionando maior resistência a corrosão do material. Observa-se ainda que a densidade de corrente para o material com tratamento duplex está na escala de 9×10^{-10} (Log A/cm²), indicando que o aço AISI 4340 com tratamento duplex possui uma menor taxa de corrosão.

A figura 4.46 apresenta a superfície dos materiais após ensaio de corrosão. Observa-se que todas as superfícies dos materiais estudados sofreram processos de corrosão, apresentando abertura de pites na região de aplicação do ensaio. Uma alta quantidade de pites é observada na superfície do aço AISI 4340 revestido com filme DLC + intercamada de filme de silício (figura 4.47 (C)). Já o aço AISI 4340 com tratamentos de nitrocementação (figura 4.47 (B)) e duplex (figura 4.47 (D)), além de proporcionarem altos potenciais de corrosão, também apresentam abertura de poucos pites sobre a superfície de aplicação do ensaio, e isto ocorre devido a presença da camada branca nesses materiais, a qual funciona como uma barreira protetiva contra a corrosão. Dalibon et. al. (2016) estudou as propriedades corrosivas do aço inoxidável 316L com tratamentos duplex de nitretação + filme DLC e relata que esses tratamentos melhoram a resistência a corrosão do material tratado.

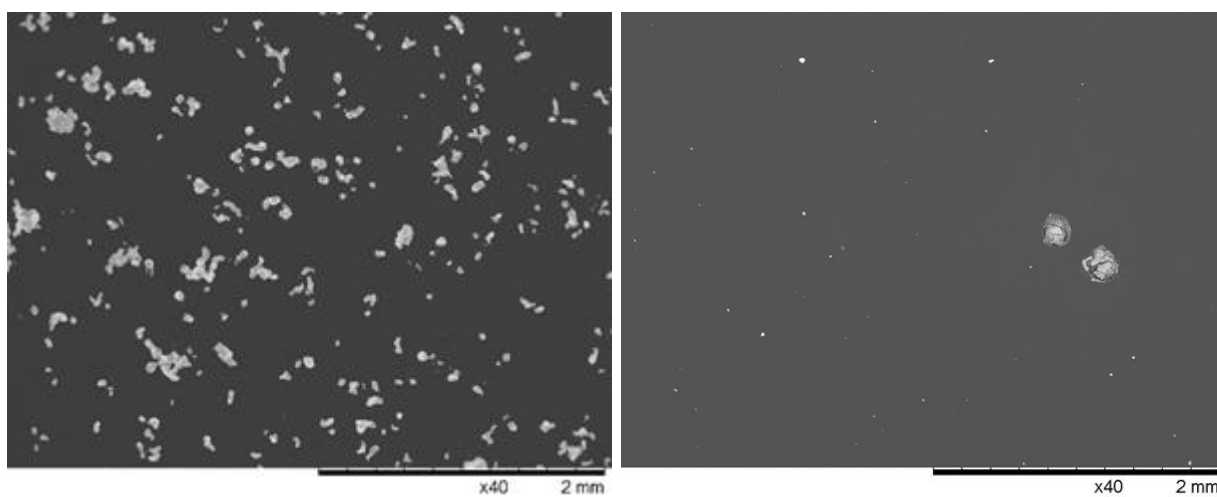
Figura 4.46. Micrografia da superfície do aço AISI 4340 após ensaio de polarização cíclica.

Material base (A), nitrocementação a 450°C (B), filme DLC (C) e tratamento duplex (D).



(A)

(B)



(C)

(D)

Fonte: Própria.

5. Conclusão

Neste trabalho, foram estudados os comportamentos de desgaste e a corrosão do aço AISI 4340 sem tratamento de superfície, submetido a tratamentos de superfície de nitrocementação a plasma em diferentes temperaturas, deposição de filmes de silício e de filme DLC e tratamento duplex (nitrocementação + DLC com intercamada de filme de silício). Os tratamentos de nitrocementação foram realizados com temperatura de 400°C, 450°C, 500°C, 525°C e 550°C. Os filmes DLC foram depositados sobre a superfície metálica com uma intercamada a base de silício e os tratamentos duplex foram realizados por tratamento de nitrocementação seguida de deposição de filme DLC, utilizando uma intercamada a base de silício. Todas as condições tratadas foram eficazes para melhorar o comportamento de desgaste e a corrosão do material, quando comparados ao material não tratado superficialmente.

O aumento da temperatura de nitrocementação causa um aumento na espessura e dureza da superfície tratada. A temperatura ótima para o tratamento de nitrocementação que proporcionou a melhor resistência ao desgaste e corrosão foi de 450°C, cuja condição produziu uma camada com espessura de 8,5 µm e dureza intermediária de 876 HV, com ausência de defeitos de trincas e poros. É possível concluir que as camadas de alta dureza e espessura prejudicam o comportamento em desgaste e corrosão dos materiais, devido à camada quebradiça e não homogênea formada em altas temperaturas de tratamento, apresentando trincas e poros em sua formação. Já camadas muito finas são facilmente arrancadas durante o ensaio de desgaste. Portanto, os parâmetros de tratamento devem ser controlados para se obter as propriedades de dureza, espessura e homogeneidade necessárias ao material.

Para a intercamada de silício, produziu-se um material de organosilicone com a presença dos elementos silício, carbono, hidrogênio e oxigênio em sua estrutura molecular. O filme de silício não proporcionou aumento da resistência ao desgaste do material estudado, porém apresentou potenciais de corrosão mais elevados, com valores próximos aos encontrados pelo filme DLC, o que indica melhora da resistência a corrosão quando deposita-se esse filme sobre a superfície metálica. Já os filmes DLC produzidos são classificados como a-C:H duro e possuem alta dureza, o que induziu um grande aumento da resistência ao desgaste do material estudado. Porém os defeitos deste filme influenciaram significativamente o comportamento de corrosão do material, causando apenas um ligeiro aumento no potencial de corrosão comparado ao material base. Devido aos defeitos produzidos no filme DLC, a solução de corrosão entra em contato com

a intercamada de silício e com a superfície metálica, iniciando a corrosão localizada do material e o conseqüente deslocamento do filme DLC.

O tratamento duplex é uma solução para este problema, uma vez que este tratamento induziu a melhor resistência ao desgaste e à corrosão do aço AISI 4340, quando comparado a todos os outros tratamentos de superfície estudados neste trabalho, além de proporcionar melhor adesão do filme DLC ao substrato metálico. A deposição do filme DLC é responsável por melhorar a resistência ao desgaste devido sua alta dureza e baixo coeficiente de atrito, enquanto o tratamento de nitrocementação é responsável por manter o melhor comportamento em corrosão devido aos carbonitreto de ferro produzidos por este tratamento, formando a camada branca.

Dessa forma, pode-se concluir que o tratamento de nitrocementação seguido da deposição do filme de silício e do filme DLC, proporciona ao aço AISI 4340, alta resistência a corrosão aliada a alta resistência ao desgaste.

6. Sugestão para trabalhos futuros

Sugere-se aplicar o tratamento duplex de Nitrocementação a plasma + deposição de filme DLC com intercamada de silício em ferramentas de corte e realizar testes de usinagem no material, afim de verificar se há redução nos problemas de usinagem e se ocorre o aumento nos ciclos de trabalho das ferramentas de corte.

Os aços inoxidáveis, em muitos casos, necessitam de elevada resistência a corrosão aliada a alta resistência ao desgaste, dessa forma, a aplicação de tratamentos duplex de Nitrocementação a plasma + deposição de filme DLC com intercamada de silício podem ser uma grande solução para o aumento das propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis.

A questão Custo X Benefício também é outro fator importante e determinante para a realização dos tratamentos duplex, uma vez que este tratamento envolve mais etapas em sua realização, deve-se realizar um estudo sistemático afim de verificar a vantagem de realizar este tratamento nos materiais.

7. Referências

ADAM, J. S. **Tribocorrosion of diamond like carbon (DLC) coatings for biomedical applications**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Master of Science in Mechanical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2015.

ALVES JUNIOR, C. “Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações”. 1 ed. Natal: EDUFRN, 2001.

APPOLINARIO, M.B. “Propriedades Químicas e Ópticas de Filmes de Carbono Amorfo Halogenados Produzidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIIP)”. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

ASTM G46-94 (2018), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018

ASTM A29/A29M (2006), Standard Specification for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought, General Requirements for. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2006.

BALLES, A.C. *et al.* Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono. *Revista Matéria*. v. 9, n. 4, pp. 360 – 369, 2004. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10617>.

BARROS, R.A. “Influência da carbonetação a laser e nitretação a plasma nas propriedades tribológicas do par aço AISI/SAE 4340 e liga bronzealumínio 630”. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

BARROS, R.A., *et al.* Caracterização de um aço SAE/AISI 4340 com diferentes microestruturas. *Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo*, Campinas, Vol. 34, N°2, pg. 71-74, 2015.

BASSO, R. L. O., et. al. Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 1293–1297, 2009.

BASSO, R.L.O. "Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarburização com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13". Tese (Doutorado em Ciência) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 2007

BELL, T., SUN, Y.; SUHADI, A. "Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburizing". *Vacuum*, v. 59, p. 14-23. 2000.

BENISHCH, J., et. al. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. *Surface and Coating Technology*, v. 98, n. 1-3, p. 872-874, 1998.

BINDER, C. "Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica Aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por Injeção". Tese (Doutorado) - Universidade federal de Santa Catarina (Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), 2009.

BOEIRA, C.D., et.al. "A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys". *Thin Solid Films*. v. 645 (2018) Pg. 351-357.

BONETTI, L.F., et. al., "Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer". *Thin Solid Films* 515 (2006) 375–379, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.154>.

BORBA, E.C., "Estudo experimental da nitretação em ligas fe-c e nitrocementação no ferro puro por plasma". Tese (doutorado) - Universidade federal de Santa Catarina (programa de pós graduação em engenharia mecânica), 1998.

BUENO, J. E. Caracterização do diamante CVD depositado sob atmosfera com adição de baixa concentração de N₂. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

CALLISTER JR. W.D. “Ciência e engenharia de materiais uma introdução”. 8 ed. 2013.

CAMARGO, J.S.G. “Modificação da molhabilidade da celulose por processos subsequentes de ablação e deposição a plasma”. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais). – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2017.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons”. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 8, p. 085401, 2005.

CELIK, A., et. al. “The investigation of structural, mechanical and tribological properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel”. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 1926-1932, (2005).

CEMIM, F. Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercadas contendo silício. 106 f. Dissertação (Mestrado-Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

CEMIN, F. et. al. “The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD”. *Surface & Coatings Technology* 283 (2015) 115–121.

CRUZ, D. “Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC Pulsada para Tratamento de Nitrocementação Iônica”. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2017.

CRUZ, D. *et. al.* “Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20”. *Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo*, Campinas, SP. pg. 102-113, (2018).

DALIBON, E.L., et. al. “Tribological properties of SiNx films on PH stainless steel with and without nitriding as a pre-treatment”. *Procedia Materials Science*. pg. 313-320, (2012)

DALIBON, E.L., et. al. “Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel”. *Surface & Coatings Technology*. 2013.

DALIBON, E.L, et. al. “Mechanical and corrosion behavior of thick an soft DLC coatings”. *Surface & Coatings Technology*. 2016.

DAVIS, C. A. “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment”. *Thin Solid Films*, v. 226, p. 30-34, 1993.

DIEHL, I. L. et. Al., “Propriedades do aço AISI 4140 nitretado a gás”. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 22(4). 2017.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. “Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications”. New York: Springer, 2008.

EBRAHIMI, M. et. al., “Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: Effect of nitrocarburizing temperature”, *Diamond and Related Materials* (2014), doi: 10.1016/j.diamond.2014.12.004

EDENHOFER, B. “Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding – Part 2, Heat Treatment of Metals”, 1974.

ERDEMIR, A. DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, n. 18, p. 311-327, 2006.

FERNANDES, F.A.P. “Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 E S41425”. Tese de Doutorado (Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Paulo da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

GENTIL, V. “Corrosão”. 6 ed. - [Reimpr] - Rio de Janeiro: LTC , 2014.

GHASEMI, M. H. et. al. “Wear performance of DLC coating on plasma nitride Astaloy Mo”. *Diamond and Related Materials*. 2019. Pg. 8-15.

GRILL, A. Diamond-like carbon:state of the art.*Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.

GOLDSTEIN, J. (Org). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3 ed. New York: Springer, 2003.

GONZÁLEZ, D.C.L. “Estudo da aderência e do coeficiente de atrito de filmes de dlc em ti-6al-4v com deposição de interface de silício para aplicação espacial”. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

ILIC, E., et. al. “A methodology for characterizing the electrochemical stability of DLC coated interlayers and interfaces”. *Surface & Coatings Technology*, Switzerland, p. 402-413. 2019.

KOVACI, H. *et al.* “The friction and wear performance of DLC coatings deposited on plasma nitrided AISI 4140 steel by magnetron sputtering under air and vacuum conditions”. *Surface & Coatings Technology*, [S. l.], p. 969-979, 28 jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.084>. Acesso em: 3 jun. 2019.

KUCUK, I., SARIOGLU, C. “Pitting corrosion of TiN-coated stainless steel in 3% NaCl solution”, *Mater. Technol.* 49. Pg. 183–192. (2015)

LI, S., e MANORY, R. R. “Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. pg. 135–143. (1996).

LI, S.; MANORY, R.R., HENSLER, J.H. Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburised non-alloyed steel. *Surface and Coatings Technology* 71. Pg. 112-120. (1995)

LIMA, E.G. “Nanotecnologia em processos industriais”. 1 ed. São Paulo: Clube dos Autores. p.72, 2014.

LOVASCIO, S. “Plasma deposition of organosilicon films with different monomers in a dielectric-barrier discharge”. 134f. Ph.D. Thesis (Génie des procédés et technologies avancées) – L’Universite et Marie Curie, Paris Universitas, Soutenue, 2010.

MANFRINATO, M.D. “Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI-SAE 304 e 316” [dissertação]. São Carlos (SP): Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos; 2006.

MASCAGNI, D.B. T. “Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de Alumínio 2024”. 140 f. Dissertação (Mestrado-Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.

MEI, P. R., et. al., “Aços e ligas especiais”, 3 ed., São Paulo: Blucher, 2010.

MITTELSTÄDT, F. G. “Avaliação Eletroquímica da Resistência a Corrosão do Aço ABNT 4140 Nitretado por Plasma”. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.

MORONA, M.T. “Ensaio Eletroquímicos e Influência da Nitretação à Plasma na Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável ISSO 5832-1”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MUNFORD, M. L. Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

NASCIMENTO NETO. E. R. “Utilização de plasma na Remoção de Óleo da Superfície de Alumínio”. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, ano 2006.

NASCIMENTO NETO, A. B. Desenho de construção de um protótipo gerador de jato de plasma frio a pressão atmosférica para aplicações biomédicas. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

NETO, J.O.P. “Influência da nitretação a plasma na resistência ao desgaste do aço inoxidável Superduplex ASTM A182.10” Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. 2013.

NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. “A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications”. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 6619 - 6653, 2007

OHRING, M., “The Materials Science of thin films”, Academic Press, Inc. (1991).

OLIVEIRA. A. M. Nitretação e Carbonitretação por Plasma em Aços Inoxidáveis e Suas Influências nas Resistências à Corrosão e ao Desgaste. 2005. 132p. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2005.

OLIVEIRA, et al. “Influência da temperatura de revenimento do aço SAE 4340”. XIII Encontro Latino de Iniciação Científica, IX Encontro Latino Americano de Pós Graduação e III Encontro Latino de Iniciação Científica Junior; São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba; 2009.

PENG, X. L.; Clyne, T. W., Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part II - Interfacial toughness, debonding and blistering. *Thin Solid Films*, v. 312, p. 219-227, 1998.

PEREIRA NETO, J. O. et. al. “Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex stainless steel”, *Materials Research*, v. 19, n. 6, pp. 1241-1252, 2016.

PETRY, E. R., et. al. “Physicochemical structure of $\text{SiC}_x\text{:H}$ to improve DLC adhesion on steel”. *Surface Engineering*, v. 32, n. 10, p. 779-785, 2016.

RANALLI, G. A., et. al. “Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta”. *Matéria (Rio J.)* vol.14 no.2 Rio de Janeiro Aug. 2009.

RANGEL, R.C.C., et. al. “Barrier and mechanical properties of carbon steel coated with SiO_x/SiO_xCyHz gradual films prepared by PECVD”, *Surface & Coatings Technology*, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124996>.

ROBERTSON, J. “Amorphous carbon”. *Advances In Physics*, [s.l.], v. 35, n. 4, p.317-374, jan. 1986. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00018738600101911>.

ROBERTSON, J. “Diamond-like amorphous carbon”. *Materials Science And Engineering: R*, [s.l.], v. 37, n. 4-6, p.129-281, 24 maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).

ROBERTSON, J. “Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon”. *Diamond and Related Materials*, v. 2, p. 984-989, 1993.

ROCHA FILHO, F.A.M., “Estudo comparativo da resistência à corrosão entre ligas metálicas ferrosas e não ferrosas”. Monografia (Bacharel em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Ceará (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – 2015.

RUTHERFORD, K.L. HUTCHINGS, I.M. (1996). “A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems”. *Surface and Coatings Technology*, v. 79, p.231-239.

SEMINO, C.J.; GALVELE, J.R. “Passivity breakdown of high purity iron and AISI 4340 steel in 0,5M NaCl solution”. *Corrosion Science*, 1976, Vol. 16, pg. 297 to 306. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

SILVA, H.R.T. “Estudo do processo de nitrocementação por plasma”. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. 2003.

SILVA, F.S. “Avaliação do comportamento corrosivo de revestimentos DLC (Diamond-Like-Carbon) obtidos por eletrodeposição sobre substratos de aço AISI/SAE 1045). Trabalho de Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná. 2018.

SILVA, W. M., et. al., “Effect of carbonitriding temperature process on the adhesion properties of diamond like-carbon coatings deposited by PECVD on austenitic stainless steel. *Diamond and Related Materials*, 42, 58–63. (2014). doi:10.1016/j.diamond.2013.12.004

SOLANO, L.A. “Deposição de Filme de Carbono Tipo Diamante (DLC) em Ti6Al4V Tratados Superficialmente via PECVD”. Faculdade de tecnologia de sorocaba “jósé crespó gonzalez”- (FATEC). 2017.

SOLIS, J., et. al. “Tribological performance of an H-DLC coating prepared by PECVD”. *Applied Surface Science*. v. 383 (2016) pg. 222–232

SOUZA, A.R.M. “Produção e Caracterização de Filme de a-C:H(N). Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba. Sorocaba, SP. 2018.

TELLES, P. C. S. “Materiais para equipamentos de processo”. (2003). (6ª Ed.). Rio de Janeiro: Editora Interciência.

VIDAKIS, N., ANTONIADIS, A., & BILALIS, N. “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds”. *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144, 481–485. doi:10.1016/s0924-0136(03)00300-5

WANG, X., et. al., “Abrasive resistance and corrosion properties of AISI 316 sieve via low-temperature gaseous nitriding”. *Sct* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.028>.

WEIKART, C. M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 211, n. 1, p. 28-38, 1999.

YATSUZUKA, M., TATEIWA, J., UCHIDA, H., "Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition". *Vacuum*. V. 80, Issues 11-12. Pg. 1351-1255. (2006).
