



Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais



FÁBIO SOARES

EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E DO FILME DE CARBONO AMORFO (a-C:H) APLICADO AO AÇO 1020 NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE EM ALUMÍNIO AA 3104

Sorocaba
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS- CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FÁBIO SOARES

EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E DO FILME DE CARBONO AMORFO (a-C:H) APLICADO AO AÇO 1020 NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE EM ALUMÍNIO AA 3104

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof^a Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Sorocaba

2020

Soares, Fábio

Efeitos da nitretação a plasma e do filme de carbono amorfo (a-C:H) aplicado ao aço 1020 na resistência ao desgaste em alumínio AA 3104 / Fábio Soares -- 2020. 146f.

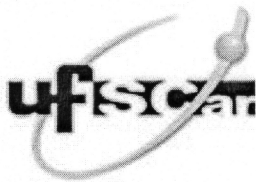
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Luciana Sgarbi Rossino
Banca Examinadora: Luciana Sgarbi Rossino, Jonathan Gazzola, Máira de Lourdes Rezende
Bibliografia

1. Diamond-like carbon. 2. Nitretação. 3. Desgaste. I. Soares, Fábio. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário 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 Fábio Soares, realizada em 03/04/2020:

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino
Fatec-SO

Prof. Dr. Jonathan Gazzola
UFSCar

Profa. Dra. Máira de Lourdes Rezende Komatsu
Fatec-SO

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Luciana Sgarbi Rossino Jonathan Gazzola, Máira de Lourdes Rezende Komatsu 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.

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

“ E aqueles que foram vistos dançando
foram julgados insanos por aqueles que
não podiam escutar a música. ”

Friedrich Nietzsche.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus de amor, por ter me dado força, saúde e sabedoria para a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora e amiga professora Dr^a Luciana Sgarbi Rossino, pelo carinho, atenção, apoio, confiança, por ter me aceito como orientando e por dividir todo o conhecimento ao longo desse período onde estivemos juntos. Professora ímpar, que esteve presente durante toda minha formação acadêmica, permitindo assim, transpor todos os desafios deste trabalho, promovendo continuamente meu crescimento pessoal, acadêmico e profissional.

Ao meu coorientador professor Dr. Jonathan Gazzola, pela confiança, amizade e principalmente pela parceria científica que fora de vital importância para a obtenção dos resultados finais.

Ao professor Mestre Marcos Dorigão Manfrinato, pelos conselhos da vida e por me acolher para o uso dos equipamentos do “Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície – LabTES” que foram imprescindíveis para a conclusão dessa dissertação.

À minha amiga de laboratório Larissa Solano que estendeu sua mão e sabedoria para um completo estranho como eu.

À vivência, debate, troca de experiências e risadas com meus amigos da UFSCar, Lucas Lima, Lucas Almeida, Ana, Andressa, Rafael, Beatriz, João Guilherme e principalmente ao Mário Henrique, amigo de um enorme coração, irmão!

À empresa onde trabalho, Wyda Indústria de Embalagens, pela confiança, paciência e entusiasmo.

Aos meus pais, Adilson Soares e Iracema Bortolotto pelo incentivo e infinito amor.

Agradeço as instituições que me abriram as portas para o uso de suas dependências: UFSCar, Fatec, UNESP e UNICAMP.

Por fim agradeço a FAPESP.

À todos o meu muito obrigado.

RESUMO

O alumínio AA 3104 é amplamente utilizado como embalagens para armazenamento de alimentos, pois é uma liga versátil e de fácil conformação mecânica, entretanto, ocasiona um alto desgaste à faca de corte devido ao atrito durante a operação de confecção da embalagem. O objetivo deste estudo foi avaliar a resistência ao desgaste do aço contendo 0,2% C, comumente aplicado às ferramentas para realizar operações de conformação e cortes na liga de alumínio AA 3104, submetendo esse aço aos tratamentos de nitretação iônica a plasma e deposição de filme de carbono amorfo (a-C:H), para estudo do comportamento em desgaste do material com e sem tratamento de superfície. Os filmes a-C:H foram depositados por PECVD nas amostras de aço 1020 após limpeza do substrato por ablação a plasma, com atmosferas de 80 e 90% de CH₄ variando-se a tensão em 500 e 600V. Para a adesão do filme a-C:H no substrato metálico, uma interface de silício foi depositada utilizando hexametildisiloxano como precursor, cuja deposição foi realizada com fluxo gasoso de 30 sccm, contendo 70% de HMDSO e 30% argônio. Os tratamentos de nitretação a plasma foram realizados com uma atmosfera contendo 80% N₂ e 20% de H₂ com temperaturas em 400, 500 e 600°C. Também, realizou-se tratamento de nitretação a plasma onde manteve-se a temperatura em 550°C e variou-se as proporções gasosas em 60% N₂ e 40% H₂, 80% N₂ e 20% H₂ e 92% N₂ e 8% H₂. Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de microdesgaste por esfera fixa e os protótipos das ferramentas tratadas foram testadas através de uma máquina de desgaste construída especialmente para simular o atrito entre o aço 1020 e o alumínio AA 3104. A análise de desgaste final foi feita através da técnica óptica de *moiré* por *phase-shifting* que permitiu analisar tanto de forma qualitativa quanto quantitativa o volume de desgaste do corpo com e sem tratamento. Dentre as amostras nitretadas, as que foram produzidas com maiores taxas de nitrogênio apresentaram uma maior dureza devido a formação da fase Fe₂₋₃N, chegando a valores de 585 HV, entretanto as amostras com uma atmosfera pobre em nitrogênio obtiveram fase Fe₄N onde demonstraram ser mais resistentes aos esforços de atrito devido a sua maior ductilidade em relação a fase Fe₂₋₃N, garantindo um desgaste 60% menor ao material não tratado. O filme a-C:H produzido com atmosfera contendo 80% de CH₄ apresentou uma menor rugosidade entre todas as amostras (44,3 nm), levando a um menor volume de desgaste (1,015x10⁻⁴ mm³). Os filmes de a-C:H forneceram ao aço 1020 resultados superiores a nitretação, apresentando uma redução de 95% do volume de desgaste. Observou-se que todas as amostras tratadas obtiveram um aumento de resistência ao desgaste, quando comparadas ao material base, possibilitando assim, reduzir o desgaste das ferramentas de aço 1020 utilizadas para o corte em alumínio AA 3104 e, subsequente aumentando a vida útil da mesma.

Palavras-chave: Diamond-like carbon, nitretação, desgaste, aço 1020, AA 3104

ABSTRACT

The AA 3104 aluminum is widely used as packaging for food storage, as it is a versatile alloy with easy mechanical conformation, however, it causes high wear to the cutting knife due to friction during the packaging operation. The objective of this study was to evaluate the wear resistance of steel containing 0.2% C, commonly applied to tools to perform forming and cutting operations on AA 3104 aluminum alloy, subjecting this steel to plasma ion nitriding and deposition treatments amorphous carbon film (a-C:H), to study the wear behavior of the material with and without surface treatment. The a-C:H films were deposited by PECVD on 1020 steel samples after cleaning the substrate by plasma ablation, with atmospheres of 80 and 90% CH₄, with voltage varying between 500 and 600V. For the adhesion of a-C:H film to the metallic substrate, a silicon interface was deposited using hexamethyldisiloxane as a precursor, whose deposition was carried out with a gas flow of 30 sccm, containing 70% HMDSO and 30% argon. The plasma nitriding treatments were carried out with an atmosphere containing 80% N₂ and 20% H₂ with temperatures at 400, 500 and 600 °C. Also, plasma nitriding treatment was carried out where the temperature was maintained at 550 °C and the gas proportions were varied by 60% N₂ and 40% H₂, 80% N₂ and 20% H₂ and 92% N₂ and 8% H₂. All samples were subjected to the micro-wear test by fixed ball and the prototypes of the treated tools were tested using a wear machine specially built to simulate the friction between 1020 steel and AA 3104 aluminum. The final wear analysis was done through the optical moiré technique by phase-shifting that allowed to analyze both qualitatively and quantitatively the volume of body wear with and without treatment. Among the nitrided samples, those that were produced with higher nitrogen rates showed greater hardness due to the formation of the Fe₂₋₃N phase, reaching values of 585 HV, however the samples with a low nitrogen atmosphere obtained Fe₄N phase where they showed to be more resistant to frictional stresses due to its greater ductility in relation to the Fe₂₋₃N phase, ensuring 60% less wear on untreated material. The a-C:H film produced with an atmosphere containing 80% CH₄ showed a lower roughness among all samples (44.3 nm), leading to a lower wear volume (1.015x10⁻⁴ mm³). The a-C:H films gave steel 1020 results superior to nitriding, with a 95% reduction in wear volume. It was observed that all treated samples obtained an increase in wear resistance, when compared to the base material, thus making it possible to reduce the wear of the 1020 steel tools used for cutting aluminum AA 3104 and, subsequently, increasing its useful life.

Key-words: Diamond-like carbon, nitriding, wear, 1020 steel, AA 3104

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Justificativa.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Filme de Carbono amorfo tipo diamante.....	20
2.1.1 Intercamada de silício e adesão.....	25
2.2 Nitretação.....	28
2.2.1 Regime de descarga.....	34
2.2.2 Sistema binário ferro-nitrogênio.....	39
2.3 Processo PECVD.....	43
2.3.1 Sputtering.	45
2.4 Fundamentos do atrito e desgaste.....	47
2.4.1 Tribologia.....	47
2.4.2 Contatos entre os metais.....	49
2.4.3 Atrito.....	52
2.4.4 Desgaste.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 Materiais utilizados como corpo de prova.....	60
3.1.1 Aço 1020.....	60
3.1.2 Alumínio 3104.....	61
3.1.3 Nomenclatura das amostras.....	62
3.2 Procedimento experimental.....	63
3.2.1 Técnica para deposição de filme a-C:H e nitretação iônica.....	63

3.3 Dados dos tratamentos.....	65
3.3.1 Parâmetros da nitretação.....	65
3.3.2 Parâmetros da deposição de filme a-C:H.....	66
3.4 Caracterização dos tratamentos a plasma.....	67
3.4.1 Espectroscopia Raman.....	67
3.4.2 Espectroscopia no infravermelho.....	70
3.4.3 Difração de raio-X.....	73
3.4.4 Metalografia.....	74
3.4.5 Perfil de dureza.....	74
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura/EDS.....	75
3.5 Rugosidade.....	77
3.6 Análise de desgaste.....	79
3.6.1 Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera fixa.....	79
3.6.2 Ensaio de desgaste fundamentado.....	81
3.6.3 Técnica óptica de moiré	82
3.6.3.1 Moiré por phase-shifting.....	83
3.6.3.2 Ensaio de topografia por phase-shifting.....	85
3.6.3.3 Tratamento das imagens.....	86
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
4.1 Deposições de a-C:H.....	92
4.2 Análise da nitretação.....	107
4.3 Resultado do ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.....	117
4.4 Análise de perfil e volume de desgaste do corpo pela técnica óptica de Moiré...123	
5 CONCLUSÕES.....	133

6 BIBLIOGRAFIA.....	135
----------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) estrutura do diamante,(b) estrutura do carbono desordenado,(c) estrutura do grafite, (d) estrutura do fulereno,(e) estrutura do nanotubo,(f) estrutura do grafeno.....	21
Figura 2. Hibridizações sp^1 , sp^2 e sp^3 do carbono.....	22
Figura 3. Diagrama de fase ternaria dos tipos de filmes de carbono em função da quantidade de ligações sp^2 , sp^3 e do hidrogênio.....	23
Figura 4. Esquema de densidade dos estados do carbono, mostrando os estados σ e π	24
Figura 5. Comportamento entre a tensão interna e o potencial de auto-polarização do filme a:C-H.....	26
Figura 6. Estrutura química de alguns compostos à base de silício: (a) silano, (b) TMS, (c) HMDSO e (d) TEOS.....	27
Figura 7. Esquema de um reator para nitretação iônica.....	29
Figura 8. Estrutura cristalina da fase $Fe_{16}N_2$	30
Figura 9. Estrutura cristalina da fase Fe_4N	31
Figura 10. Estrutura cristalina hexagonal compacta, x-átomo intersticial, o-átomo de rede.....	32
Figura 11. Estrutura cristalina ortorrômbica de faces centradas.....	33
Figura 12. Curva característica tensão x corrente nos diferentes regimes de descarga.....	35
Figura 13. Representação das regiões luminosas no processo de deposição.....	36
Figura 14. Diagrama binário ferro-nitrogênio.....	40
Figura 15. Diagrama de equilíbrio Fe-C-N à 500°C.....	41
Figura 16. Diagrama de equilíbrio Fe-C-N à 550°C.....	42
Figura 17. Esquema de diferentes processos de deposição a plasma de um filme.....	44
Figura 18. Representação de um processo de sputtering. Íons de argônio sendo bombardeados sobre o alvo, liberando átomos superficiais que são depositados em um substrato.....	45
Figura 19. Elementos básicos de um sistema tribológico-mecânico.....	48
Figura 20. (a) topografia superficial qualquer. (b) seção transversal de uma topografia.....	49
Figura 21. Contato Hertziano entre duas esferas.....	50
Figura 22. Coeficiente de atrito estático para o par de deslizamento aço-alumínio, em função da carga normal.....	53

Figura 23. Coeficiente de atrito para o par de deslizamento cobre-cobre, em função da carga normal.....	53
Figura 24. Coeficiente de atrito para o par de deslizamento aço-índico e aço-chumbo, em função da velocidade de deslizamento.....	54
Figura 25. Representação esquemática dos processos de formação de ranhuras: (a) deslocamento plástico, (b) corte.....	56
Figura 26. Influência da velocidade na taxa de desgaste de um aço 0,64%C, sujeito a uma carga de 30kg, para as seguintes durezas HV: X 160; O 178; Δ 348; + 445; □ 690.....	58
Figura 27. Fluxograma de processos.....	59
Figura 28. Corpos de provas utilizado para (a) desgaste e (b) caracterização.....	61
Figura 29. Representação esquemática de um reator.....	63
Figura 30. Perfil de espectro Raman para diferentes estruturas de carbono.....	68
Figura 31. Movimentos dos átomos de carbono sp ² A (banda G) e B (banda D).....	68
Figura 32. Esquema que governa as mudanças das bandas D e G para espectros Raman.....	69
Figura 33. Esquema dos tipos vibracionais em moléculas contendo ligações covalentes.....	71
Figura 34. Representação do fenômeno de difração de raio-X.....	73
Figura 35. Esquema de interação dos elétrons com a amostra para o MEV.....	76
Figura 36. Conceitos de percursos durante o processo de medição da rugosidade.....	77
Figura 37. Ilustração da definição da rugosidade média Ra a partir de um perfil superficial.....	78
Figura 38. Representação do desgaste microabrasivo por esfera rígida.....	80
Figura 39. Dispositivo de desgaste do corpo de provas triangular.....	82
Figura 40. Grades (escura e clara) de moiré sobrepostas e deslocada, gerando a franje padrão.....	83
Figura 41. Grades de linhas paralelas reticulares para <i>phase-shifting</i> , deslocadas 90° entre si.....	84
Figura 42. Grade sinusoidal para moiré por <i>phase-shifting</i> deslocadas de 90° entre si.....	84
Figura 43. Grade de <i>moiré</i> projetada sobre um corpo de provas.....	85
Figura 44. Disposição dos equipamentos para o ensaio de <i>moiré</i> por <i>phase-shifting</i>	86
Figura 45. Exemplo de perfil topográfico lateral do desgaste em termos de escala em cinza por distância pixelar, fornecido pelo software ImageJ.....	88
Figura 46. (a) Vista frontal corpo de provas antes do desgaste, (b) vista frontal do corpo de provas após o desgaste, (c) vista lateral do corpo de provas ao longo do desgaste.....	89

Figura 47. Perfil 3D da amostra gerado pelo software ImageJ.....	90
Figura 48. Aspecto físico das amostras após o tratamento 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c).....	92
Figura 49. MEV das amostras 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c), com ampliação de (300x).....	93
Figura 50. Análise de linha de EDS apresentando defeitos nos filmes das 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c).....	94
Figura 51. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 90C-600.....	95
Figura 52. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 90C-500.....	96
Figura 53. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 80C-600.....	96
Figura 54. Deconvolução das bandas FTIR da amostra 90C-600.....	97
Figura 55. Comparação dos espectros FTIR dos filmes de a-C:H das amostras 90C-600 (600V) e 90C-500 (500V), com proporção de gases em 90%CH ₄ ;10%Ar.....	98
Figura 56. Comparação dos espectros FTIR dos filmes de a-C:H das amostras 90C-600 (90% CH ₄) e 80C-600 (80% CH ₄), com self-bias em 600 V.....	100
Figura 57. Espectro Raman para amostra 90C-600.....	101
Figura 58. Espectro Raman para amostra 90C-500.....	102
Figura 59. Espectro Raman para amostra 80C-600.....	102
Figura 60. Intensidade das amostras 90C-600 e 90C-500.....	103
Figura 61. Intensidade das amostras 90C-600 e 80C-600.....	103
Figura 62. Relação FWHM(G) a 514 cm ⁻¹ em função da área A(D)/A(G).....	105
Figura 63. Relação entre rugosidade x Self-bias.....	107
Figura 64. Metalografia das amostras nitretadas em (a) 400°C; (b) 500°C e (c) 600°C para 20%N ₂ ;80%H ₂	108
Figura 65. Difratoograma da amostra 20N-400.....	109
Figura 66. Difratoograma da amostra 20N-500.....	110
Figura 67. Difratoograma da amostra 20N-600.....	110
Figura 68. Perfil de dureza para as amostras nitretadas a 400°C, 500°C e 600°C.....	111
Figura 69. Metalografia das amostras nitretadas a 92%N ₂ com 8%H ₂ (a), 80%N ₂ com 20%H ₂ (b) e 60%N ₂ com 40%H ₂ (c).....	112
Figura 70. Difratoograma da amostra 92N-550.....	113

Figura 71. Difratoograma da amostra 80N-550.....	114
Figura 72. Difratoograma da amostra 60N-550.....	114
Figura 73. Perfil de dureza para as amostras nitretadas com 92%N ₂ -8%H ₂ ; 80%N ₂ -20%H ₂ e 60%N ₂ -40%H ₂ nitretadas a 550°C.....	115
Figura 74. Dependência da rugosidade em relação a temperatura para uma concentração de gás de 20%N ₂ ;80%H ₂	116
Figura 75. Influência da concentração de nitrogênio na rugosidade final.....	117
Figura 76. Calotas das amostras (a) 80N-550; (b) 92N-550; (c) 20N-500; (d) 60N-550; (e) 20N-400; (f) 20N-600 e (g) material base.....	118
Figura 77. Volume de desgaste (esfera rígida) para amostras nitretadas.....	119
Figura 78. Calotas das amostras (a) 90C-600, (b) 90C-500, (c) 80C-600 e (d) material base.....	121
Figura 79. Volume de desgaste (esfera rígida) para amostras com a-C:H.....	122
Figura 80. Desgastes superiores dos corpos de provas referente ao material base (a), um corpo nitretado (b) e um corpo com o filme de carbono (c).....	124
Figura 81. Características dos perfis de desgaste gerados pelo software ImageJ.....	125
Figura 82. Comparação entre os perfis de desgastes nitretados e o perfil de desgaste do material base.....	126
Figura 83. Comparação entre os perfis de desgaste dos filmes a-C:H e o perfil de desgaste do material base.....	126
Figura 84. Volume de desgaste (<i>moiré</i>) para a nitretação.....	127
Figura 85. Volume de desgaste (<i>moiré</i>) para amostras com filme a-C:H.....	128
Figura 86. Comparação dos perfis das amostras 80C-600, 60N-500 e material base.....	129
Figura 87. Comparação da porcentagem de volume de desgaste das amostras nitretadas ao material base para os tipos de ensaios.....	130
Figura 88. Comparação da porcentagem de volume de desgaste das amostras com filme a-C:H ao material base para os tipos de ensaios.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos diversos tipos de carbono amorfo em relação ao diamante, grafite, C ₆₀ e polietileno.....	23
Tabela 2. Dados sobre as nitretações realizadas.....	66
Tabela 3. Parâmetros utilizados nas amostras para obtenção do filme a-C:H.....	66
Tabela 4. Características das frequências vibracionais no IR para a-C.....	72
Tabela 5. Sequência do tratamento de imagens nos softwares ImageJ® e Rising Sun®.....	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Parâmetros cristalinos da fase ϵ – Fe ₂₋₃ N em função do teor de nitrogênio presente na estrutura.....	32
Quadro 2. Relações de valores encontrados para as bandas D e G das amostras com a-C:H.....	104
Quadro 3. Rugosidade média das amostras dos filmes de carbono.....	106
Quadro 4. Resultados de rugosidade média da nitretação.....	116

1 INTRODUÇÃO

O desgaste é um dos três principais problemas industriais comumente encontrados, os quais levam à substituição de componentes e equipamentos em engenharia; os outros dois são fadiga e corrosão. O desgaste é raramente catastrófico, porém reduz a eficiência de operação pelas perdas crescentes de potência, aumento de consumo de óleos lubrificantes, e também a taxa de substituição de componentes. A área de manutenção das indústrias luta constantemente contra o desgaste de componentes de forma a aumentar o tempo entre as paradas de manutenção e redução das substituições. A possibilidade de se recuperar estes componentes ou prepará-los para suportar melhores condições de trabalho, em aplicações que exijam grandes solicitações de desgaste, é constantemente estudada e novas técnicas são propostas sempre no sentido de aumentar a vida útil e reduzir custos operacionais. O desgaste apresenta, portanto, uma considerável importância econômica (RIOFANO, 1997).

Uma técnica que se mostra interessante para aumento da vida útil de componentes em serviço frente a solicitação de desgaste são os recobrimentos, que são camadas contínuas aplicadas a um substrato com a finalidade de alterar uma ou mais propriedades da mesma. Sua manipulação já é dominada desde a época do Egito Antigo, quando folhas de ouro com espessura nanométrica foram utilizadas para decorar os adereços dos faraós. Os recobrimentos podem ter diversas funções, além de se evitar o desgaste, seja de decoração, proteção para corrosão, alteração das propriedades tribológicas ou outros esforços mecânicos do substrato (KENNETH, 2000).

Dentre os recobrimentos de interesse tecnológico destacam-se os filmes de carbono do tipo diamante (*diamond-like carbon* - DLC) uma vez que apresentam alta dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química, resistência à corrosão e resistência ao desgaste. Esta família de recobrimento foi descoberta por Schmellenmeir em 1953, mas só começou a ser utilizada na indústria a partir dos anos 90 (DONNET, 2008).

Atualmente sua aplicabilidade abrange as indústrias automotivas, eletrônica, biomédica e petróleo & gás, mas existe potencial de aplicação para muitos outros segmentos, uma vez que as técnicas de deposição se desenvolveram de tal forma

que permitem uma ampla variedade de propriedades do filme possibilitando assim a produção do filme de acordo com as necessidades específicas.

Encontra-se na literatura o relato no qual o filme a-C:H aumentou em até quinze vezes o tempo de vida de uma peça de maquinário que sofria desgaste e assim diminuiu os custos e tempo necessários para manutenção e a demanda energética de um sistema (DONNET, 2008).

Uma outra técnica tão interessante quanto o filme a-C:H é a nitretação a plasma, também conhecida como nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente. Patenteada por J.J. Egan nos EUA, em 1931 e por Bernhard Berghaus em 1932 na Suíça (KURNEY *et al.*, 1986), essa técnica teve grande aceitação industrial nos últimos anos, em detrimento da nitretação líquida ou gasosa, principalmente nos países industrializados, devido às grandes vantagens deste processo sobre os convencionais de nitretação (RANALLI, 2009).

O tratamento superficial de nitretação por plasma difere dos outros tratamentos superficiais por usar o fenômeno de descarga luminescente. Esta descarga se forma quando um potencial elétrico é aplicado entre a câmara, como ânodo, e a peça de trabalho, como cátodo, permitindo que a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio injetada na câmara do reator inicie um processo de ionização, formando um plasma. Os ions de N^+ são bombardeados criando compostos estáveis do tipo $Fe_{2-3}N$ ou Fe_4N na superfície do aço, ao qual difunde para o interior do material ou retorna para o plasma, criando camada de composto e camada de difusão (TAHERKHANI, 2019).

A nitretação por plasma diferencia-se dos outros processos convencionais por permitir flexibilidade no controle de seus parâmetros. Este controle de variáveis permite alcançar resultados sobre as características metalúrgicas da zona nitretada, permitindo variar o tipo dos nitretos que compõe a camada composta, a profundidade da camada de difusão e dos compostos, de maneira a melhorar as propriedades superficiais do material tais como aumento de dureza, resistências ao desgaste, à fadiga e corrosão, assim como também para melhora das propriedades eletrônicas e decorativas (GREENE, 1994). Além disso, o processo assegura melhor estabilidade dimensional, elimina operações secundárias, oferecendo capacidade de operação em baixas temperaturas, e produção de peças que conservam o acabamento superficial (BOYER, 1987).

Neste trabalho foi feita a comparação da resistência ao desgaste do material em estudo submetido a tratamento de superfície pelas técnicas de deposição do filme a-C:H e a nitretação a plasma. Ambas as técnicas utilizaram o aço 1020 como material base, a fim de se avaliar o desgaste sofrido do material após o tratamento. Para isso o material com e sem tratamento de superfície foram submetidos a ensaio de desgaste microabrasivo por esfera fixa – ensaio padrão amplamente utilizado em laboratórios - e um ensaio fundamentado em uma situação real, onde construiu-se um dispositivo de desgaste para reproduzir o processo de corte, utilizando a liga de alumínio AA 3104 como contra corpo. O estudo empregado visa analisar principalmente o desgaste de facas de corte feitas de aço 1020 em processos de estampagem, os quais utilizam o alumínio com principal matéria prima. Avaliou-se as duas técnicas de tratamento de superfície na melhoria do processo, quantificando e qualificando as variáveis e os resultados dos tratamentos para a obtenção da maior resistência ao desgaste.

1.1 Justificativa

Este trabalho se justificou pela oportunidade de estar melhorando e aumentando a resistência ao desgaste de facas - ou também chamadas de punções de corte – fabricadas em aço 1020 e encontradas em prensas excêntricas, onde as mesmas são utilizadas para fazer a estampagem de embalagens de alumínio. A liga de alumínio AA 3104 é rica em manganês, e este elemento além de conferir propriedades maleáveis ao alumínio permitindo que o mesmo possa ser estampado ou extrusado, também promove um desgaste prematuro na faca de corte feita de aço 1020, devido ao atrito que ocorre durante a operação de confecção das embalagens.

O desgaste da ferramenta é prejudicial à operação, pois de tempos em tempos requer que seja feito a afiação do ângulo de corte na faca de aço 1020, ou até mesmo a substituição do componente, acarretando assim, a parada de uma linha de produção para efetuar os devidos reparos e afiações. Máquinas paradas é sinônimo de atraso nas entregas dos produtos, além de prejuízos para as vendas, pois uma boa indústria é aquela que produz e entrega um produto de qualidade ao cliente final a tempo.

A intenção do trabalho foi incrementar as propriedades tribológicas do aço 1020 através do estudo do efeito do tratamento de nitretação iônica a plasma e deposição

de filme DLC (Diamond-like carbon) na resistência ao desgaste da liga estudada submetida ao atrito com o alumínio AA 3104.

A avaliação da resistência ao desgaste foi realizada através de ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa e por ensaio utilizando um dispositivo de desgaste para reproduzir o processo de corte cuja análise do desgaste do material com e sem tratamento foi realizada utilizando a técnica óptica de *moiré*. Com isto, visa-se determinar a influência que cada tratamento de superfície apresenta na resistência ao desgaste do aço 1020 e comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas de ensaio de desgaste estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filme de carbono amorfo tipo diamante

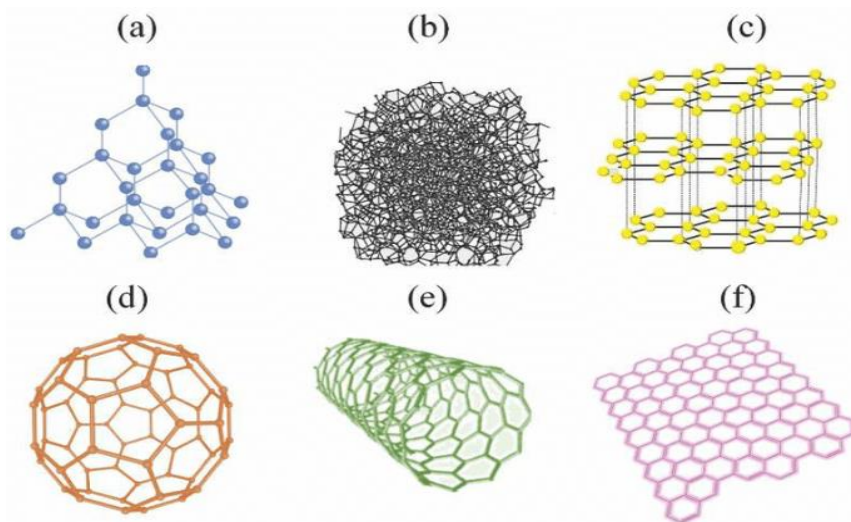
O filme de carbono tipo diamante é uma forma metaestável do carbono amorfo, possuindo consideráveis ligações do tipo sp^3 e sp^2 (ROBERTSON, 2002). O filme de DLC (*Diamond-like Carbon*) como é chamado, pode apresentar diversas famílias tais como: filme amorfo hidrogenado (a-C:H) quando contém acima de 50% de hidrogênio, ou amorfo não hidrogenado (a-C) quando contém menos de 1% de hidrogênio. Filmes de a:C-H tendem a apresentar menos de 50% de ligações sp^3 enquanto que filmes a-C podem conter 85% ou mais de ligações sp^3 . O termo “DLC” é comumente utilizado para designar a forma hidrogenada do carbono amorfo (a:C-H), entretanto, outros casos podem existir como por exemplo o “ta-C” (carbono tetraédrico) termo utilizado para designar o carbono não hidrogenado (a-C), além do tetraédrico hidrogenado (ta-C:H), amorfo dopado com algum metal (a-C:Me) formador de carbetos, podendo existir em sua forma hidrogenada também (a-C:H:Me) e por fim amorfo hidrogenado modificado (a-C:H:X), formado pela adição de um elemento geralmente não-metálico (X) (ROBERTSON, 2002).

O primeiro filme de DLC foi produzido por Schmellenmeir na década de 50, quando conseguiu sintetizar um filme preto de carbono proveniente do acetileno (C_2H_2). Os filmes de DLC começaram a ser estudados mais a fundo na década de 70 por Aisenberg e Chabot quando desenvolveram filmes de carbono em substrato na temperatura ambiente, aplicando uma técnica onde a energia requerida para a nucleação do filme fino e posterior crescimento, deveria ser obtida da energia cinética, através da aceleração de um feixe de íons do elemento a ser depositado em vez da energia do substrato, de forma que a energia cinética de chegada no substrato era controlada pela potência inserida no sistema. AISEMBERG *et al.* (1971) observaram que além da elevada dureza e excelente resistência ao atrito o filme também apresentava um alto índice de refração, constante dielétrica alta e boa resistência a corrosão. Entretanto, foi somente nos anos 2000 que filmes de DLC foram disponibilizados no mercado através das indústrias.

Esses tipos de filmes possuem excelentes propriedades para diversas aplicações tecnológicas tais como biocompatibilidade, dureza elevada, boa resistência ao desgaste, inércia química e baixo coeficiente de atrito (ROBERTSON, 2002).

O carbono é um elemento que apresenta uma distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Em sua camada de valência possui quatro elétrons que podem fazer ligações covalentes com outros elementos ou com outros átomos de carbono. Devido a seus três tipos de hibridizações: sp^1 , sp^2 e sp^3 o carbono pode se caracterizar em diversas configurações moleculares: amorfa caracterizando o DLC e cristalina, formando os fulerenos, grafite, grafeno, nanotubos e diamante como representado na figura 1.

Figura 1. (a) estrutura do diamante, (b) estrutura do carbono desordenado, (c) estrutura do grafite, (d) estrutura do fulereno, (e) estrutura do nanotubo, (f) estrutura do grafeno.

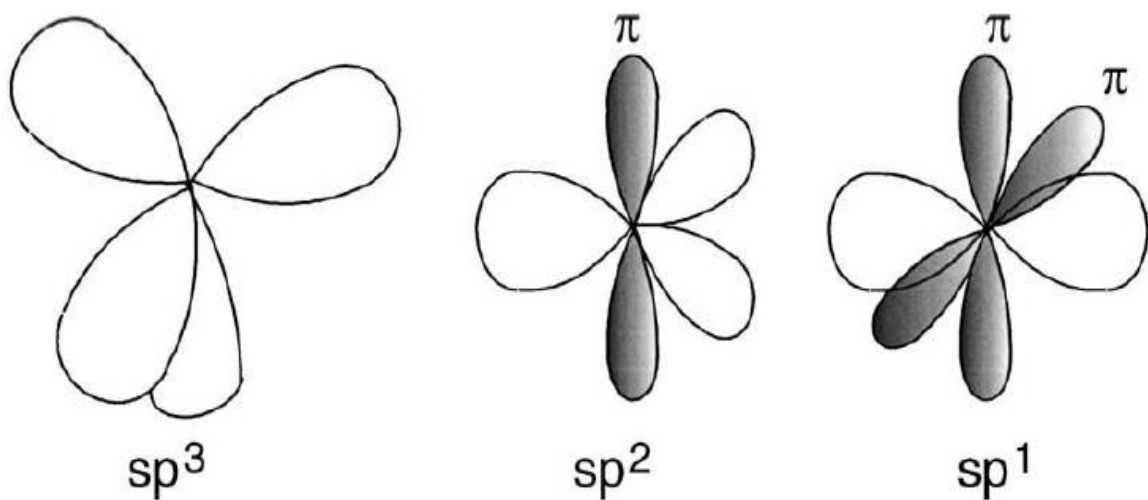


Fonte: magnetix / Shutterstock.com, acessado em abril de 2019.

No estado sp^3 , de diamante, os quatro elétrons de valência do carbono estão cada um em uma direção do orbital sp^3 , formando assim uma configuração tetraédrica, como representado na figura 2, tendo uma ligação σ forte com o átomo adjacente. Esse tipo de configuração conduz a uma alta dureza juntamente com um elevado *gap* caracterizando-se um semicondutor. O grafite é formado por planos empilhados de anéis hexagonais de carbono o que configura um estado de hibridização sp^2 , onde

três dos quatro elétrons do átomo de carbono estão um plano trigonal na direção do orbital sp^2 formando ligações σ neste plano, enquanto que o quarto elétron situa-se no orbital π formando ligações σ com a normal do plano anterior. Na configuração sp^1 dois dos quatro elétrons de valência do carbono estão nos orbitais σ , cada um formando uma ligação σ ao longo da direção do eixo x e os outros dois elétrons encontram-se nos orbitais π nas direções y e z (ROBERTSON, 2002).

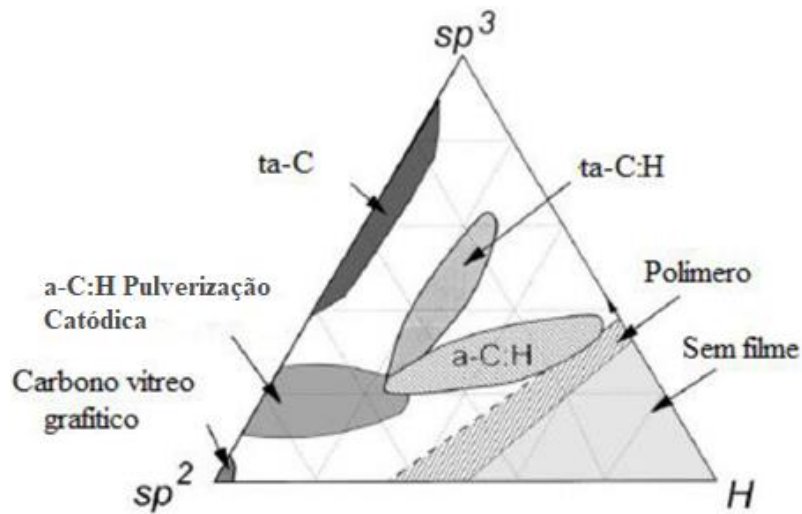
Figura 2. Hibridizações sp^1 , sp^2 e sp^3 do carbono.



Fonte: Robertson, 2002.

Ligações sp^3 conferem excelente propriedades de dureza como citado anteriormente. Na figura 3 observa-se a composição das hibridizações sp^2 e sp^3 do carbono, juntamente com o hidrogênio presente nos filmes DLC. Os tipos de filmes de carbono amorfo são diferenciados principalmente pela quantidade de hidrogênio e a quantidade de ligações sp^3 que o formam como representado na tabela 1. (MORSHED, 2003).

Figura 3. Diagrama de fase ternária dos tipos de filmes de carbono em função da quantidade de ligações sp^2 , sp^3 e do hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Morshed, 2003.

Tabela 1. Propriedades dos diversos tipos de carbono amorfo em relação ao diamante, grafite, C_{60} e polietileno.

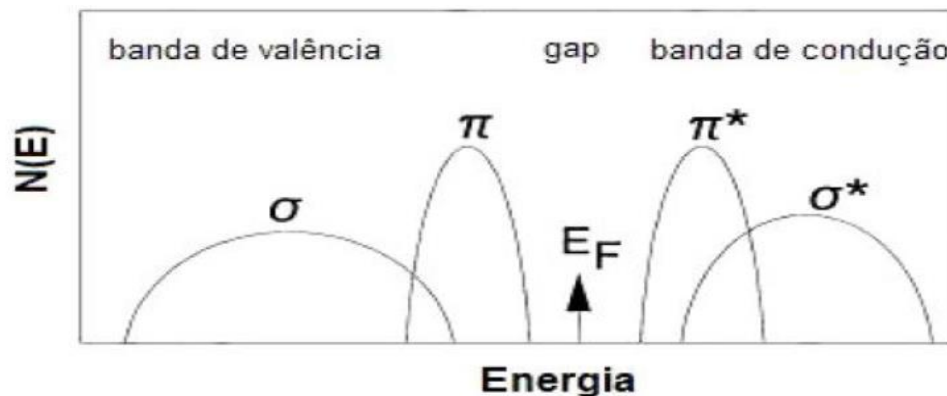
	sp^3 (%)	H (%)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Gap (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3.515	55	100
Grafite	0	0	2.267	0	
C_{60}	0	0		1.6	
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H mole	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polietileno	100	67	0.92	6	0.01

Fonte: Adaptado de Morshed, 2003.

As ligações σ de todas as hibridizações do carbono e as ligações C-H, formam estados σ ocupados na banda de valência e estados σ^* vazios na banda de condução, separados por um *gap* largo de σ - σ^* , representado esquematicamente na figura 4. As

ligações π de sp^2 e sp^3 formam estados π ocupados e estados π^* vazios, com um gap muito estreito de π - π^* . Um modelo de estrutura atômica foi desenvolvido baseado nas propriedades das ligações σ e ligações π , afirmando que a maximização da energia de ligação π tende a causar hibridizações sp^2 , formando assim um aglomerado de ligação π contida em uma matriz de ligação sp^3 (ROBERTSON, 2002).

Figura 4. Esquema de densidade dos estados do carbono, mostrando os estados σ e π .



Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

Devido as inúmeras vantagens e as propriedades tribológicas, tais como resistência ao atrito e ao desgaste, os filmes de carbono amorfo vêm sendo muito estudados nos últimos anos. Os filmes a-C:H podem ser depositados utilizando-se diversas técnicas como a deposição química de vapor assistida a plasma, feixe iônico, arco catódico e *sputtering*. A quantidade relativa de ligações sp^3 e sp^2 nos filmes pode ser controlada pelas condições de deposição, sobretudo a maneira como a energia de impacto dos íons chega na superfície do substrato. As propriedades mecânicas dos filmes são determinadas pela quantidade de ligações carbono-carbono ou mencionadas pelo número de coordenação na rede. Com um baixo impacto de energia, por volta de 20 eV, os filmes formados são ricos em hidrogênio, apresentando reduções de ligação carbono-carbono, resultando em um filme macio. Com um alto impacto de energia, acima de 300 eV, os filmes são produzidos com uma baixa quantidade de hidrogênio, mas possuem ligações sp^2 produzindo mais uma vez filmes macios. Somente com uma energia de impacto mediana, entre 50-200 eV, é que se

consegue uma concentração otimizada de hidrogênio e ligações sp^3 , produzindo assim um filme duro (ERDEMIR, 2006).

A espessura do filme é determinada e limitada pela tensão compressiva interna, as quais podem ser aumentadas devido a diversos motivos: composição do filme, bombardeamento dos íons durante a deposição, tensão térmica gerada no resfriamento e impurezas na interface entre o filme e o substrato. O filme poderá delaminar quando a energia elástica por unidade de volume devido a tensão (σ) for maior que a energia superficial da fratura (γ). A equação (1) limita uma espessura (h) máxima do filme. Entretanto, a tensão compressiva, módulo de Young (E) e dureza tendem a ser proporcionais uns aos outros (DONNET, 2008).

$$2\gamma > \frac{\sigma^2 h}{2E} \quad (1)$$

Os filmes de carbono apresentam tensões internas que podem ser prejudiciais aos mesmos, pois essas tensões fazem com que haja uma baixa adesão do filme na superfície dos substratos, como será discutido no próximo capítulo.

BLANCO (2016) realizou trabalhos de deposição do filme de a-C:H em facas circulares feitas de aço M2 para indústrias, onde as mesmas obtiveram boa resistência mecânica e também resistência à corrosão devido ao filme.

ARAÚJO (2017) mostrou que o filme de carbono amorfo pode ser aplicado em biomateriais, mais especificamente o titânio. Os estudos mostram que a deposição do filme no material base mencionado reduziu o desgaste sofrido entre partes do corpo humano e a prótese.

2.1.1 Intercamada de silício e adesão

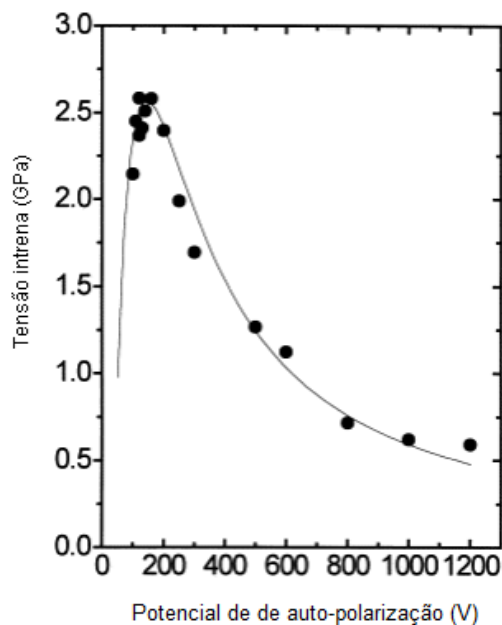
Um dos principais problemas encontrados nos filmes de a-C:H é a sua baixa adesão em ligas metálicas, primordialmente em aços, ocasionando delaminação (GRILL, 1999). Essa baixa adesão do filme de a-C:H em ligas ferrosas é referida nas

literaturas como sendo resultados de um problema físico ao alto nível de tensões residuais internas no filme, causada principalmente pelo bombardeamento de íons e átomos durante o processo de deposição do mesmo, além do coeficiente de expansão térmica existente entre o filme DLC ($2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e essas ligas ($11,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) não serem compatíveis (WEI, 2008).

É importante lembrar que o desempenho de um recobrimento depende fortemente da sua adesão ao substrato. Essa propriedade ganha ainda mais importância nos casos em que o filme atua como recobrimento protetor. A adesão é a interação entre duas interfaces. A força para a adesão entre duas ou mais superfícies pode vir de forças eletrostáticas, de capilaridade, polarização (van der Waals) ou de ligação (covalente, iônica, metálica ou de hidrogênio). O filme a-C:H adere bem em substratos com elementos formadores de carbetos com por exemplo, silício, titânio e tungstênio (HEDLER, 2015).

A tensão interna também pode ser avaliada de acordo com o potencial de auto-polarização nos filmes a:C-H, conforme apresentado na figura 5 (ROBERTSON, 2002), onde a tensão diminui conforme o aumento de auto-polarização e consequentemente o aumento temperatura.

Figura 5. Comportamento entre a tensão interna e o potencial de auto-polarização do filme a:C-H.



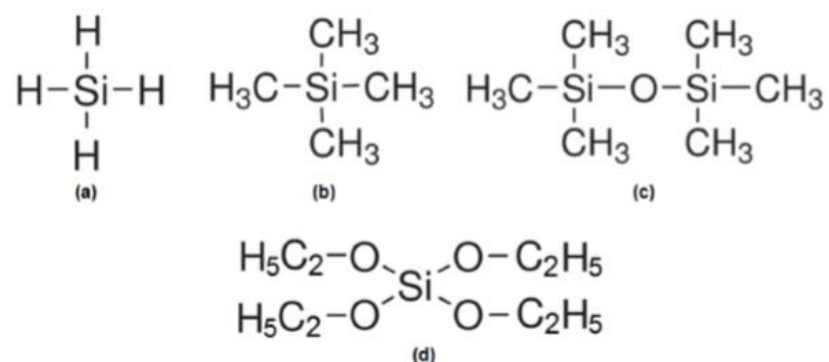
Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

Observa-se que com o aumento do *self-bias* (potencial de auto-polarização) a tensão interna do filme a-C:H aumenta até atingir um valor máximo, devido ao bombardeamento de íons sobre o substrato/intercamada durante a deposição e consequente crescimento do filme. Após atingir a tensão máxima observa-se uma queda da tensão interna quando se aumenta o *self-bias*. Este comportamento pode ser analisado como um aumento da energia das espécies depositadas, aumentando desta maneira a temperatura, provocando uma espécie de relaxamento térmico, diminuindo progressivamente a tensão interna do filme (MORSHED, 2003).

A baixa adesão de filmes de a-C:H em aços ainda pode ser explicada devido ao alto caráter da estabilidade química das ligações C-C, que é o responsável por diminuir a afinidade química do filme com esses tipos de ligas ferrosas (LEE, 2000). Uma boa adesão de filmes de a-C:H é encontrada quando se deposita o mesmo sobre filmes de silício, apresentando uma boa compatibilidade devido as ligações covalentes existentes entre os dois materiais (carbono-silício), propiciando assim uma menor quantidade de tensões interfaciais (NEUVILLE, 2007).

Trabalhos científicos de AHMED (2007), demonstram que uma intercamada possuindo silício melhora a aderência dos filmes a-C:H. Essas intercamadas são depositadas pela técnica de PECVD, como é comentado mais adiante, por diferentes precursores, cujas fórmulas químicas estruturais são apresentadas na figura 6.

Figura 6. Estrutura química de alguns compostos à base de silício: (a) silano, (b) TMS, (c) HMDSO e (d) TEOS.



2.2 Nitretação

Nas últimas décadas ocorreu um grande crescimento no número de estudos voltados as modificações superficiais. As técnicas vão desde bombardeamento iônico e gás reativo, passando por implantação iônica e deposição de filmes superficiais (GREENE, 1994). Essas técnicas utilizam métodos como feixe de íons, lasers, plasma e feixe de elétrons como fontes energéticas para a modificação superficial tanto estrutural quanto composicional do substrato. Esses mesmos materiais modificados são utilizados em um amplo campo de aplicações, incluindo dispositivos eletrônicos, ópticos, isolantes térmicos, revestimentos visando melhores propriedades mecânicas em geral e revestimentos decorativos (UPADHYA, 1989).

A nitretação é a técnica cujas superfícies de ligas ferrosas sofrem uma modificação devido a difusão do nitrogênio atômico. Esse tipo de processo propicia a essas ligas uma melhora na resistência ao desgaste, resistência a corrosão, resistência a fadiga, além de aumentar a sua dureza. Este tratamento pode ser realizado em meio líquido, gasoso e a plasma (ALVES, 2001).

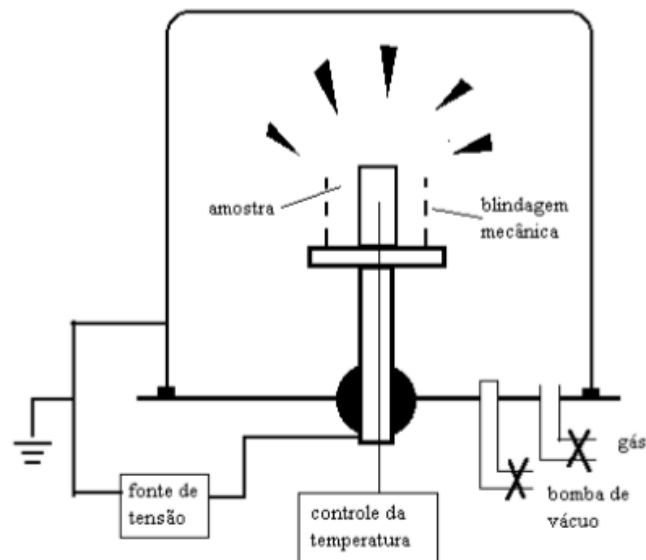
A vantagem da nitretação a plasma se destaca das demais por permitir um controle dos parâmetros utilizados no processo, tais como temperatura, proporção dos gases e pressão. O controle dessas variáveis permite-se criar diferentes tipos de nitretos que irá compor a camada composta, influenciando o comportamento do material (ALVES, 2001).

A obtenção de uma descarga elétrica luminescente para gerar o processo de nitretação a plasma pode ser obtida através de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator que comporte os gases necessários. O sistema de vácuo deve atingir aproximadamente o equivalente a uma ordem de 10^{-2} torr de pressão para garantir um melhor controle dos fluxos de gases, a fonte que deve possuir uma saída d.c e deverá ter a capacidade de atingir em torno de 1500V, além de gerar uma corrente elétrica que forneça energia o suficiente a peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600° C (RAM, 2019). O reator no qual ocorre a ionização gasosa é também constituído de dois eletrodos, sendo um, o catodo que é ligado diretamente no porta amostras. Dentro do reator é de suma importância existirem saídas para a medida tanto de pressão quanto de temperatura, pois são variáveis que

devem ser levadas em consideração para a realização de estudos posteriores ao tratamento, além de entradas para a geração da atmosfera nitretante, que no caso do processo de nitretação é uma mistura de nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) (ALVES, 2001).

Aplicando-se uma diferença de potencial entre os dois eletrodos no meio gasoso os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início ao processo de colisão com as partículas neutras do gás (átomos e moléculas), promovendo a ionização. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. O plasma pouco ionizado é constituído de um mesmo número de cargas positivas e cargas negativas, dispostas de maneira aleatória em meio a uma grande quantidade de partículas neutras. Nos plasmas utilizados para tratamentos de superfícies, o grau de ionização é da ordem de 10^{-4} eV.cm⁻³, em que a temperatura das partículas neutras e dos íons é pouco superior a temperatura ambiente, correspondendo a uma faixa entre 100 a 1000 °C, enquanto que a energia dos elétrons é muito maior, entre 2 a 5 eV. Entretanto, em plasmas totalmente ionizados a temperatura dos elétrons é a mesma em todos os íons, podendo atingir milhões de graus Kelvin. Por essa razão os plasmas pouco ionizados são também chamados de plasmas frios (VALINCIUS, 2011). A figura 7 mostra um esquema de um reator base para o processo de nitretação iônica.

Figura 7. Esquema de um reator para nitretação iônica.



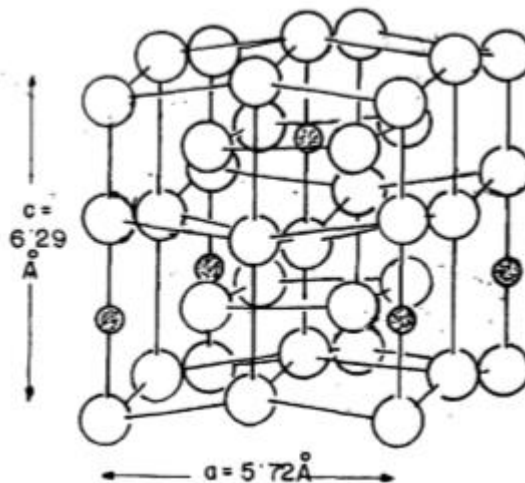
Fonte: Adaptado de Alves Jr, 2001.

Muitas propriedades dos materiais como difusividade, propriedades mecânicas, e propriedades magnéticas são fortemente dependentes da estrutura cristalina do material. No tratamento de nitretação, forma-se a camada de composto, ou camada branca, e a zona de difusão. A chamada “camada branca” é formada pela precipitação de nitretos de ferro e revelada pelo ataque químico com nital (ácido nítrico diluído em álcool etílico – 5%) demonstrando características em suas estruturas cristalinas que corroboram com as propriedades mencionadas (RON, 1980). A característica dos possíveis nitretos de ferro formado na nitretação são apresentados a seguir.

NITRETO α'' ($Fe_{16}N_2$)

Se a nitroaustenita (fase γ') é resfriada rapidamente, forma-se a nitromartensita. Neste caso, como na martensita, os átomos de ferro têm um arranjo tetragonal de corpo centrado, de acordo com a figura 8. Os átomos de nitrogênio são distribuídos estatisticamente nas posições $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ e $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ com um máximo de 2,8% de N. Quando a nitromartensita é aquecida a temperaturas acima de 200°C ela é convertida em $Fe_4N + \alpha\text{-Fe}$, da mesma maneira que a martensita vai para $Fe_3C + \alpha\text{-Fe}$. Entretanto, quando o aquecimento é a baixas temperaturas (120°C) forma-se a fase intermediária α'' ($Fe_{16}N_2$) (NIIZUMA, 2004).

Figura 8. Estrutura cristalina da fase $Fe_{16}N_2$.

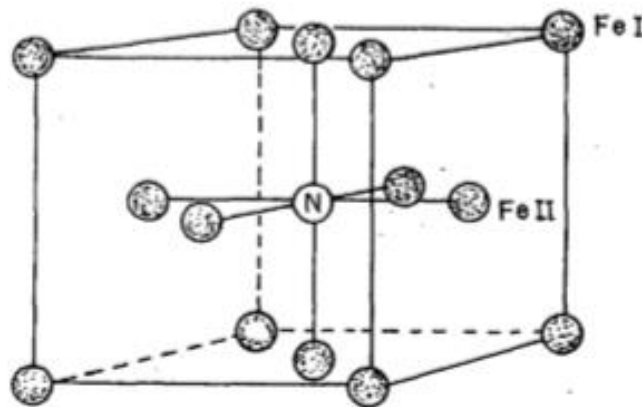


Fonte: Ron, 1980.

NITRETO γ' (Fe_4N)

Esta fase é denominada γ' pois, assim como na fase γ , os átomos de ferro são dispostos numa estrutura cubica de face centrada (CFC). A diferença é que γ' possui um átomo de nitrogênio no centro da célula, figura 9. A fase Fe_4N apresenta dois tipos de átomos de ferro: os Fe_I situados nos vértices do cubo e os Fe_{II} situados no centro das faces. Este nitreto admite numerosas substituições para o Fe e para o N. As substituições do Fe são as que ocorrem mais frequentemente. No caso da presença de elementos tais como Ni, Pd, Pt, Zn, Mg, Al, Ga, In, Ge ou Sn no substrato, o Fe_I pode ser substituído por um desses elementos, formando um composto $X.Fe_3N$, onde o X representa o elemento substituído (RON, 1980).

Figura 9. Estrutura cristalina da fase Fe_4N .



Fonte: Ron, 1980.

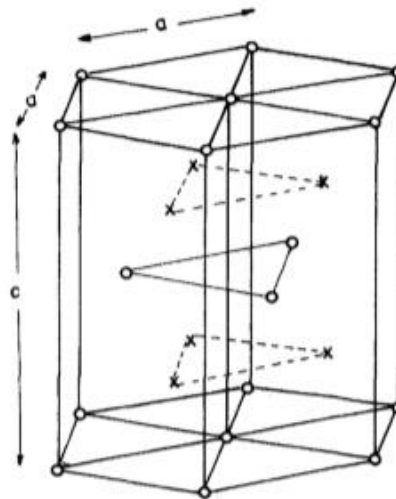
RIOFANO (1997), realizou trabalhos de nitretação a plasma em aços “*maraging*”, onde a camada de nitreto γ' alcançada após 3 horas de tratamento mostrou-se resistente ao desgaste abrasivo, comparado ao substrato sem tratamento.

NITRETO ϵ ($Fe_{2-3}N$)

A fase ϵ se caracteriza por um arranjo hexagonal compacto (HC) dos átomos de ferro. Conforme mostra a figura 10 os átomos de nitrogênio ocupam sítios

octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c . Esses planos estão localizados em $c/4$ e $3c/4$, de modo que a distância interplanar é $c/2$. A fase ϵ tolera uma grande variação no teor de nitrogênio, podendo ter sua composição variando entre Fe_2N (fase superior) e Fe_3N (fase inferior), com mudanças nos parâmetros cristalinos conforme quadro 1. Para a fase inferior $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ um terço dos interstícios em cada camada são ocupados de uma maneira tal que os seis interstícios vizinhos, no mesmo plano, e os dois vizinhos abaixo e acima permanecem vazios. Para a fase superior $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ os átomos de nitrogênio adicionais ocupam planos alternados, de modo que o plano em $c/4$ é mais compacto que o plano $3c/4$ (RON, 1980).

Figura 10. Estrutura cristalina hexagonal compacta, x-átomo intersticial, o-átomo de rede.



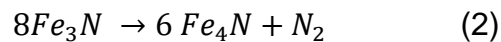
Fonte: Ron, 1980.

Quadro 1. Parâmetros cristalinos da fase ϵ – Fe_{2-3}N em função do teor de nitrogênio presente na estrutura.

FASE INFERIOR (ϵ - Fe_3N) 7,3%N em peso (23,9% at)	FASE SUPERIOR (ϵ-Fe_2N) 11,1%N em peso (33% at)
$a_1 = 2,695 \text{ \AA}$	$a_2 = 2,768 \text{ \AA}$
$a_2 = 4,371 \text{ \AA}$	$c_2 = 4,417 \text{ \AA}$
$c_1/a_1 = 1,621 \text{ \AA}$	$c_2/a_2 = 1,595 \text{ \AA}$

Fonte: Adaptado de Ron, 1980.

A fase ϵ superior (Fe_2N) é estável até 420°C . A partir desta temperatura o nitrogênio é eliminado e esta fase caminha para a fase inferior (Fe_3N). Acima de 580°C esta fase transforma-se totalmente em fase γ' (Fe_4N) mais N_2 , conforme mostra equação (2) (RON, 1980)

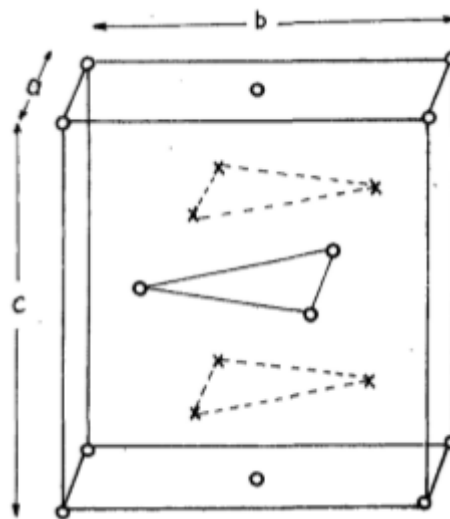


NITRETO ξ (Fe_2N)

O nitreto ξ (Fe_2N) tem um arranjo ortorrômbico de faces centradas dos átomos de ferro, como representado na figura 11. O nitrogênio se coloca nos interstícios disponíveis. Os parâmetros cristalinos assumem valores para $a=2,757 \text{ \AA}$; $b=4,820 \text{ \AA}$; $c=4,418 \text{ \AA}$.

Para concentrações de nitrogênio entre 11% e 11,3% em peso, ocorre uma transição de fase ϵ - Fe_{2-3}N para ξ - Fe_2N . Segundo (RON, 1980) a fase ϵ não contém o nitreto Fe_2N , e a transição ocorre no momento em que a estequiometria vai ser atingida. A fase ξ é estável até 400°C , evoluindo depois para a fase ϵ .

Figura 11. Estrutura cristalina ortorrômbica de faces centradas.



Fonte: Ron, 1980.

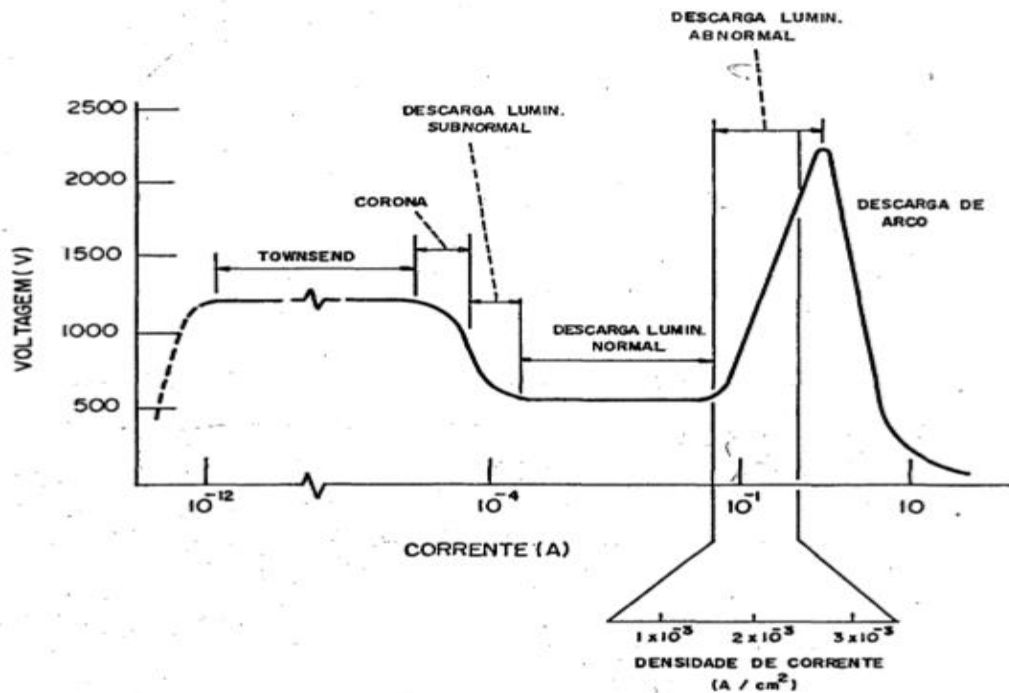
2.2.1 Regime de descarga

O regime de descarga ionizante pode ser estipulado variando-se a relação entre corrente e tensão aplicada ao sistema. Os regimes de importantes interesses é o regime anormal e o de arco, os outros tipos são apenas para estudos fundamentais do plasma (BORGIOI, 2006).

No regime de descarga anormal o catodo é completamente envolvido pela descarga, condição essa que produz um tratamento capaz de ser uniforme no processo. Isso é devido as características que possibilita a esse regime a aplicação de tensões mais elevadas resultando assim em uma maior ionização do gás. Além disso, uma outra característica importante consiste em sua maior densidade de corrente elétrica. No regime de descarga anormal o valor da densidade de corrente é fixado em torno de 2 mA/cm^2 , sendo no catodo a parte onde as espécies são depositadas e tratadas (substrato) (SPALVINS, 1999).

A figura 12 apresenta um típico gráfico das curvas características entre tensão x corrente nos diferentes regimes de descarga elétrica. Observamos que o mesmo possui três regiões bem distintas, apresentando dois picos e um vale. Na primeira região a corrente é muito pequena pois é proporcional a velocidade com que as espécies (íons e elétrons) movem-se em direção aos eletrodos. Nessa primeira região, um elétron inicial tem de ser fornecido ao vazio para que ocorra a formação de uma avalanche eletrônica e, conseqüentemente, o processo de descarga seja iniciado. Os dois principais mecanismos de geração de elétrons iniciais são a fotoionização do gás no interior do vazio e a emissão de elétrons a partir da superfície interna do vazio. Nessa situação o gás comporta-se como um condutor ôhmico, sendo a condutividade dependente da velocidade de formação dos elétrons e íons e da movimentação das cargas (BORGIOI, 2006). A medida com que a voltagem aumenta, a velocidade que os elétrons e íons são neutralizados no eletrodo também será aumentada. Isto aumenta a velocidade de recombinação, e faz com que ocorra o decréscimo da taxa de aumento da corrente com a tensão.

Figura 12. Curva característica tensão x corrente nos diferentes regimes de descarga.



Fonte: Adaptado de Alves Jr, 2001.

Se o ritmo de produção de elétrons e íons permanecem constantes ao se aumentar a voltagem, tal condição chegará a uma situação limite onde as espécies alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando uma corrente de saturação (arco). Caso depois de atingida a saturação, ainda continua-se aumentando a voltagem entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar, pois os elétrons possuem nesse caso uma energia o suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Graças a esses elétrons adicionais, uma grande quantidade de cargas é gerada e uma tensão de ruptura surge como resposta a essa enorme variação de corrente. A descarga, entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é chamada de descarga de Townsend (BALDWIN, 1997).

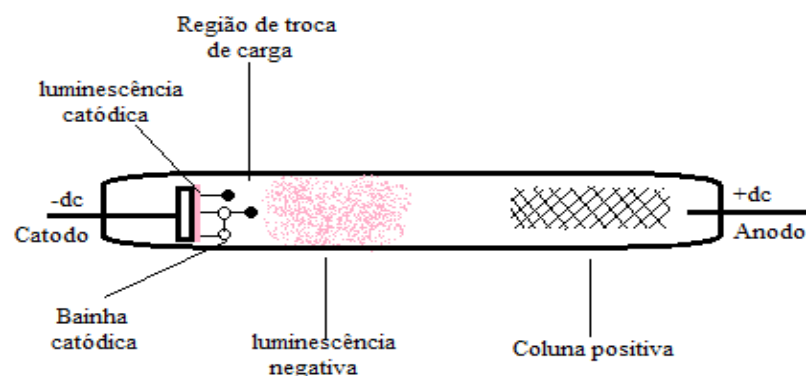
Nessa situação, fótons, íons e partículas neutras começam a bombardear o catodo (amostra), que irão produzir elétrons secundários tornando assim a descarga auto sustentada. O fluxo de elétrons secundários que são emitidos depende de diferentes coeficientes de emissão devido as espécies incidentes. Esses elétrons secundários são então acelerados, interagindo-se com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares de íons-elétrons através de colisão inelástica,

ocorrendo assim o aceleração desses íons em direção ao catodo, produzindo novos elétrons secundários. Com isso, o gás torna-se brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo, na região denominada de descarga Normal, produzindo um crescimento da corrente elétrica nessa região (BALDWIN, 1997).

Se a voltagem for aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente poderá ser observada tornando a densidade de corrente uma função da voltagem para uma pressão constante. Essa região de descarga é chamada de Abnormal, muito usada em processo de deposição por plasma, justamente por ter um valor de densidade de corrente alta e maior eficiência, tornando o tratamento superficial mais uniforme (BALDWIN, 1997). Essa descarga, como citado anteriormente também é auto sustentada, pois o íon produzido é acelerado para o catodo, gerando novos elétrons secundários, que por sua vez produzirão novos íons.

Para correntes cujo valores são superiores ao valor máximo de descarga Abnormal, o aquecimento do catodo será substancial e a emissão térmica dos íons contribuirá de maneira sensível para o aumento de corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, produzindo o arco elétrico. (BHUSHAN, 1991).

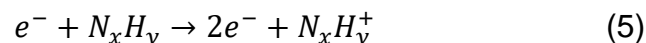
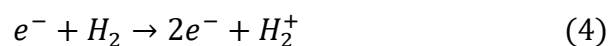
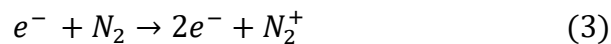
Na descarga Abnormal onde ocorre a deposição como citado anteriormente, encontra-se uma série de espaços escuros e luminoso que podem ser distinguidos pela densidade de cargas, corrente e distribuição de potencial, como mostra a figura 13.



A região situada no catodo é conhecida como luminescência catódica, ganhando cores características dependendo do material do catodo, essa luminescência é devida a excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. A região denominada de bainha catódica fica situada em um espaço escuro entre a região de início da luminescência catódica e o catodo, após esse espaço escuro existe uma região de grande luminescência chamada de luminescência negativa (SPALVINS, 1999).

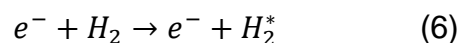
A região denominada de luminescência negativa juntamente com o catodo e a bainha catódica são responsáveis pela maior parte da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, pois de fato é a região onde ocorre os fenômenos como a transferência de carga, excitações, produção de elétrons secundários e ionizações. Em particular, segundo BHUSHAN, (1991) na nitretação iônica utilizando-se um meio nitretante de N_2 e H_2 , as reações mais comuns na luminescência negativa podem ser classificadas como:

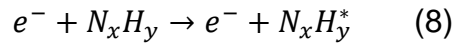
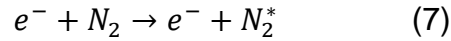
Ionização: Os elétrons mais energizados, ao se chocarem com as moléculas dos gases, provocam a retirada de um elétron do átomo, gerando dois elétrons e um íon.



Tem-se que o potencial de ionização para essas espécies é de aproximadamente 10 eV. Os dois elétrons formados podem ser acelerados para causarem novas ionizações contribuindo com a manutenção da descarga.

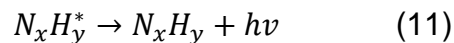
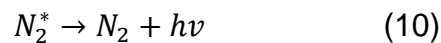
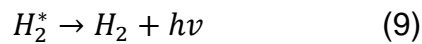
Excitação: Caso a energia de colisão do elétron seja inferior a energia necessária para que ocorra a ionização, poderá ocorrer as seguintes excitações:



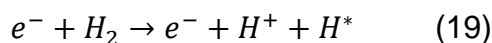
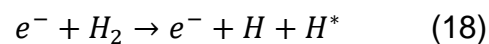
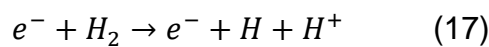
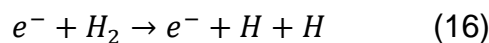
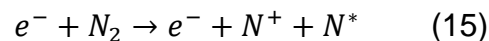
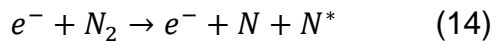
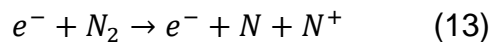
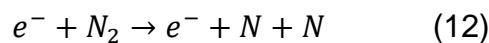


Onde (*) representa estado excitado.

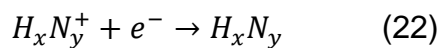
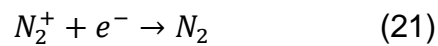
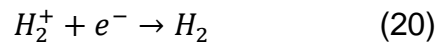
Emissão: Após a excitação das espécies, os elétrons atingem uma máxima energia e decaem para níveis energéticos menores, gerando a emissão de fótons.



Dissociação: A dissociação ocorre quando os elétrons, ao colidirem com as moléculas dos gases, podem promover a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados. Para o caso particular do nitrogênio e do hidrogênio, tem-se:



Recombinação: Quando espécies ionizadas se chocam na superfície do cátodo, os elétrons presentes na superfície desse cátodo são liberados neutralizando as espécies.

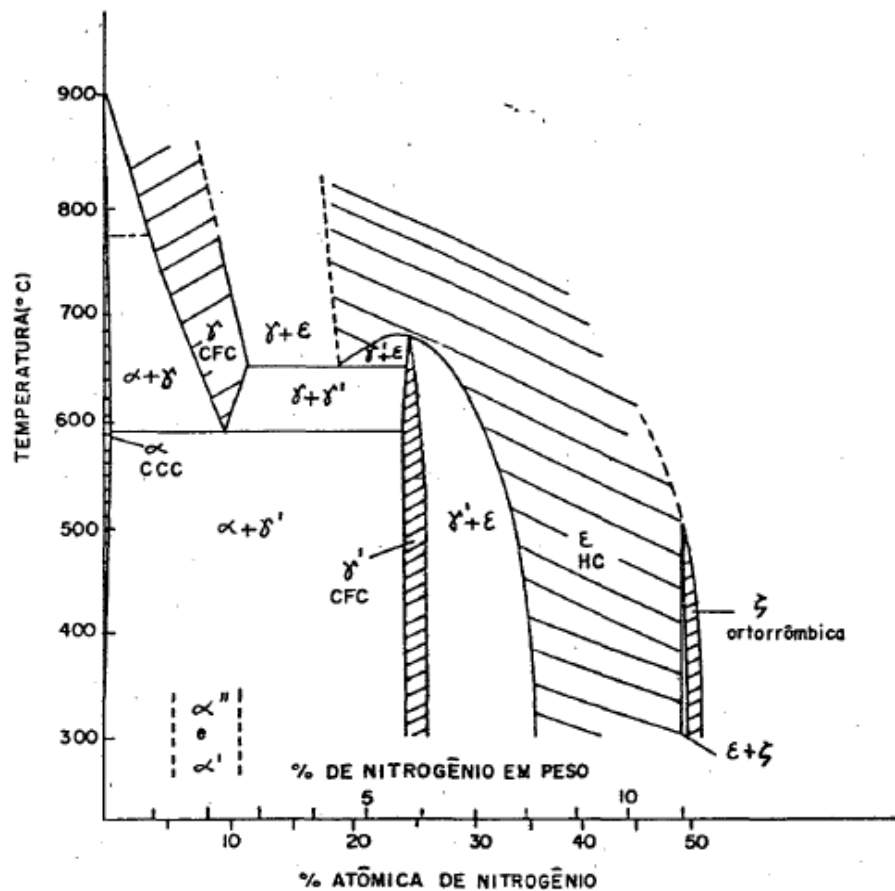


2.2.2 Sistema binário ferro-nitrogênio

O sistema Fe-N é similar ao sistema Fe-C no que se refere as fases Fe- α (ferrita) e Fe- γ (austenita) (FRISK, 1987). As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0,1% N a 592°C e 2,8% N a 650°C, em peso, respectivamente, no geral a solubilidade tanto do carbono quanto do nitrogênio, é maior na austenita em relação à ferrita devido aos maiores interstícios disponíveis na estrutura CFC. Deve-se notar que o nitrogênio possui solubilidade significativamente superior em relação ao carbono tanto na austenita quanto na ferrita, a qual não é explicada satisfatoriamente com base exclusivamente em considerações de volume. (RON, 1980).

A figura 14 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-N. A austenita, neste sistema, é instável acima de 592°C. A esta temperatura e 2,35% N, ocorre uma reação invariante eutetóide na qual a austenita se decompõe nas fases Fe- α e Fe₄N- γ , para resfriamentos dentro do equilíbrio. Para resfriamentos suficientemente rápidos a austenita pode se transformar em martensita (RON, 1980).

Figura 14. Diagrama binário ferro-nitrogênio.



Fonte: Adaptado de Hansen.

De modo idêntico ao sistema Fe-C, os elementos de liga exercem influência sobre os campos α e γ do sistema Fe-N. Em aços apropriados à nitretação, contendo geralmente Cr, Si, Al, Ti, W, Mo e V, a temperatura de transformação α - γ situa-se sensivelmente acima de 592°C, podendo chegar e ultrapassar a 630°C (HONG, 2019).

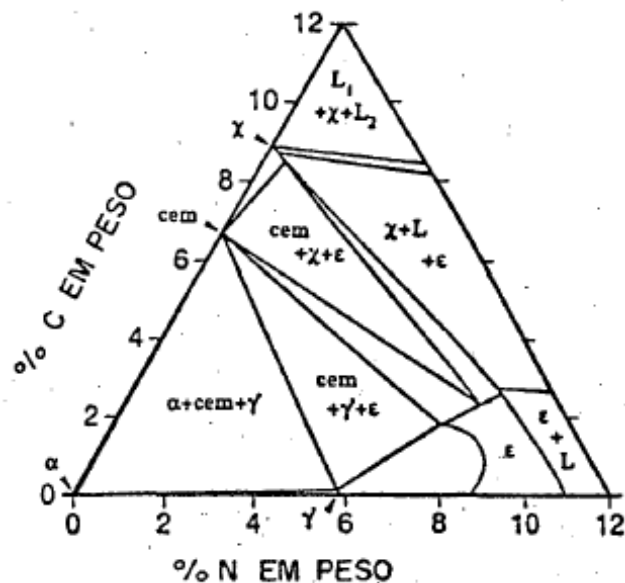
Todos os nitretos de ferro são metaestáveis (ALVES, 2001). A fase ζ -Fe₂N é indesejável em aplicações mecânicas devido sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato. Além disso, em torno de 420°C à pressão de 1 atm esta fase se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para ϵ -Fe₂₋₃N. A solução sólida ordenada Fe₁₆N₂- α , obtida do revenimento da martensita em temperaturas inferiores a 200°C, evolui para a fase γ -Fe₄N, quando em aquecimento (FIGUEIREDO, 1991). Deste modo, para fins mecânico-metalúrgicos, os nitretos deste sistema ficam restritos às fases γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N.

A fase γ -Fe₄N (CFC) possui uma faixa de estequiometria que varia entre 5,30 e 5,75% N em peso. É a fase mais estável do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 650 °C (SIBERCHICOT, 2009). Segundo DÍAZ (2013), esta fase se caracteriza por uma menor dureza e maior ductilidade na interface de camada branca quando comparada com a fase ϵ -Fe₂-3N, apresentando portanto melhores características mecânicas.

A fase ϵ -Fe₂-3N (HC) apresenta uma faixa estequiométrica muito larga, variando de 5,75 a 11% N em peso, à temperatura ambiente. É estável termicamente até 580°C, evoluindo para a fase γ -Fe₄N em temperaturas superiores. Por ser mais dura, apresenta também maior fragilidade em relação a fase γ -Fe₄N (BRUNATTO, 2000).

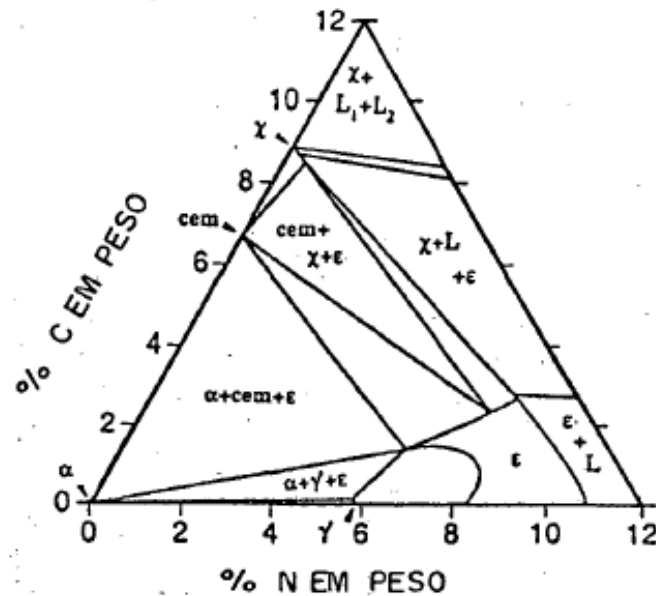
O estudo do sistema Fe-C-N é especialmente indicado na análise de materiais ferrosos carbonitretados. Nas figuras 15 e 16 são apresentados seções isotérmicas a 500°C e a 550°C do diagrama de equilíbrio Fe-C-N respectivamente.

Figura 15. Diagrama de equilíbrio Fe-C-N à 500°C.



Fonte: Adaptado de Hansen.

Figura 16. Diagrama de equilíbrio Fe-C-N à 550°C.



Fonte: Adaptado de Hansen.

Neste sistema, as solubilidades do nitrogênio na fase Fe_3C (cementita) e do carbono na fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ são muito pequenas. BRINK *et al.* (2017) mostraram que a solubilidade do nitrogênio na cementita é da ordem de partes por milhão, mesmo quando a austenita apresenta cerca de 2% N em peso. A fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ aceita no máximo 0,1% C em peso. Em contrapartida, verifica-se uma grande solubilidade do carbono na fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-3N}$, a qual aceita uma grande substituição de nitrogênio por carbono, no caso até 16% C (% atômica) (FIGUEIREDO, 1991).

O carbono, portanto, é responsável pela estabilização e aumento do campo relativo a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{-3(CN)}$ (BOCCHINI, 1990), bem como pela restrição do campo relativo a fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{(CN)}$. Ainda segundo FIGUEIREDO (1991), a fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{(CN)}$ por ser instável, tende a evoluir para a cementita por um processo de liberação de nitrogênio e enriquecimento em carbono. Em função de suas propriedades mecânicas e estabilidade, a fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-3(CN)}$ é o carbonitreto mais difundido no campo metalúrgico.

Os demais carbonitretos deste sistema não apresentam nenhum interesse tão prático. A fase $x\text{-Fe}_2\text{-2(CN)}$ é muito frágil em função de seu elevado teor de carbono

(aproximadamente 9% C em peso) e segundo RON (1980), a fase $\zeta\text{-Fe}_2(\text{CN})$ começa a se decompor em temperaturas da ordem de 350°C , evoluindo para a fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-3}(\text{CN})$.

2.3 Processo PECVD

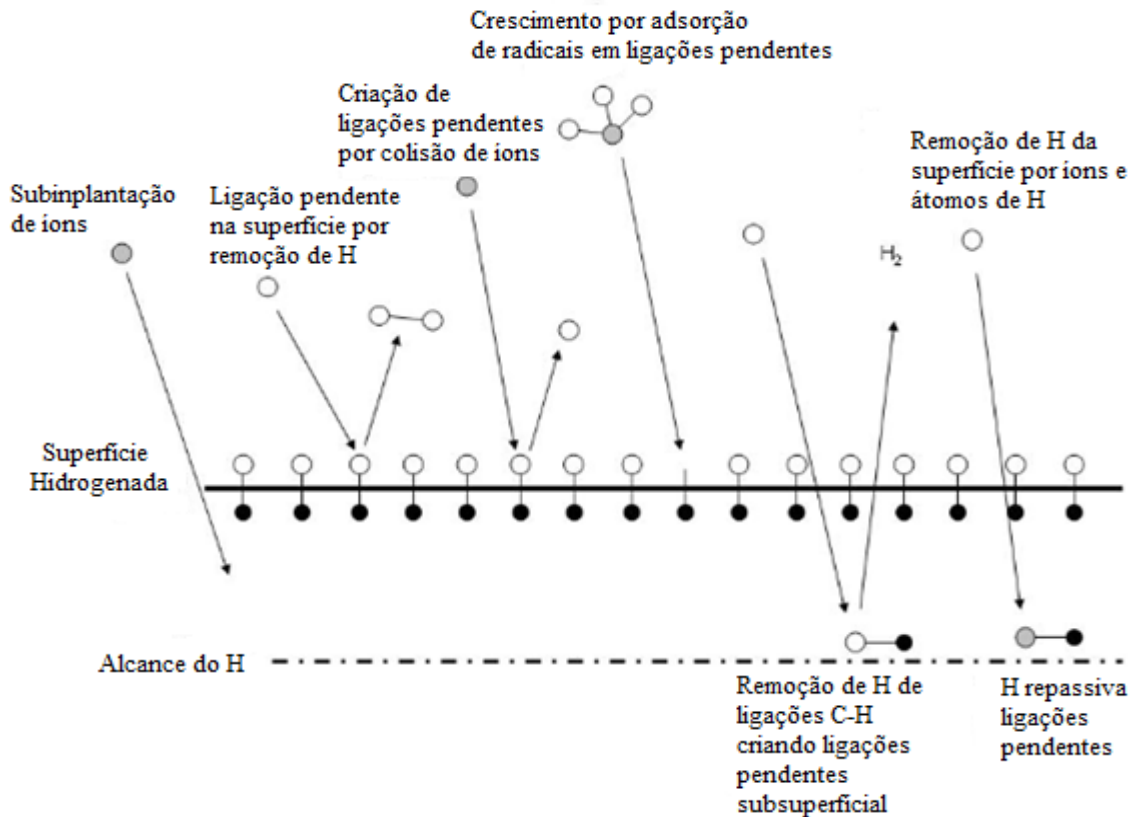
A deposição química a vapor enriquecida por plasma (PECVD-*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) utiliza um processo de aquecimento da amostra, onde utiliza-se também o plasma para promover o fornecimento de energia decompondo assim os gases, que servirão como fonte principal para as espécies precursoras do filme depositado (JANSEN, 1998). O plasma no PECVD é usado por meio de um campo eletromagnético aos gases confinados sob baixa pressão dentro de um reator através da utilização de uma fonte e eletrodos, conseguindo-se criar elétrons livres através de descargas elétricas dando uma característica luminescente ao processo (JANSEN, 1998).

Os elétrons livres sofrem influência do campo elétrico devido a descarga e ganham energia o suficiente para que ao colidirem com as moléculas gasosas façam a dissociação e ionização das espécies químicas (SHOHET, 1991).

O plasma assim como outros fenômenos naturais, também tenta se manter na melhor condição de estabilidade possível. Apesar de gerar elétrons livres e íons o plasma acaba se encontrando em uma condição de neutralidade de cargas, isso teoricamente leva-se a conclusões que, dentro do plasma existem as mesmas condições de densidade em todos os pontos sobre a influência do campo elétrico (SHOHET, 1991).

Dentre todas as espécies possíveis que o plasma pode gerar, os radicais apontam em maior concentração e são extremamente reativos, desta maneira, são adsorvidos na superfície da amostra com muita facilidade. Esses radicais também possuem muita facilidade de migrar pela superfície do substrato após o processo de adsorção e possuem um alto coeficiente de aderência (JANSEN, 1998). A figura 17 apresenta os diferentes processos de mecanismo envolvendo o crescimento de um filme.

Figura 17. Esquema de diferentes processos de deposição a plasma de um filme.



Fonte: Adaptado de Bonetti, 2006.

A medida que os radicais são adsorvidos pela amostra, a superfície da mesma também acaba sofrendo um grande bombardeamento iônico ocorrendo, dessa maneira, um rearranjo entre essas espécies e a reação físico-química com outras espécies adsorvidas formando assim novas ligações, formação e deposição do filme final. Esses rearranjos das espécies estão relacionados ao fenômeno de difusão para posições estáveis ou sítios ativos, que estão relacionados a temperatura sobre o qual a amostra se encontra (JANSEN, 1998).

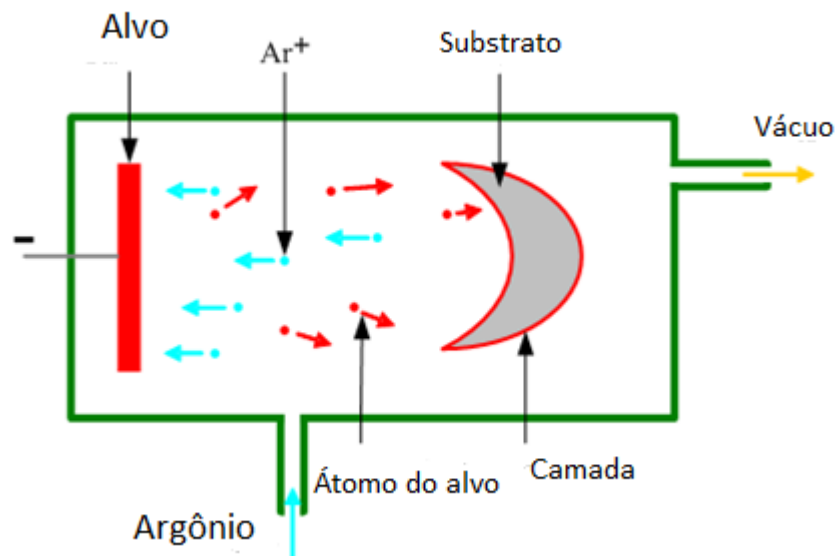
Os filmes que são depositados pela técnica de PECVD, em geral, não são estequiométricos, pois, as reações que ocorrem no momento da deposição são muito complexas e variadas. Além disso, alguns outros subprodutos e diferentes espécies também podem ser incorporados de maneira não desejadas aos filmes. Dependendo da concentração dessas espécies indesejáveis os filmes podem apresentar problemas como trincas e delaminação, comprometendo assim o resultado final. Por isso, um

bom controle dos parâmetros de processos como: pressão da câmara, composição dos gases, temperatura, potência da descarga elétrica e fluxo se fazem necessários para manter a qualidade e características dos filmes desejados (SHOHET, 1991).

2.3.1 Sputtering

O *sputtering* é um processo que pode ser definido como desarranjo e remoção de átomos da superfície de um sólido devido a troca de momento juntamente com o bombardeio da superfície por partículas mais energéticas (FRISK, 1987), como esquematiza a figura 18. Como regra primordial, para que ocorra o processo de *sputtering* é de fundamental importância que a espécie incidente tenha uma energia maior, ou pelo menos igual, a energia de ligação entre os átomos da superfície do substrato.

Figura 18. Representação de um processo de sputtering. Íons de argônio sendo bombardeados sobre o alvo, liberando átomos superficiais que são depositados em um substrato.



Fonte: Adaptado da página Substances & Technologies¹ na internet.

¹Disponível em: <<https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=sputtering>>. Acesso em: 21 mai. 2019.

A taxa de *sputtering* (Y), pode ser definida como a quantidade de átomos removidos por íons incidente na superfície. Devido a topografia da amostra, bem como possíveis contaminações e orientações cristalográfica, fica difícil prever qual é a taxa exata de *sputtering* (Y), uma vez que essa taxa é dependente dessas variáveis. O modelo criado por Sigmund é o mais usado e o que mais se ajusta aos experimentos em superfícies monoelementares. Esse modelo exclui a possibilidade de contaminações durante o processo, e considera uma incidência normal das espécies na superfície. Segundo (SIGMUND, 1969) a taxa de sputtering (Y) pode ser dada de acordo com a equação 23, levando-se em consideração a energia dos íons inferiores a 1 keV:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E}{U_0} \quad (23)$$

onde M_i é massa do íon incidente, M_t é massa do átomo do alvo, E é energia do íon incidente, U_0 a energia de ligação dos átomos da superfície e α a constante de proporcionalidade.

A expressão em termos de taxa de *sputtering* (Y) irá aumentar linearmente com o aumento da energia do íon incidente (E). Em termos gerais a taxa (Y) depende das massas relativas dos átomos das espécies e do alvo. Porém como citado anteriormente a taxa de *sputtering* também depende de algumas variáveis não incluídas na fórmula (contaminação e orientação cristalográfica), além do tipo de material do alvo, ângulo de incidência com que as partículas chegam e pressão dos gases (AHMED, 1987).

O conteúdo sobre *sputtering* apresentado até agora mencionou informações utilizadas para o tipo físico, entretanto existem outros processos que também são importantes para diversas aplicações, como por exemplo o *eating* que é definido como um processo pelo qual o bombardeamento iônico causa ou permite que ocorra uma reação química que produz uma partícula que é fracamente ligada à superfície e, portanto, facilmente desabsorvido na fase gasosa (SCHMIDT, 2014). O processo

depende tanto da energia cinética quanto das reações químicas das espécies em estudo. O principal efeito do bombardeamento iônico é promover a reação química que será principalmente conduzida termicamente.

Na maioria dos casos a remoção de átomos de uma superfície pelo *sputtering* não ocorre de maneira uniforme sobre a área que foi bombardeada pelas espécies. Desta maneira a superfície desenvolverá durante o processo uma topografia diferente daquela do estado inicial. Em uma superfície lisa monocristalina, alguns pequenos traços de impurezas ou defeitos da superfície podem causar em diferentes locais variações na taxa de *sputtering*. O mesmo ocorre em superfícies policristalinas onde encontramos diferentes direções cristalográficas formadas pelos grãos (STRIJCKMANS, 2015).

2.4 Fundamentos do atrito e desgaste

2.4.1 Tribologia

Podemos definir um sistema tribológico como sendo um conjunto de elementos interconectados por uma estrutura e função (CZICHOS, 1978). Para a estrutura, deve-se considerar: o conjunto de elementos (A), as propriedades relevantes dos elementos (P) e a relação entre elementos (R). A estrutura do sistema pode então ser representada pelo conjunto: $S=\{A,P,R\}$ (CZICHOS, 1978).

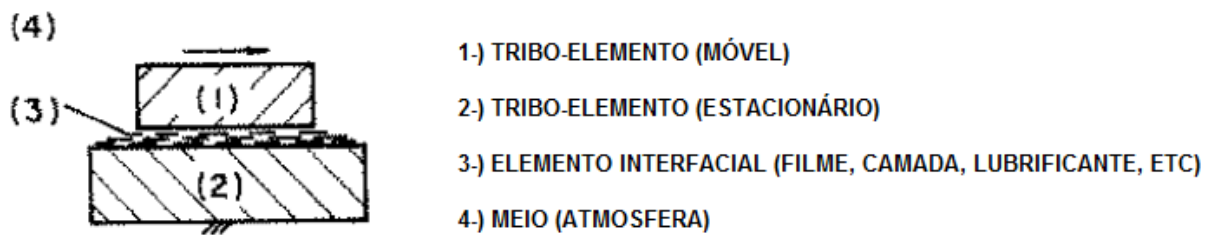
As entradas e saídas de cada sistema pode ser separado esquematicamente por um sistema envelope hipotético do meio. A conexão entre o sistema e o meio, que cortam este envelope hipotético, são classificados por: entradas $\{X\}$ e saídas $\{Y\}$. A função de um sistema utilizado, seja ela qual for, é transformar a entrada $\{X\}$ em uma saída $\{Y\}$. A equação matemática pode ser descrita como: $\{X\} \rightarrow T \rightarrow \{Y\}$ (CZICHOS, 1978).

Nas entradas para o sistema podemos ter movimentos impostos, força e velocidade, resultando assim, em saídas úteis como movimento, ou gerando perdas como produtos de desgaste, calor, vibrações, dentre outros. As saídas são

diretamente afetadas pelos quatro elementos do tribossistema, no entanto, nem todos eles precisam necessariamente estar presente simultaneamente.

Baseado nas considerações iniciais, os elementos básicos de um sistema tribológico-mecânico são ilustrados pela figura 19.

Figura 19. Elementos básicos de um sistema tribológico-mecânico.



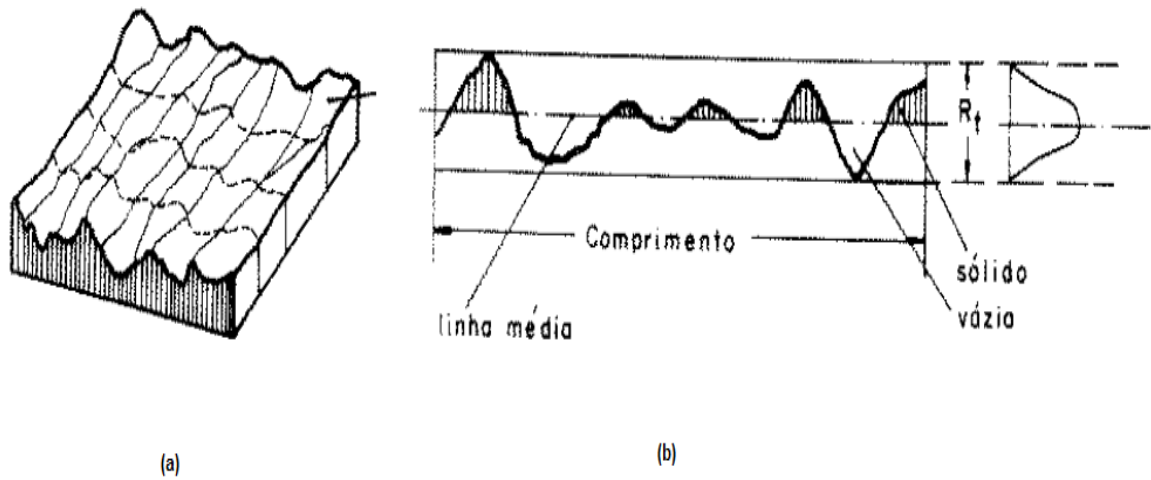
Fonte: Adaptado de Mulhearn, 1974.

Consegue-se fazer uma interpretação simples e ao mesmo tempo de suma importância ao se definir algumas propriedades para o conjunto de elementos (A), definido anteriormente, onde encontra-se todos os elementos do sistema como: o elemento móvel, o elemento estacionário, o elemento interfacial e o meio sobre o qual o conjunto todo está inserido. Da mesma maneira define-se também as propriedades dos elementos (P) que todo o sistema possui, tais como: geometria do corpo, composição química dos elementos, viscosidade de um filme, espessura de um filme, etc. Por fim, estipula-se através de análises as relações entre os elementos (R). (HISAKADO, 1974).

Quando dois corpos entram em contato interfacial, as forças e os deslocamentos provenientes do contato mecânico e das interações entre os materiais, influenciam o comportamento do par tribológico (AGOSTINHO, 2004).

As superfícies trabalhadas deixam de ser lisas, quando observadas ao microscópio, onde são constituídas de uma infinidade de picos e vales distribuídos aleatoriamente, conforme figura 20.

Figura 20. (a) topografia superficial qualquer. (b) seção transversal de uma topografia.



Fonte: Adaptado de Mulhearn, 1974.

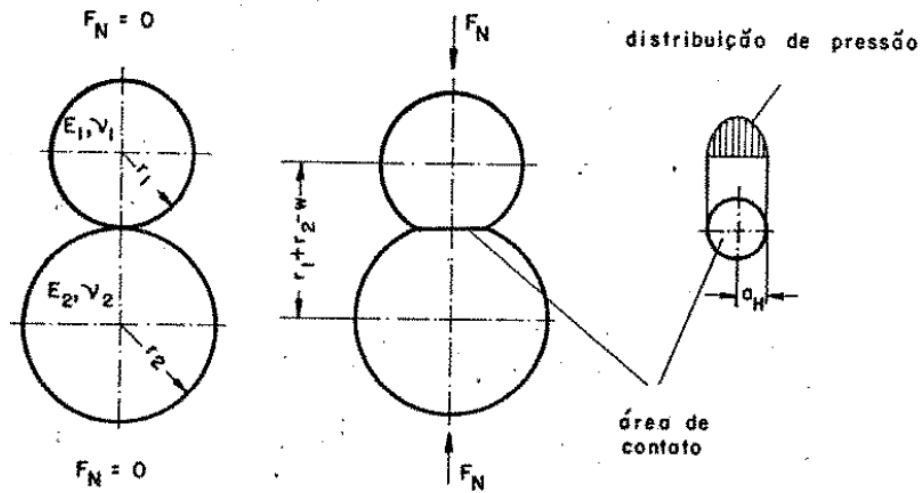
2.4.2 Contatos entre os metais

Quando duas superfícies metálicas entram em contato, devido a um carregamento normal, as asperidades superficiais de cada uma das superfícies fazem um contato, que depende das características mecânicas dos materiais e das características geométricas das asperidades (SHIBATA, 2016).

O modelo de Hertz, 1882 é frequentemente citado em artigos de Dinâmica Molecular como a principal referência para a discussão da aplicabilidade da mecânica do contínuo em modelos de contato em escala atômica. Hertz postula que a área de contato entre superfícies não conformes (como dois cilindros, por exemplo) é elíptica, e modela a distribuição de tensões e o raio da área de contato (SIN, 1991).

Estudos iniciais de contato elástico nos metais foram executados por (BOWDEN, 1954) utilizando o modelo de Hertz (TIMOSHENKO, 1951), conforme mostra figura 21.

Figura 21. Contato Hertziano entre duas esferas.



Fonte: Adaptado de Mulhearn, 1974.

onde, E_1 e E_2 são os módulos de elasticidade, ν_1 e ν_2 os coeficientes de Poisson, r_1 e r_2 os raios da esfera, F_N é a força normal, a_H é o raio de contato e W a deformação de contato.

A área real de contato entre as duas esferas, conforme ilustrado esquematicamente pela figura 19, é dada por:

$$A_r = K_1 \cdot F_N^{2/3} \quad (24)$$

onde, F_N é a carga normal e K_1 a constante relacionada ao raio da esfera e ao módulo de elasticidade.

Se considerarmos que as superfícies sejam constituídas de asperidades distribuídas uniformemente com raio (r) no topo, podemos concluir que, a área real de contato deve variar com a carga normal aplicada elevada a dois terços. (STROUD, 1962)

Estudos de GREENWOOD & TRIPP (1967) utilizaram a teoria do contato elástico de Hertz, modelando as asperidades por esferas com distribuição Gaussiana das alturas. Os resultados demonstraram que o número total de microcontatos é

quase sempre proporcional a carga F_N . e que o tamanho médio de um microcontato é quase independente da carga normal F_N . Isto implica que, o aumento da carga cria novos pontos de contato, e por fim, a área real de contato é aproximadamente proporcional a carga F_N .

Estudos de ARCHARD (1953) utilizaram vários modelos para as asperidades, onde demonstra que a área real de contato é quase proporcional a carga normal F_N .

$$A_r = K_2 \left[\frac{F_N}{E} \right]^C \quad (C \text{ depende do modelo, } 4 \leq C \leq 44) \quad (25)$$

onde, F_N é a carga normal, E o módulo de elasticidade e K_2 constante de asperidade

O modelo de Greenwood foi modificado por outros pesquisadores (BUSH, 1975; HISAKADO, 1974; McCOOL, 1986), onde outros aspectos, tais como raio de curvatura não uniforme, asperidades parabóides e superfícies anisotrópicas foram considerados.

GREENWOOD *et al.* (1966) determinaram um critério de transição elasto-plástico, chamado de índice de plasticidade (φ), também obtido por ARCHARD (1953), sendo:

$$\varphi = \left[\frac{E}{H} \right] \left[\frac{\sigma}{R} \right]^{1/2} \quad (26)$$

onde, E é módulo de elasticidade, H a dureza, σ o desvio médio das alturas das asperidades superficiais e R o raio médio das asperidades.

Se $\varphi < 0,6$ o contato deve ser elástico para todas as cargas, ou seja, não há geração de cavacos, entretanto se $\varphi > 1,0$ uma parte do contato envolve fluxo plástico e ocorrerá quebra do material.

BOWDER *et al.* (1954) consideram que, em razão de certas asperidades possuírem pequenos raios de curvatura, o fluxo plástico deve ocorrer nas áreas de contato, mesmo sob pequenas cargas.

2.4.3 Atrito

Atrito é a resistência ao movimento, quando um objeto sólido é movido tangencialmente a outro ou quando um esforço é feito para produzir este movimento. A importância do atrito está relacionada ao consumo de energia gasta durante o deslizamento. A redução do atrito pelo aperfeiçoamento do projeto, através do uso de materiais de contato mais adequados e aplicações de tratamentos e lubrificantes, é portanto uma problema de tecnologia moderna (SIN, 1991).

Deve ser mencionado, entretanto, que muitos processos cotidianos são dependentes da presença do atrito, desta forma, promover estes processos de um atrito suficiente, é uma tarefa importante. Em certas circunstancias, o atrito deve ser mantido alto, como é o caso em parafusos e fixadores, mas em outros deve ser mantido dentro de certos limites, nem alto nem baixo, como é o caso dos freios de um automóvel, podendo ser ineficiente para uma parada se for muito baixo ou provocar desconforto aos passageiros, se for muito alto (SIN, 1991). A equação clássica do atrito é definida por:

$$\mu = \frac{F_a}{F_N} \quad (27)$$

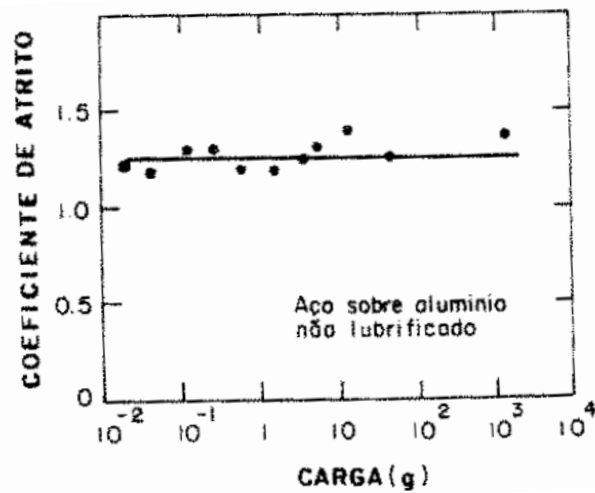
onde, μ é o coeficiente de atrito, F_a a força de atrito e F_N a força normal.

As leis clássicas do atrito permitem definir que a força de atrito é proporcional à força normal (1ª lei), que o atrito é independente da área aparente de contato (2ª lei) e que a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento (3ª lei).

Com o avanço da ciência, a maior parte das leis clássicas tem sido considerada incorretas, pois não se aplicam a uma ampla faixa de cargas e pares de materiais de contato (MULHEARM *et al.*, 1962).

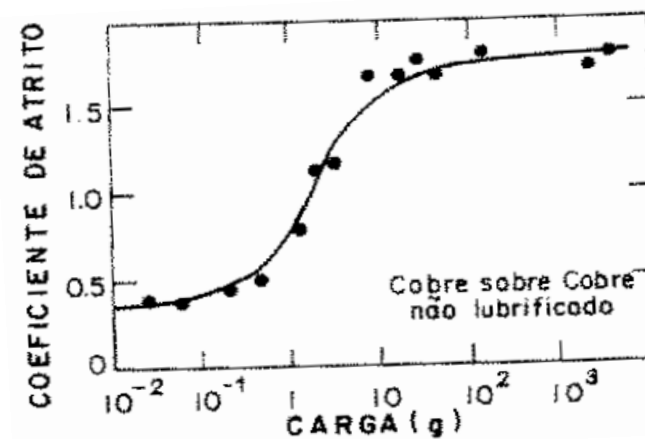
As figuras 22 e 23, ilustram os desvios da primeira lei clássica do atrito, que em geral é bem obedecida, levando-se em consideração também a relação dos materiais que estão em contato entre si.

Figura 22. Coeficiente de atrito estático para o par de deslizamento aço-alumínio, em função da carga normal.



Fonte: Adaptado de Rabinowicz, 1965.

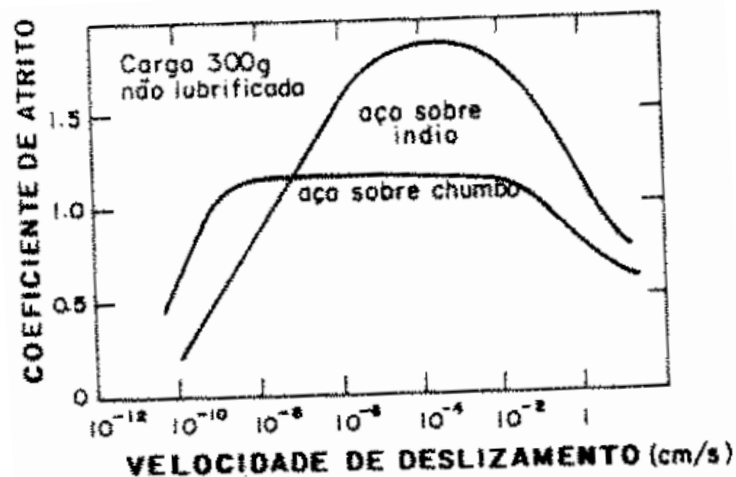
Figura 23. Coeficiente de atrito para o par de deslizamento cobre-cobre, em função da carga normal.



Fonte: Adaptado de Rabinowicz, 1965.

A figura 24 ilustra o desvio da quarta lei clássica do atrito, que apresenta em certas faixas, um comportamento constante para um dado par.

Figura 24. Coeficiente de atrito para o par de deslizamento aço-índio e aço-chumbo, em função da velocidade de deslizamento.



Fonte: Adaptado de Rabinowicz, 1965.

Novas teorias do atrito foram formuladas para explicar tanto os conceitos quanto suas características. BOWDEN (1954) foi o primeiro autor que desenvolveu a teoria adesiva do atrito, onde a carga normal é suportada por discretas asperidades sobre a superfície de contato, além do fluxo plástico ocorrer no topo das asperidades.

Teorias de deformação elástica e plástica foram utilizadas por uma série de pesquisadores, com o objetivo de determinar o coeficiente de atrito de um par em contato, em função dos módulos de elasticidade transversal e longitudinal.

MITCHELL (1976) concluiu que o coeficiente de atrito é uma variável estatística e que há uma relação linear entre o coeficiente de atrito e o desgaste. Já KRAGELSKII (1965) previu diferentes estágios de formação e separação de um micro-contato. RABINOWICZ (1965) considera que 90% ou mais da força de atrito, é devido ao cisalhamento das junções, para o caso de deslizamento de materiais que possuem forte adesão. Além disso classifica o processo de atrito de metais segundo dois componentes: comportamento severo e comportamento moderado. No

comportamento severo, o coeficiente de atrito situa-se usualmente na faixa 0,9 a 2,0 havendo grandes flutuações instantâneas nos valores da força de atrito, onde as partículas transferidas de uma superfície a outra são dessa ordem, ou excedem. No comportamento moderado o coeficiente de atrito é menor, usualmente na faixa de 0,3 a 0,7, sendo bastante estacionário ou com oscilações regulares do tipo “*stick-slip*”, onde a força de atrito flutua entre dois extremos bem definidos. Na prática observa-se que quando maior o coeficiente de atrito, maior a força e maior o desgaste que um material pode sofrer, tema que será descrito no próximo subcapítulo.

2.4.4 Desgaste

Dentre as várias definições de desgaste podemos defini-lo como sendo “o enfraquecimento pelo uso”, segundo o dicionário, ou “a remoção de material por ação mecânica” segundo a Sociedade Americana de Engenheiros (ASME, 1998).

Os processos de desgastes não têm sido claramente estabelecidos. Há vários investigadores, que tem sua própria versão de como estes ocorrem. Não há uma concordância unilateral, mas todos concordam que uma superfície plana, não é realmente plana, e sim composta de asperidades distribuídas sobre esta superfície. A deformação das asperidades ocorrem, até que a área real de contato seja suficiente para suportar a carga. A quantidade de asperidades deformadas está relacionada a resistência dos dois materiais em contato, e inclui a deformação plástica e elástica, ou seja, dependendo do material o atrito poderá ocasionar uma maior rugosidade através da deformação elástica ou tornar o material mais liso, através da deformação plástica, onde ocorre a retirada de material (SIN, 1991).

Segundo SIN (1991) se uma carga tangencial é aplicada a estas duas superfícies em contato, ocorre um processo de remoção de material que pode ser classificado por: processo de desgaste adesivo, processo de desgaste abrasivo, processo de desgaste por fadiga, processo de desgaste erosivo e processo de desgaste corrosivo.

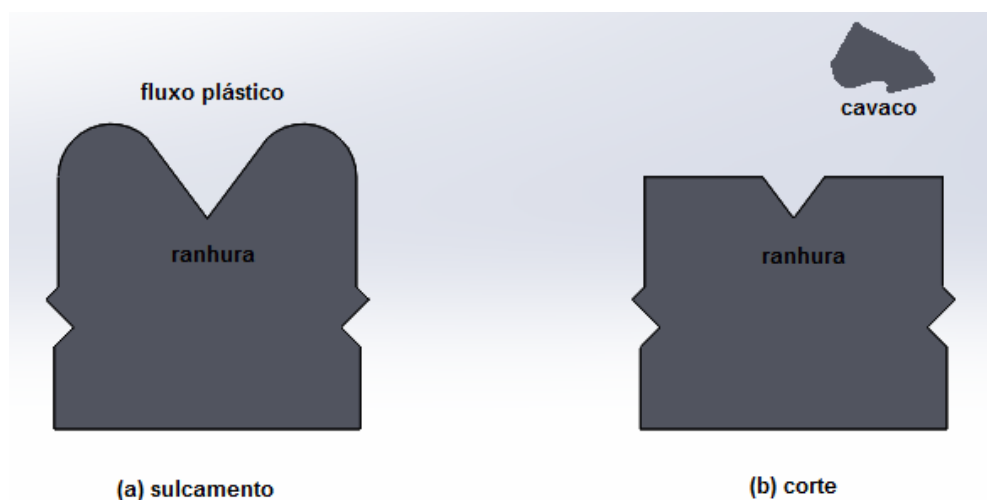
Ainda segundo SIN (1991) desgaste adesivo é definido como o desgaste por transferência de material de uma superfície para outra durante o movimento relativo,

devido a formação de junções na fase sólida. As junções adesivamente formadas são cisalhadas e parte do material menos resistente é transferido ou pode permanecer entre as superfícies como resto de desgaste. O desgaste abrasivo pode ser definido como desgaste por retirada de material, causado por protuberâncias duras ou partículas duras. O desgaste por fadiga é definido como sendo, a remoção de material da superfície, proveniente da variação cíclica de carga. O erosivo é definido como sendo a perda de material de uma superfície sólida, devido ao movimento relativo de um fluido em contato, que contém partículas sólidas. Já o desgaste corrosivo é definido como sendo a perda de material causado pela ação química de produtos ácidos que associados com o atrito metálico entre as superfícies, a corroem.

Quando deseja-se mensurar os valores de desgaste, os processos podem ser através de análises por pesagem, medidas ópticas, uso de traços radioativos, coleta de restos de desgaste e medições do corpo de provas (ZUM, 1987).

O modelo básico do mecanismo de desgaste abrasivo foi inicialmente proposto por KHRUSHOV *et al.* (1987), que identificaram dois processos que ocorrem quando uma partícula abrasiva entra em contato com uma superfície de menor dureza. A figura 25 ilustra esquematicamente estes processos.

Figura 25. Representação esquemática dos processos de formação de ranhuras: (a) deslocamento plástico, (b) corte.



Fonte: Autor.

Os dois mecanismos básicos representados pela figura 25 são: a formação de ranhuras por deformação plástica, não havendo remoção de material (figura 25(a)) e a formação de ranhuras por micro usinagem da superfície de menor dureza, pela partícula abrasiva dura (figura 25(b)).

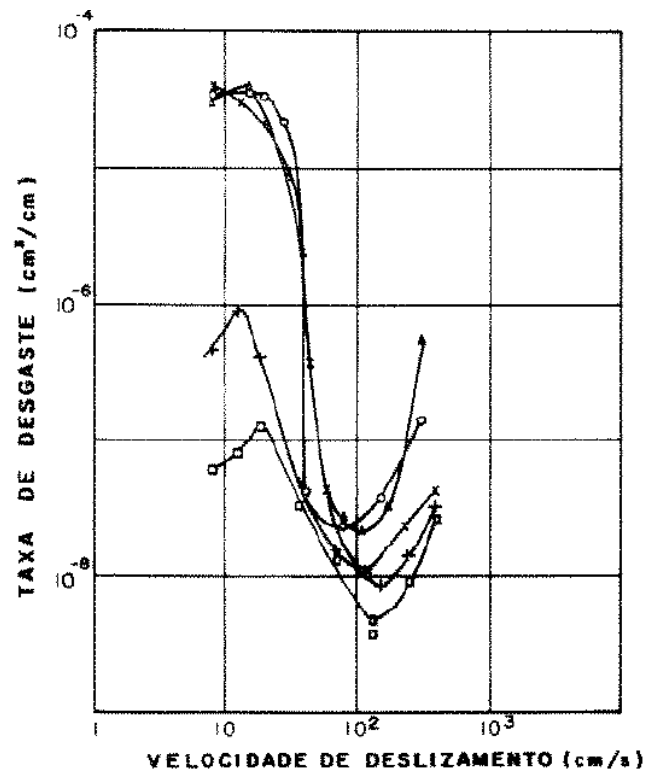
Estudos de MULHEARM *et al.* (1962), refinando o modelo básico da abrasão de metais, determinam que, embora os pontos de contato por unidade de área variem com o tamanho do abrasivo, a proporção de contato que produz o corte de material é aproximadamente constante, em torno de 12%.

KRAGELSKII (1965) considera que, além dos dois mecanismos de deslocamento e corte pela partícula abrasiva, alguns contatos são meramente elásticos.

STROUD *et al.* (1962), em estudos relacionados ao volume removido pela abrasão, estimaram que 40% do material metálico é removido como resto de desgaste no mecanismo de corte, sendo o restante deslocado plasticamente. Portanto, os dois mecanismos ocorrem simultaneamente quando ocorre o mecanismo de corte. Devido a grande importância do aço nos sistemas de deslizamentos, alguns pesquisadores se empenharam em avaliar os vários fatores que influenciam o desempenho destes materiais em trabalho.

KEHL *et al.* (1965) observaram uma pronunciada mudança na taxa de desgaste, nos testes de aços de alto teor de carbono deslizando sobre si. Analisou que a taxa de desgaste destes aços diminuía de cerca de 600 vezes quando a velocidade atingia um valor crítico, para um aço com 0,64% de carbono para diferentes níveis de dureza. Esta transição ocorre, conforme é mostrado pela figura 26, somente quando o aço é de baixa dureza, não sendo observado com esta intensidade para altos valores de dureza. HIRST (1960) pode observar que não existe uma velocidade crítica de deslizamento, mas sim uma temperatura crítica na interface de deslizamento, o que promove um aumento na taxa de desgaste após uma determinada velocidade durante a operação de deslizamento.

Figura 26. Influência da velocidade na taxa de desgaste de um aço 0,64%C, sujeito a uma carga de 30kg, para as seguintes durezas HV: X 160; O 178; Δ 348; + 445; \square 690.



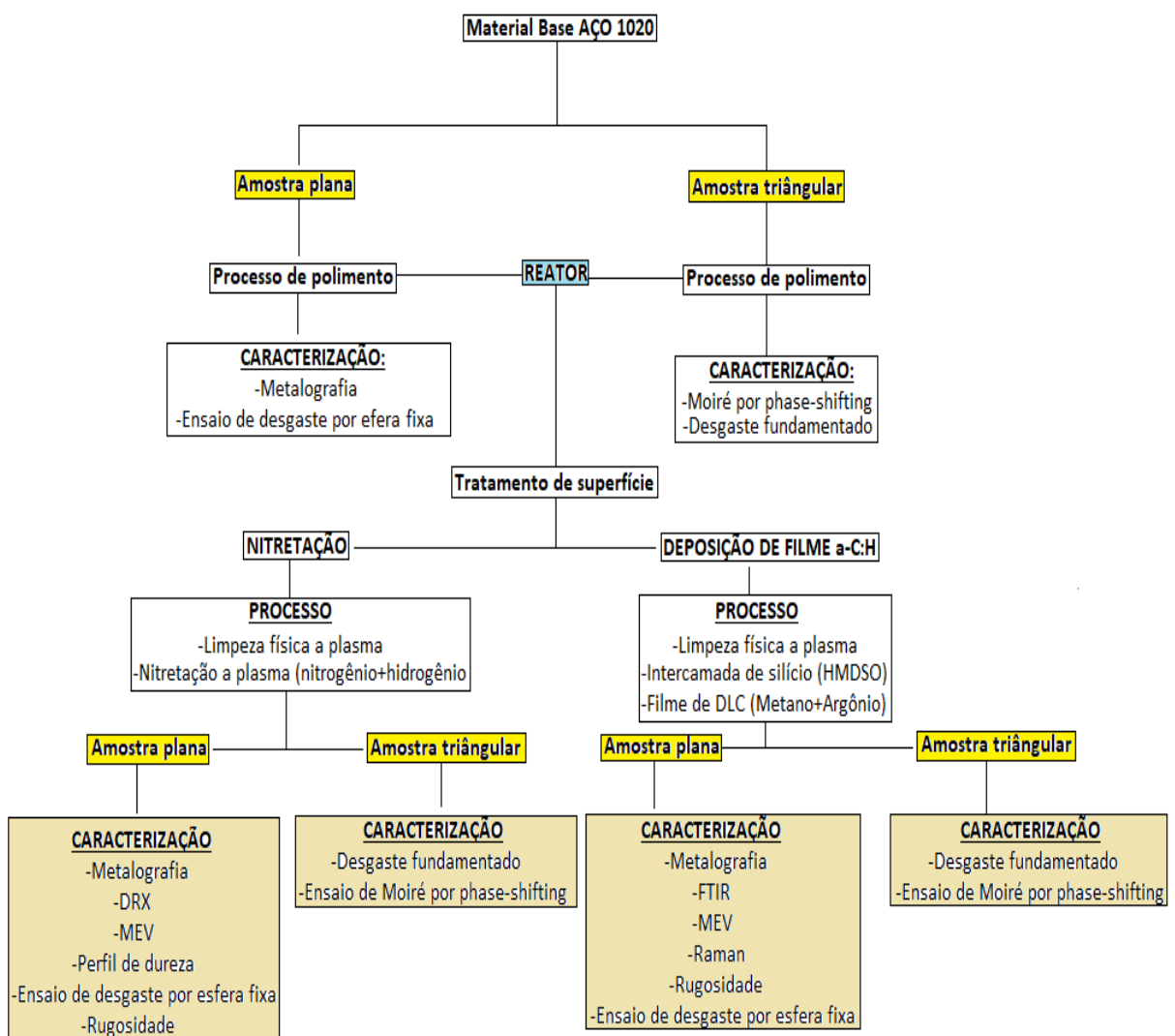
Fonte: Adaptado de Kehl, 1965.

Além da carga aplicada, fatores como: dureza do material, velocidade de deslizamento, tamanho da partícula abrasiva, rugosidade superficial, estrutura cristalina e microestrutura influenciam na maneira como ocorre o desgaste em aços (MULHEARM, 1962).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e todos os métodos utilizados para a realização deste trabalho. A figura 27 apresenta o fluxograma dos processos e etapas executados.

Figura 27. Fluxograma de processos.



Fonte: Autor.

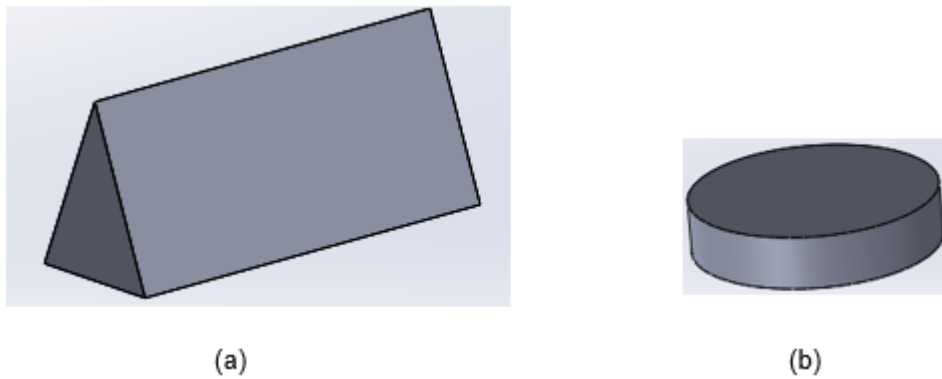
3.1 Materiais utilizados como corpo de prova

3.1.1 Aço 1020

O principal material utilizado na realização deste trabalho foi o aço carbono 1020 amplamente utilizados em dispositivos na indústria metal mecânica. A microestrutura de tal aço apresenta duas fases: a ferrita e a perlita. O componente que determina as propriedades principais de um aço comum é a quantidade de carbono nele presente, que no aço 1020 corresponde de 0,18 a 0,23% segundo a norma ASTM A36. Tanto a ferrita quanto a perlita são fases formadas durante o processo de obtenção do aço, a ferrita possuindo uma microestrutura cubica de corpo centrado (CCC) e a perlita apresentando duas fases em sua estrutura, uma fase de ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) e outra de cementita (Fe_3C), ambas as fases que constituem a perlita estão sob a forma de lamelas, intercalando uma com a outra. A formação de perlita se deve ao fato de que a austenita, que apresenta uma estrutura cubica de face centrada (CFC), quando resfriada abaixo da faixa de temperatura de aproximadamente 727°C requer que haja uma redistribuição do carbono em sua estrutura por difusão, e esses átomos de carbono tendem a se difundir em distancias relativamente curtas. Por isso, a perlita apresenta uma característica com camadas de ferrita e camadas de Fe_3C , o que confere propriedades diferenciadas a este aço (CALLISTER, 2012).

Os corpos de provas foram usinados na empresa L.J Usinagens localizada no bairro São Judas Tadeo no município de Sorocaba, e depois separados em dois tipos. Os corpo de provas triangulares com uma base de 25 mm, altura de 30 mm e comprimento de 60 mm, foram usados para o ensaio de desgaste. Os corpo de provas redondos, com um diâmetro de 20 mm e espessura de 10 mm foram usados tanto para o ensaio de desgaste quanto para fazer as caracterizações das técnicas. A figura 28 apresenta o perfil das amostras.

Figura 28. Corpos de prova utilizados para (a) desgaste e (b) caracterização.



Fonte: Autor.

Para a realização dos tratamentos, os corpos de prova tiveram suas superfícies preparadas e limpas nas dependências da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba. Para tanto, estes foram lixados utilizando folhas de lixa d'água com granulometrias de 110, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000, respectivamente, sobre uma lixadeira modelo Metalserv. Após lixados os corpos de prova foram polidos com pasta diamantada de 3 micron utilizando uma politriz da marca Teclago, modelo PL 02 ET.

Após lavados com sabão e água corrente, os corpos de prova foram submergidos em álcool isopropílico dentro de um becker e, em seguida, o becker foi colocado sobre uma cuba ultrassônica do modelo Yaxun 3560 contendo água milli-Q. O banho ultrassônico foi realizado por 15 minutos com uma potência de 50W. Ao fim deste processo as amostras foram secadas utilizando-se um soprador térmico.

3.1.2 Alumínio 3104

O estudo deste trabalho visa analisar os aspectos do desgaste entre o corpo de prova triangular de aço 1020, mencionado anteriormente, com a liga de alumínio 3104 no ensaio fundamentado, visando reproduzir as mesmas condições existentes nos processos industriais de conformação. O alumínio de um modo geral está presente em todos os campos da indústria de tecnologia de ponta, sendo encontrado

desde indústrias aeroespaciais, e em maior escala comercial nas indústrias do ramo alimentício e farmacêutico. O alumínio possui diversas características que o tornam um metal muito usual em diversas aplicações, por possuir massa específica baixa ($2,7\text{g/cm}^3$), resistência a corrosão em determinados ambientes hostis, condutividade elétrica e térmicas elevadas. Além dessas características, muitas ligas de alumínio podem ser conformadas com facilidade devido a ductilidade apresentada. Em especial a liga de alumínio AA 3104 foi escolhida como contra corpo a promover o desgaste no aço 1020, uma vez que esse tipo de liga causa severos problemas de desgaste em punções de cortes feitos de aço 1020 não tratado. Essa liga possui manganês em sua composição, o que a torna amplamente difundida na indústria alimentícia, sendo destinada como armazenamento para bebidas e comidas em geral devido sua maleabilidade (ABAL, 2004).

Esse tipo de liga não é tratado termicamente (envelhecimento), tampouco são endurecíveis por precipitação, ou seja, não adquirem ganho de dureza se não for por encruamento mecânico através do trabalho a frio onde se obtém a dureza desejada com aumento de discordâncias na estrutura cristalina, abaixo da temperatura de cristalização.

3.1.3 Nomenclatura das amostras

As amostras nitretadas e as revestidas com o filme a-C:H tiveram sua nomenclatura estabelecida de modo a facilitar o entendimento sobre qual amostra está sendo analisada ou mencionada.

Para a nitretação a seguinte ordem foi estabelecida: XXN-000, em que os dois primeiros algarismos indicam a porcentagem de gás nitrogênio utilizando na atmosfera nitretante. A letra N representa o elemento principal do tratamento, no caso, o nitrogênio, seguindo por fim dos três últimos algarismos que representam a temperatura sob qual se desenvolveu o tratamento na amostra. A amostra 80N-550 por exemplo, indica que a atmosfera do gás principal foi de 80% para a nitretação, realizada sob uma temperatura de 550 °C.

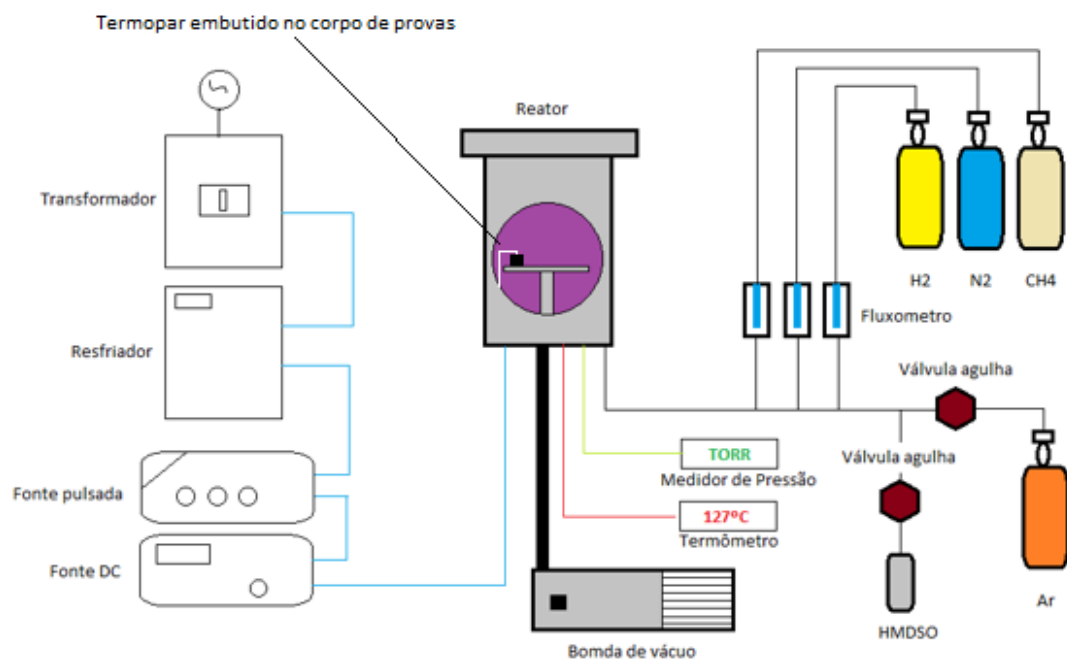
A deposição do filme a-C:H segue a mesma sistemática da nitretação, ou seja, para uma situação hipotética como uma amostra 70C-400 os dois primeiros algarismos indicam a porcentagem do gás carbono, elemento principal na atmosfera do tratamento, seguido da letra C, que indica este elemento. Diferentemente da nitretação, os três últimos algarismos não irão representar a temperatura, mas sim a tensão sob a qual aplicou-se durante a deposição do filme, no caso do exemplo citado, 400 V.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Técnica para deposição de filme a-C:H e nitretação iônica

A nitretação iônica foi realizada em um reator a plasma e os filmes a-C:H foram obtidos através da técnica de PECVD. A representação esquemática do reator utilizado nos tratamentos está ilustrada na figura 29.

Figura 29. Representação esquemática de um reator.



Fonte: Autor.

O equipamento para a deposição do filme de carbono e da nitretação a plasma utilizado nesse trabalho está alocado na Fatec Sorocaba, mais especificamente no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfícies – LabTES.

O sistema é constituído de um reator que possui uma câmara fabricada em aço inox, contendo as dimensões de aproximadamente 610 mm x 400 mm. A carcaça do reator foi configurada como anodo e o porta amostras (eletrodo) como o catodo. Em seu interior um termopar do tipo K foi acoplado a uma amostra posicionada no catodo (ou prato de tratamento) para medir a temperatura do tratamento, conectado diretamente em um multímetro digital do modelo Minipa ET22331A. Para a geração do vácuo no interior do reator utilizou-se uma bomba de vácuo mecânica de palhetas rotativas da marca Pfeiffer, modelo Pascal 2021SD, com velocidade de 22 m³/h, podendo ter a capacidade de produzir vácuo final de aproximadamente 3,75x10⁻⁴ Torr (0,04Pa). A medição da pressão existente no interior da câmara foi feita através de um medidor digital do tipo Pirani da marca Pfeiffer, modelo TPR 270, possuindo uma faixa de medição entre 3x10⁻⁶ a 750 Torr. Cilindros de gases como argônio, metano, nitrogênio e hidrogênio foram utilizados para a realização dos tratamentos. A intensidade e controle dos fluxos de gases para dentro do interior do reator foi feita com a ajuda de três fluxômetros digitais, sendo um com capacidade para até 100 sccm (*standard cubic centimeter/minute*) e dois com capacidade para até 1000 sccm, ambos da marca MKS, modelo MFC GE50 conectados a via cabo de rede, onde todo o controle de inserção dos gases foi feito via ip utilizando o *browser* do *internet explorer*. Além dos fluxômetros, duas válvulas agulhas da marca EDWARDS, modelo LV10K, também foram inseridas no sistema para fazer principalmente o controle do argônio durante o processo de limpeza por ablação a plasma para os dois tipos de tratamentos e também para a inserção e controle do hexametildissiloxano (HMDSO) durante a deposição do filme a-C:H, visto que é necessário uma intercamada de silício prévia para a adesão do filme, conforme mencionado na revisão bibliográfica.

Para a geração do plasma foi utilizada uma fonte de corrente contínua (DC), da marca ADL, modelo GX100/800, com uma potência máxima de 10kW, tensão máxima de 800 V e corrente de 25 A. A fonte foi conectada em um gerador de pulso também da marca ADL, modelo SD 150, com potencia máxima de 15 kW, tensão máxima de 800 V e corrente máxima de 38 A, com uma frequência fixa de 20 kHz. O controle de

inserção do valor da voltagem bem como corrente foi feita através do *software Master-Software for ADL Profibus 1.0.0.6*.

3.3 Dados dos tratamentos

3.3.1 Parâmetros da nitretação

Depois de preparadas, as amostras para a nitretação foram dispostas no prato do reator, e o primeiro processo executado antes da nitretação a plasma foi o processo de ablação a plasma. Para todas as amostras a ablação a plasma realizada foi de 60 min, utilizando 2 torr de pressão de trabalho e com uma porcentagem dos gases de 80% de Ar e 20% de H₂. Durante os primeiros 40 min o self-bias foi de 300V, e para o restante do tempo subiu-se gradativamente a tensão para que a temperatura atingisse o valor requerido de tratamento. Imediatamente após a limpeza por ablação a plasma realizou-se o tratamento de nitretação a plasma. O tratamento das amostras obedeceu às características conforme tabela 2 para a nitretação, onde o fluxo total dos gases foi o mesmo para cada deposição, ou seja, 500 sccm.

Dividiu-se o tratamento em duas vertentes de análise. Na primeira que corresponde as amostras 80N-550, 92N-550 e 60N-550 foi fixado a temperatura em 550°C, variado a proporção dos gases. Nas amostras 20N-500, 20N-400 e 20N-600 a proporção gasosa foi mantida e a temperatura foi alterada em cada amostra. A intenção foi avaliar a formação de fases quando se varia estes parâmetros de tratamento em cada amostra, e como essas fases se comporta quando submetido aos ensaios de desgaste. Após o tratamento as amostras foram resfriadas em vácuo no reator.

Tabela 2. Dados sobre as nitreções realizadas.

NITRETAÇÃO						
AMOSTRA	%N ₂	%H ₂	TEMPERATURA	PRESSÃO	TEMPO	FLUXO TOTAL
80N-550	80%	20%	550°C	7,7 torr	5 horas	500 SCCM
92N-550	92%	8%	550°C	6,8 torr	5 horas	500 SCCM
20N-500	20%	80%	500°C	7,3 torr	5 horas	500 SCCM
60N-550	60%	40%	550°C	7,4 torr	5 horas	500 SCCM
20N-400	20%	80%	400°C	7,4 torr	5 horas	500 SCCM
20N-600	20%	80%	600°C	7,5 torr	5 horas	500 SCCM

Fonte: Autor.

3.3.2 Parâmetros da deposição de filme a-C:H

Para a obtenção dos resultados referente aos filmes a-C:H, todas as amostras de aço 1020 passaram pelo mesmo processo de ablação a plasma, padrão para todos os tratamentos, cuja pressão de trabalho durante o processo foi de 2 torr, sendo 80% de Ar e 20% de H₂, utilizando um *self-bias* de 300 volts durante 30 minutos. Para a adesão do filme a-C:H uma intercamada de silício utilizando HMDSO como precursor foi realizada, em uma atmosfera com pressão total de $6,0 \times 10^{-2}$ torr, sendo 70% de HMDSO e 30% de Ar, com uma *self-bias* de 300V durante 15 min. Após, depositou-se o filme a-C:H, cujos parâmetros de tratamento são apresentados na tabela 3. Após o tratamento, assim como na nitreção, as amostras também foram resfriadas a vácuo.

Tabela 3. Parâmetros utilizados nas amostras para obtenção do filme a-C:H.

FILME DE DLC (DIAMOND-LIKE CARBON)					
AMOSTRA	FLUXO DOS GASES	INTERCAMADA DE SÍLÍCIO	PRESSÃO DE TRABALHO	SELF-BIAS	TEMPO
90C-600	30 sccm (90% CH ₄ ; 10% Ar)	$6,0 \times 10^{-2}$ (70% HMDSO; 30% Ar)	$4,25 \times 10^{-1}$ torr	600 V	120 min
90C-500	30 sccm (90% CH ₄ ; 10% Ar)	$6,0 \times 10^{-2}$ (70% HMDSO; 30% Ar)	$4,16 \times 10^{-1}$ torr	500 V	120 min
80C-600	30 sccm (80% CH ₄ ; 20% Ar)	$6,0 \times 10^{-2}$ (70% HMDSO; 30% Ar)	$4,38 \times 10^{-1}$ torr	600 V	120 min

Fonte: Autor.

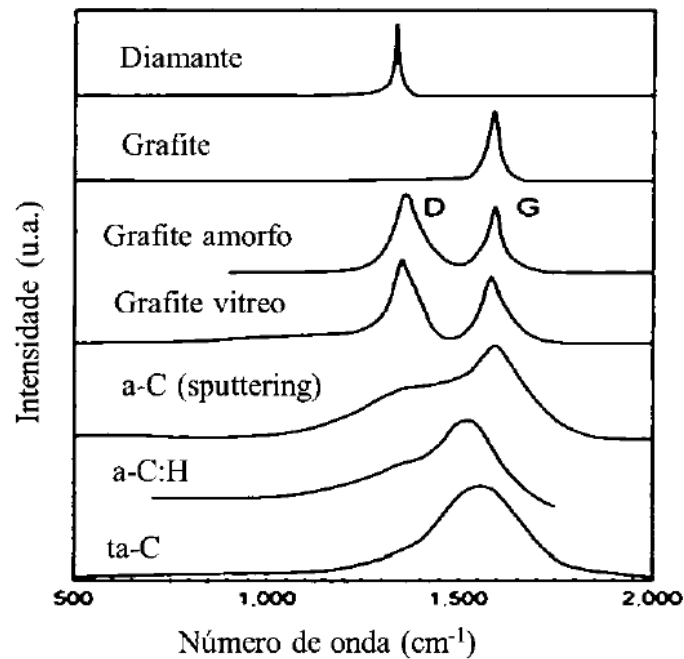
3.4 Caracterização dos tratamentos a plasma

3.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para obter informações sobre a estrutura dos filmes de a-C:H e a respeito do grau de desordem do material, na qual mais especificamente, é possível obter e determinar os detalhes das hibridizações sp^2 e sp^3 entre os átomos de carbono. A técnica consiste em colimar um laser sobre um determinado ponto da amostra, que geralmente é escolhido com o auxílio de um microscópio conectado ao sistema. A incidência do laser no ponto escolhido a ser analisado causa algumas interações dos fótons desse laser com os elétrons das camadas atômicas na superfície da amostra. Essas interações são basicamente o espalhamento inelástico dos fótons devido a radiação incidente e a vibração característica da molécula. Para que ocorra o espalhamento inelástico, deve haver um momento dipolo induzido pela radiação eletromagnética do laser, ou seja, a presença de um campo elétrico provoca, em uma molécula, um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos, os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão, havendo formação de um dipolo induzido (STRIJCKMANS, 2015). A radiação incidente com o campo elétrico \vec{E} interage com o meio material, este campo induz um momento de dipolo nesse meio. Como resultado, os elétrons vibram com a frequência da radiação incidente. Esta vibração é responsável pela variação da polarizabilidade com a posição associada a um modo normal de vibração do material.

O espectro de espalhamento Raman, para estruturas de grafite desordenadas de carbono apresenta dois picos característicos, um próximo de 1580 cm^{-1} e outro próximo de 1350 cm^{-1} , conhecidos na bibliografia como picos G e D, respectivamente. O pico G encontra-se na região de 1580 cm^{-1} e ocorre devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, ou seja, está presente em todas as formas sp^2 como mostra a figura 30.

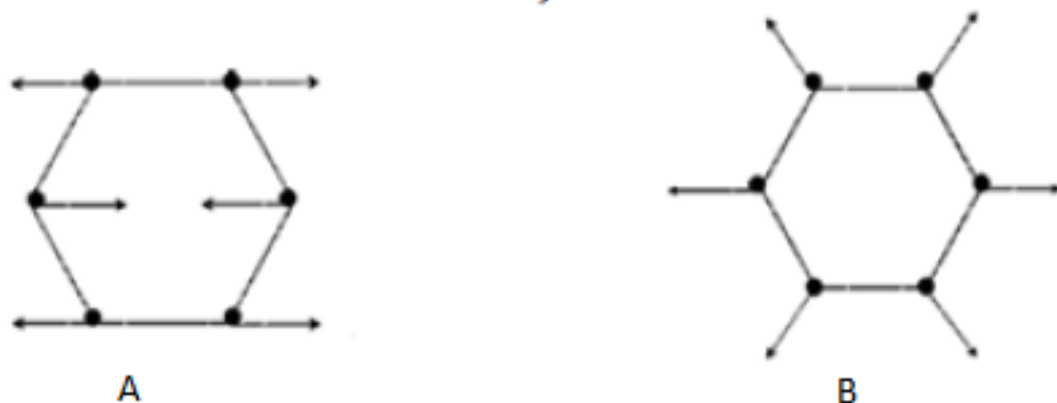
Figura 30. Perfil de espectro Raman para diferentes estruturas de carbono.



Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

A banda G corresponde ao pico gerado pelo espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo apenas um fônon. Já o pico D, embora também seja relacionado às ligações do tipo sp^2 , é referente ao modo vibracional tipo deformação de anéis, como mostra a figura 31.

Figura 31. Movimentos dos átomos de carbono sp^2 A (banda G) e B (banda D).

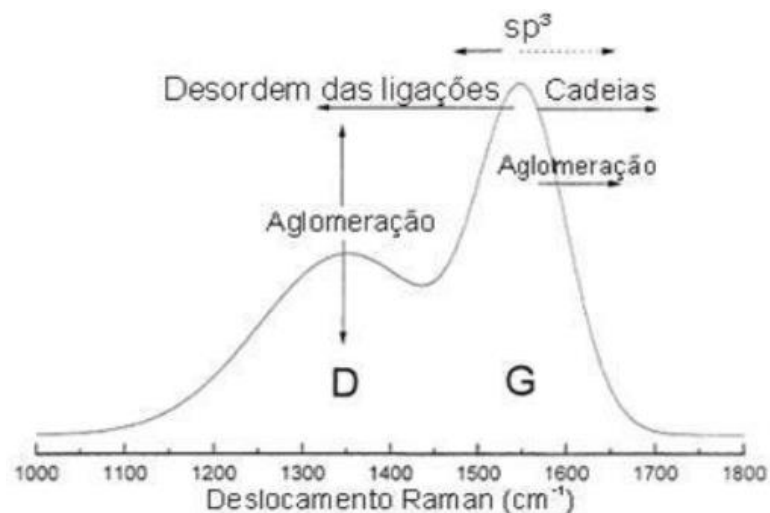


Fonte: Ferrari, 2001.

FERRARI *et al.* (2001) estudaram diferentes estruturas amorfas de carbono e sugeriram que as mudanças microestruturais em filmes de a-C:H podem ser descritos de acordo com a largura, posição e intensidade dos picos G e D.

O modelo da figura 32 consiste em descrever o comportamento da posição do pico G e da razão entre as intensidades dos picos D e G, chamada de razão ID/IG que também pode estar associada com os tamanhos dos aglomerados dos sítios sp^2 nos filmes de carbono amorfo. Eles concluíram que conhecendo a razão ID/IG e a largura e posição da banda G é possível ter uma estimativa do tamanho do aglomerado em filmes de a-C:H (Ferrari, *et al.*, 2001). O que provoca as mudanças nos espectros é o grau e o tamanho de aglomerados gráfiticos da fase sp^2 , a formação de cadeias lineares, a influência da tensão entre os filmes, a natureza das ligações químicas e a concentração do tamanho dos cristais (LOBO, 2005). As posições dos picos das bandas também indicam as propriedades dos filmes.

Figura 32. Esquema que governa as mudanças das bandas D e G para espectros Raman.



Fonte: Adaptado de Ferrari, 2001.

Duas características principais que influenciam as propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos filmes são a organização do material e o conteúdo de hidrogênio. Um elevado valor de hidrogênio nas amostras faz com que se desloque a banda G para frequências menores ou maiores e aumente sua intensidade (CASIRAGHI, 2011).

As ligações C-C são ativas para o espalhamento Raman devido ao favorecimento ressonante de suas vibrações, ao contrário do que acontece na espectroscopia de infravermelho que é sensível a existência de dipolos (LOBO, 2005).

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os filmes de a-C:H, utilizando-se o equipamento da marca Renishaw, modelo InVia, localizado no laboratório CarbonSci-Tech Labs da Faculdade de Engenharia Elétrica e da Computação, na Unicamp. A técnica foi aplicada nas amostras de aço SAE 1020 recobertas com filme a-C:H. A calibração foi feita com uma placa de silício contida dentro do próprio aparelho, mostrando um pico de $520,74\text{ cm}^{-1}$, laser de argônio com 514 nm, feixe de 5 micrometros de diâmetro e com potência de 100%. Todas as análises feitas nos filmes de carbono amorfo hidrogenado utilizaram o laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm, com 15 segundos de exposição e 2 a 3 acumulações. Após aplicação da técnica os dados foram tratados com a ajuda dos softwares *Origin*© 2018 e *Fityk 9.0.8*©.

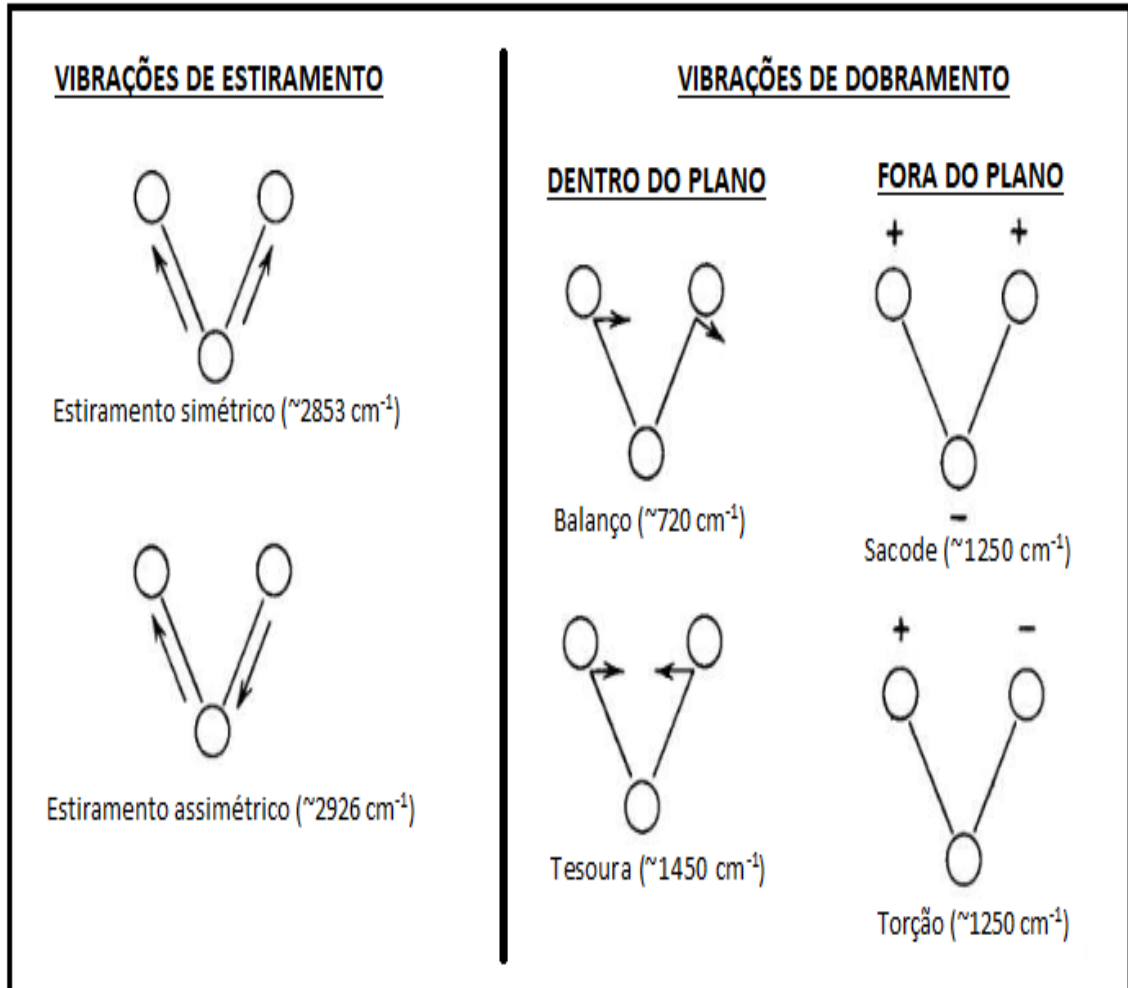
3.4.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho analisa as ligações covalentes existentes em composto orgânicos ou inorgânicos pela absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda situa-se entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, podendo identificar assim as ligações de carbono presente nos filmes de a-C:H analisados neste trabalho.

Da mesma maneira como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação na região do infravermelho são excitadas até atingir um estado energético maior. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes, conforme exemplo da figura 33. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da

molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações presente nas moléculas (ROBERTSON, 2002).

Figura 33. Esquema dos tipos vibracionais em moléculas contendo ligações covalentes.



Fonte: Adaptado de Haack, 2010.

Especificamente para os filmes de a-C:H a absorção consiste em modos de estiramento de C-H em $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ e modos de dobramento de C-C abaixo de 2000 cm^{-1} . Estiramento de C-H também pode ser encontrado em regiões cujo o comprimento de onda varie ente 1300 e 1500 cm^{-1} .

De acordo com a tabela 4 observa-se que o estiramento C-H se subdivide dentro de três regiões: os modos $sp^1 \equiv C-H$ em 3300 cm^{-1} , os modos $sp^2 =CH_n$ partem de 2975 até 3085 cm^{-1} e os modos $sp^3 -C -H_n$ partem de 2850 até 2955 cm^{-1} .

Tabela 4. Características das frequências vibracionais no IR para a-C.

Número de onda (cm^{-1})	Configuração		Olefinico ou aromático	Simétrico ou assimétrico
3300	sp^1			
3085	sp^2	CH_2	Olefinico	A
3035	sp^2	CH	Aromático	
2990-3000	sp^2	CH	Olefinico	S
2975	sp^2	CH_2	Olefinico	S
2955	sp^3	CH_3		A
2920	sp^3	CH_2		A
2920	sp^3	CH		
2885	sp^3	CH_3		S
2855	sp^3	CH_2		S
1480	sp^3	CH_3		A
1450	sp^3	CH_2		A
1430	sp^2	CH	Aromático	
1415	sp^2	CH_2	Olefinico	
1398	sp^3	$(CH_3)_3$		S
1375	sp^3	CH_3		S
C-C				
2180	sp^1			
1640	sp^2		Olefinico	
1580	sp^2		Aromatico	
1515	sp^2/sp^3			
1300-1270	sp^2/sp^3			
1245	sp^3			

Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

Para a análise dos filmes a-C:H produzidos neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado foi da marca Jasco, modelo FTIR-410, localizado no LaPTec da UNESP, no *campus* de Sorocaba. O procedimento experimental é incidir uma luz monocromática, no comprimento da região do infravermelho, nas amostras e medir a absorção da radiação, em cada comprimento de onda na região pré-determinada.

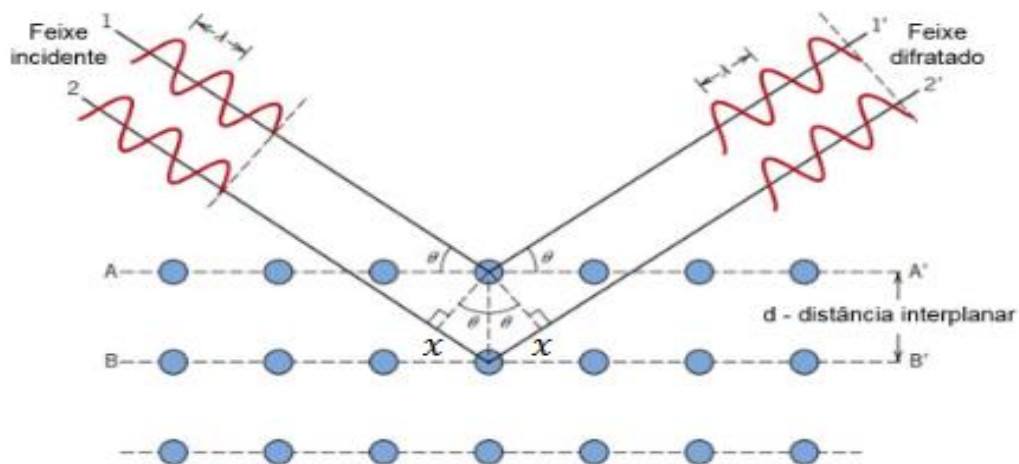
A análise foi feita em todas as amostras de aço 1020 que continham filmes de a-C:H. Para os parâmetros de análise, ajustou-se o equipamento com as configurações que permite executar 128 varreduras na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, com

uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram analisados quanto a sua absorbância. A calibração foi feita utilizando uma amostra de aço 1020 polido sem tratamento algum.

3.4.3 Difração de raio-X

As camadas formadas no processo de nitretação a plasma foram avaliadas utilizando a difratometria de raio-X, a fim de descobrir o tipo de fase formada na superfície de cada amostra, e com isso analisar as características que essas fases promovem ao material durante o processo de desgaste. É uma técnica na qual os átomos de uma fase cristalina, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas provenientes de um feixe incidente de raios-X, permitindo assim, determinar a estrutura atômica de um cristal durante a difração desses raios em direções específicas. A figura 34 representa o fenômeno da difração.

Figura 34. Representação do fenômeno de difração de raio-X.



Fonte: Adaptado de Callister, 2012.

Para o ensaio, utilizou-se um difratômetro Siemens, modelo D5005, com monocromador de grafite, alocado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

No ensaio foi utilizado um tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As medidas de difração de raios-X foram feitas com passo de $0,02^\circ$, com 2θ variando de 5° à 90° .

Os difratogramas das amostras foram analisados utilizando-se o *software Crystallographica Search–Match*, com o objetivo de encontrar a fase referente a cada pico do difratograma.

3.4.4 Metalografia

Os ensaios de metalografia das amostras redondas, tratadas pela nitretação a plasma foram feitos no laboratório de metalografia da Fatec Sorocaba. As amostras foram cortadas no sentido transversal com a ajuda do equipamento *cut-off* Arotec 40 e embutida em baquelite de alta adesão, pelo equipamento de embutidora metalografica EM40D TECLAGO.

Após embutir a amostra, foi feito lixamento manual das peças nas cinco lixas: 220, 320, 400, 600 e 1200, respectivamente, e o polimento feito com pasta de diamante com granulometria de $3\mu\text{m}$ utilizando lubrificante e depois feito o ataque químico com o reagente Nital 3% (3% ácido nítrico e 97% álcool etílico) a qual revela as possíveis camadas formadas através do contraste. A preparação dos ensaios metalográficos foram utilizados para a análise do perfil de dureza e também na microscopia eletrônica de varredura para análise da camada formada no tratamento.

3.4.5 Perfil de dureza

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para avaliar a dureza e espessura das camadas formadas nas amostras nitretadas. A análise começou partindo da superfície da camada nitretada em direção ao interior do material base, medindo as durezas encontradas durante o processo de difusão ocorrido. O perfil de dureza foi realizado na Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (FATEC-SO) no laboratório de microscopia, no microdurômetro Mitutoyo *Hardness Testing Machine HM-100*. A análise foi feita utilizando uma carga de $0,01\text{Kg}$, fazendo com que as endentações

percorressem em profundidade. As medidas de dureza e profundidade foram anotadas e plotadas no *software Origin 2018*.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura / EDS

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente.

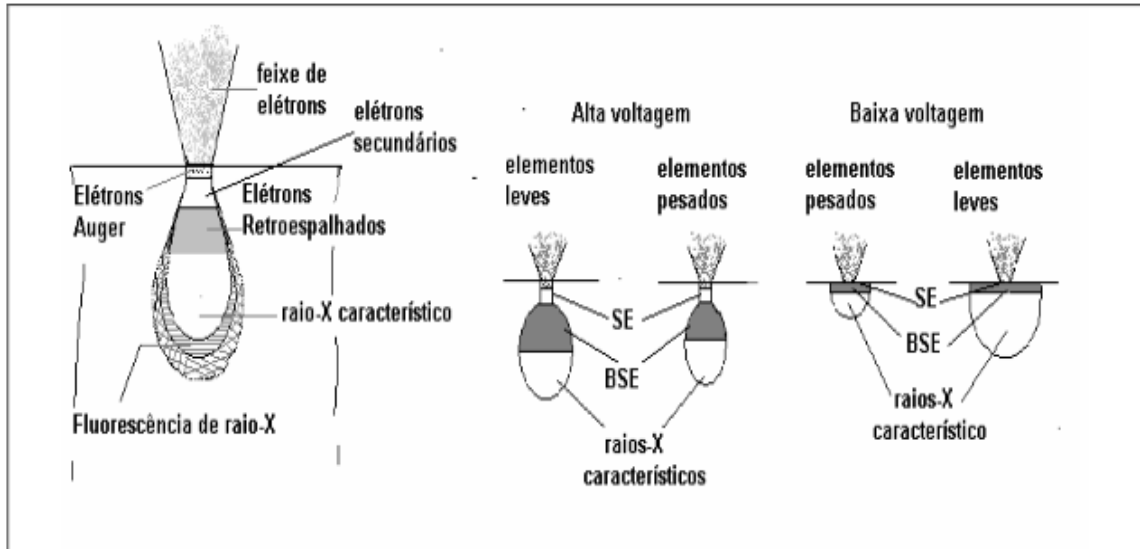
Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra (GOLDSTEIN, 1992).

Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector conforme apresenta a figura 35. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características,

uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra (GOLDSTEIN, 1992).

Figura 35. Esquema de interação dos elétrons com a amostra para o MEV.



Fonte: Dedavid, 2007.

Neste trabalho a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar possíveis falhas nos filmes de a-C:H quanto também para verificar as características das camadas nitretadas das amostras que foram embutidas e preparadas previamente para a análise. O equipamento utilizado foi da marca Hitachi, modelo TM 3000, alocado no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, na Universidade Federal de São Carlos campus de Sorocaba. O equipamento foi previamente calibrado com fita de cobre. O feixe de elétrons emitido foi de 15 kV com sinal retroespalhado. A localização dos pontos para a análise das amostras nitretadas foram obtidas com 1000x, 1800x, 2500x e 4000x de aumento. Já as amostras com o filme de a-C:H foram selecionados pontos com 300x e 1800x de aumento. Além da análise por MEV, também foram feitas nas amostras dos filmes de a-C:H análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a fim de avaliar de forma semi quantitativa os elementos presentes nas amostras. Para esse experimento o mesmo equipamento foi utilizado.

3.5 Rugosidade

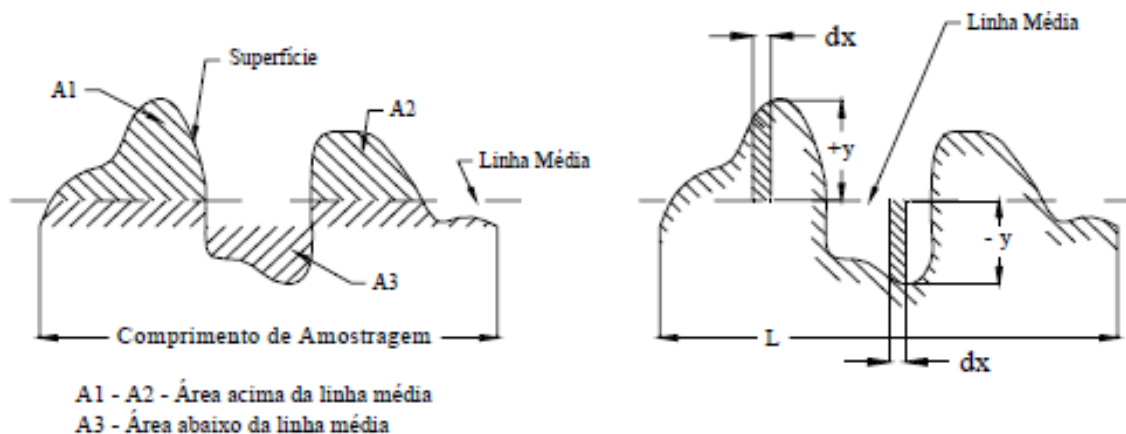
A rugosidade é uma característica resultante referente ao acabamento da superfície deixado pelo processo utilizado na produção da superfície em estudo, podendo assim ser definida como o conjunto de irregularidades que caracterizam uma superfície (AGOSTINHO, 2004).

As superfícies dos componentes mecânicos em geral devem ser adequadas ao tipo de função que estão submetidos. Portanto o nível de acabamento superficial está diretamente relacionado com as exigências da aplicação a ser executada. Na prática, a maioria dos sistemas de medições de rugosidade baseia-se na medida de profundidade da rugosidade (AGOSTINHO, 2004).

No sistema da linha média todas as grandezas são definidas a partir de uma linha média, uma linha de referência.

Definimos a linha média como uma linha disposta paralelamente à direção do perfil, dentro de um percurso de medição, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e o perfil efetivo seja igual à soma das áreas inferiores, conforme mostra figura 36.

Figura 36. Conceitos de percursos durante o processo de medição da rugosidade.



Fonte: Adaptado de Mitchell, 1976.

Pode-se afirmar que, para um comprimento L do perfil, as somas das áreas superiores e inferiores é igual a zero, conforme apresenta a equação (36)

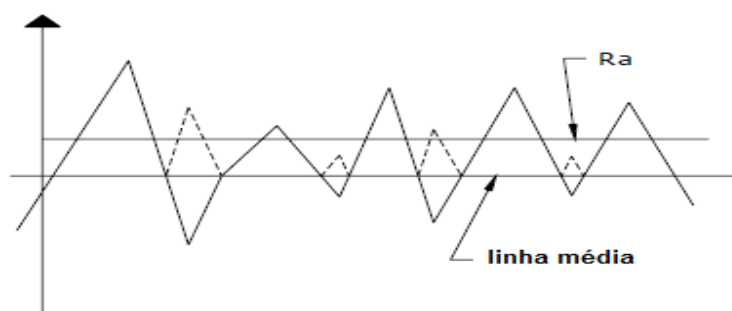
$$\int_0^L Y dx = 0 \quad (36)$$

Como ydx é a área de uma faixa elementar, a área total (A) dos picos e vales dentro do comprimento de referência L é dada pela equação (37)

$$A = \int_0^L |Y| dx \quad (37)$$

Para a análise da rugosidade de superfícies costuma-se utilizar a medida aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição L_m , conforme demonstra a figura 37.

Figura 37. Ilustração da definição da rugosidade média R_a a partir de um perfil superficial.



Fonte: Autor.

A rugosidade portanto pode ser definida através da equação (38).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| dx = \frac{A}{L} \quad (38)$$

As medidas de rugosidade média foram realizadas em um perfilômetro da marca Veeco, modelo Dektak 150, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Todas as amostras nitretadas e de filme a-C:H foram submetidas a análise. A rugosidade foi medida em linha reta com uma extensão de 650 µm, com uma duração de 12s em cada amostra, utilizando uma força de 3mg do apalpador. Os resultados foram processados pelo próprio software do equipamento e serão discutidos mais adiante.

3.6 Análise de desgaste

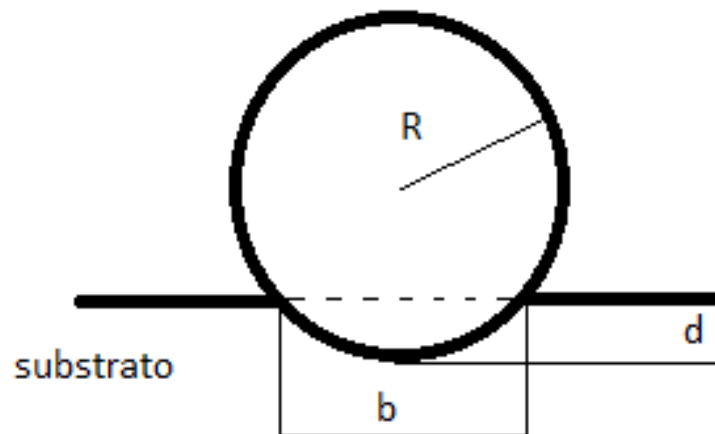
A análise de desgaste tem como objetivo principal quantificar a perda de massa do material do corpo de prova (plano e triangular) após o ensaio, permitindo assim, avaliar quais parâmetros de tratamentos conferem uma menor perda de massa aos corpo de provas, conferindo conseqüentemente uma maior resistência ao desgaste. Foram realizados dois tipos de ensaios de desgaste, o ensaio de desgaste por esfera fixa padronizado que é amplamente difundido em laboratórios de análise (para o corpo de prova plano) e um ensaio de desgaste fundamentado que visa reproduzir uma situação real do desgaste durante uma operação de conformação (para o corpo de prova triangular). O intuito como mencionado anteriormente é avaliar a perda de massa dos corpo de provas promovendo ao mesmo tempo uma comparação entre os resultados obtidos nos dois tipos de ensaios para a validação dos mesmos.

3.6.1 Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera fixa

Os corpos de prova redondos, com e sem tratamento de superfície, foram submetidos ao desgaste microabrasivo por esfera fixa, visando saber a perda de material (volume) durante o ensaio. Como mostra a figura 38, neste ensaio uma esfera de aço 52100, possuindo um diâmetro de 25,4 mm é girada de encontro a superfície a ser testada, enquanto que esta permanece estacionária. Sobre o corpo de provas é aplicado uma força na direção da normal. Em função do número de ciclos ocorre um

desgaste sobre a amostra e, então, é formada uma calota cujo tamanho fornece uma medida do desgaste ocorrido.

Figura 38. Representação do desgaste microabrasivo por esfera rígida.



Fonte: Autor.

O ensaio foi realizado no LabTes. Para todas as amostras sem tratamento, nitretadas e recobertas com filme de a-C:H os parâmetros de ensaio foram os mesmos utilizados, ou seja, utilizou-se uma força de 8N, durante 600 segundos com 1194 rpm da esfera. Através da equação (28) obteve-se o volume de desgaste.

$$V = \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} \quad (28)$$

onde, R é o raio da esfera (mm), b é o diâmetro da calota (mm) e V o volume de desgaste (mm³).

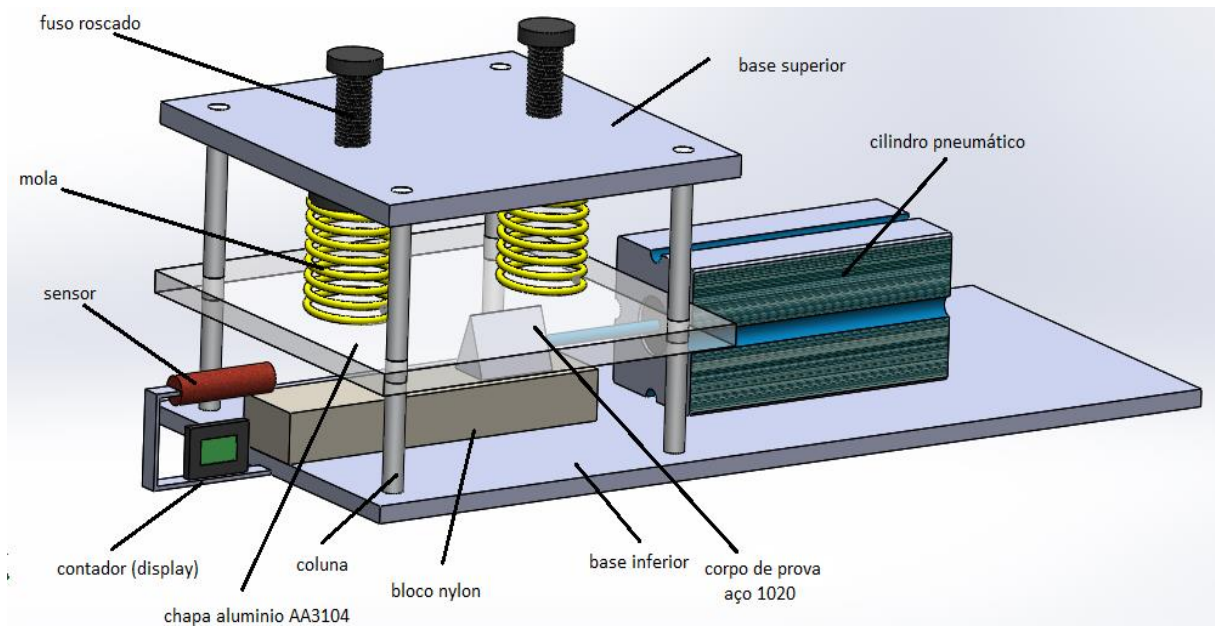
O volume de desgaste foi definido através da análise da calota formada pela esfera, onde a mesma foi avaliada por microscópio. A fotografia da calota foi obtida juntamente com uma escala transparente próxima a mesma, e seu diâmetro foi

determinado através do comando “*scale*” contido no *software ImageJ* para a realização dos cálculos.

3.6.2 Ensaio de desgaste fundamentado

O ensaio de desgaste do corpo triangular foi realizado através de um dispositivo construído nas dependências da empresa Wyda Indústria de Embalagens, localizada na cidade de Sorocaba/SP. O dispositivo foi construído com objetivo de reproduzir o corte em alumínio através de uma faca de aço 1020, processo muito comum encontrado em prensas de estampagem onde executa-se a conformação do alumínio para dentro de uma matriz, fazendo o posterior corte do mesmo. Esse processo acaba gerando desgaste na faca com o passar do tempo, tornando o corte ineficiente e comprometendo o processo. Conforme mostra a figura 39 o dispositivo consiste em um cilindro pneumático da marca SMC, modelo CQ2A32-200DCMZ alimentado com ar comprimido proveniente de um compressor da marca SCHULZ, modelo CSV-10/100 com potência de 2 HP. O corpo de prova fabricado em aço 1020 (corpo) tratado é rosqueado em uma de suas faces na haste do cilindro. Quatro eixos retificados com 15 mm de diâmetro cada, foram utilizados como colunas nas laterais do protótipo, fixando-se as bases inferior (700 mm x 300 mm x 15 mm) e superior (300 mm x 300 mm x 15 mm), através de parafusos M8, onde ambas as bases são feitas de aço 1045. Duas molas de pressão feitas de aço inox, com diâmetro interno de 60 mm, comprimento de 75 mm e possuindo um fio de 5 mm são dispostas sobre uma placa de alumínio de liga AA 3104 (contra-corpo). As molas são pressionadas contra a placa de alumínio através de fusos roscados, fornecendo assim uma pressão da placa contra o corpo de prova. Um tarugo de nylon com 262 mm x 60 mm x 35 mm é disposto e fixado sobre a base inferior para que o corpo de prova deslize sobre o mesmo, compensando a pressão sofrida pela placa de alumínio contra o corpo triangular, não sobrecarregando a haste do cilindro pneumático. Um sensor capacitivo da marca Schmersal, modelo IFL 4-12M-10P é instalado no final do tarugo de nylon para detectar a aproximação do corpo de prova ao ser empurrado pelo cilindro pneumático, mandando um pulso para um contador digital da marca Coel, modelo E520/55, que faz a contagem de ciclos que o conjunto cilindro/corpo de provas executa.

Figura 39. Dispositivo de desgaste do corpo de provas triangular.



Fonte: Autor.

Para esse ensaio as molas foram comprimidas igualmente, deixando o comprimento de ambas com 55 mm. O cilindro pneumático foi acionado atritando o corpo de provas contra a placa de alumínio AA 3104 durante 11.000 ciclos. Todas as amostras foram submetidas as mesmas condições de ensaio.

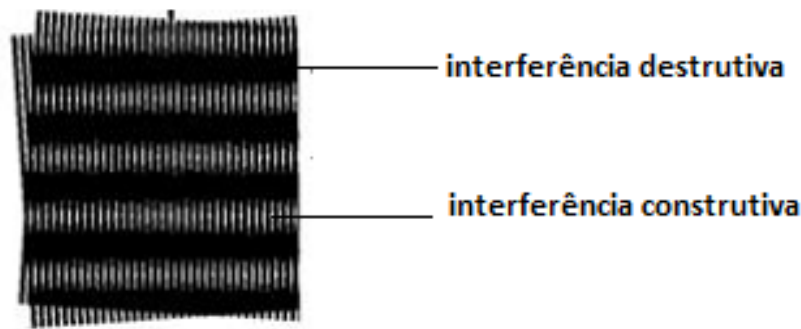
A análise do desgaste para os corpos triangulares submetidos ao ensaio de desgaste fundamentado foi feita utilizando-se a técnica óptica de *moiré*, que permite realizar o estudo da topografia do corpo de prova determinado assim sua perda de massa volumétrica através da diferença pixelar das imagens obtidas entre corpo de provas desgastado e não desgastado.

3.6.3 Técnica óptica de *moiré*

O fenômeno de *moiré* é a formação de franjas quando duas grades reticuladas são combinadas, sobrepostas, e tem sua posição relativa deslocada (LINO, 2002).

As grades podem apresentar diversos aspectos geométricos tais como: linhas, pontos e círculos. Simplificando, o fenômeno *moiré* ocorre quando essas grades, cujas linhas apresentam uma certa densidade, movem-se mudando suas posições iniciais, produzindo assim uma espécie de interferência óptica, ao qual chamamos de “franja padrão”, semelhantes a uma onda e com ângulos e períodos diferentes das grades que geraram o fenômeno. A “franja padrão” varia da cor escura gerada por ondas de interferência destrutiva até a cor clara provocada por ondas de interferência construtiva (AFONSO, 2005), conforme mostra figura 40.

Figura 40. Grades (escura e clara) de *moiré* sobrepostas e deslocada, gerando a franje padrão.



Fonte: Adaptado de Buytaert e Dirckx, 2009.

A técnica de *moiré* é bastante diversificada quanto sua metodologia, existindo assim as técnicas de *moiré* de sombra, *moiré* por projeção de grades, *moiré* por reflexão e por *phase-shifting* cujo a metodologia foi a escolhida para ser aplicada neste trabalho.

3.6.3.1 *Moiré* por *phase-shifting*

Na técnica de *moiré* por *phase-shifting*, uma grade é deslocada $\frac{1}{4}$ de período em relação a outra e as franjas são geradas através do processamento de imagens computacional. As franjas obtidas correspondem ao levantamento topográfico do objeto de estudo e através dela pode-se determinar qualitativamente o perfil de

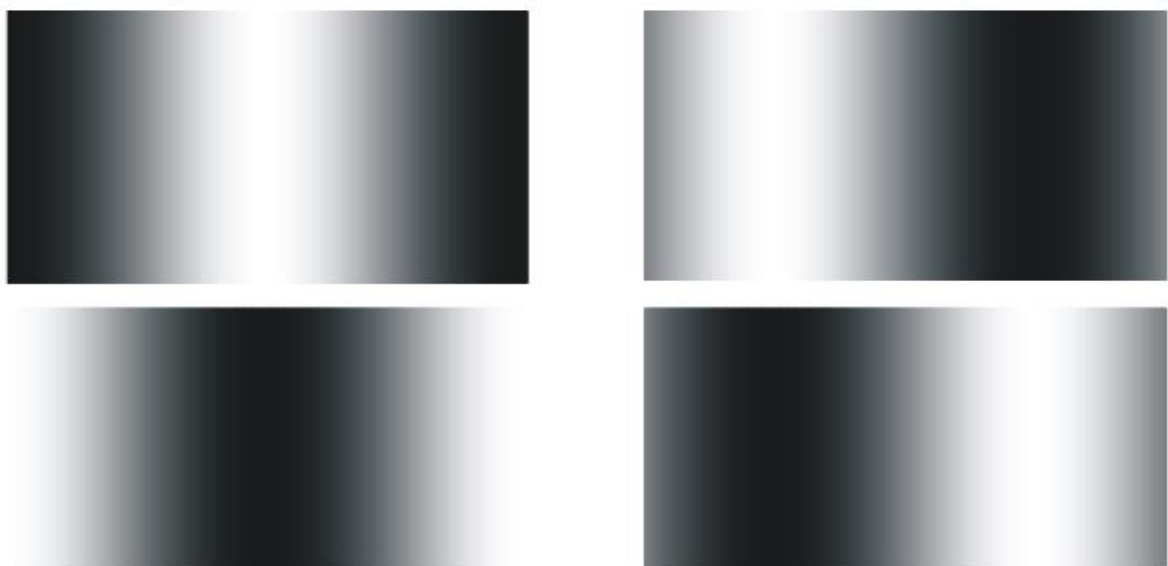
desgaste sofrido pelo corpo de provas. LINO (2008) cita que este ensaio necessita da projeção de 4 imagens sobre um plano de fundo, onde cada imagem gerada contém pequenos deslocamentos das grades entre si. Além disso, necessita-se da imagem somente do objeto com uma dessas grades projetadas sobre o mesmo. As figuras 41 e 42 apresenta as grades por reticulo e grades sinusoidais, respectivamente, utilizadas no *moíre* por *phase-shifting*.

Figura 41. Grades de linhas paralelas reticulares para *phase-shifting*, deslocadas 90° entre si.



Fonte: Lino, 2008.

Figura 42. Grade sinusoidal para *moiré* por *phase-shifting* deslocadas de 90° entre si.



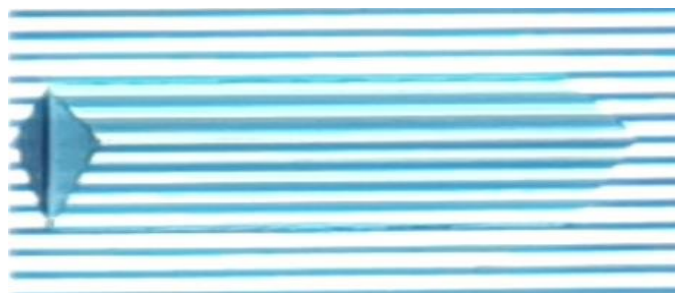
Fonte: Gazzola et al., 2008.

As grades reticulares são projetadas sobre os corpos através de uma fonte de luz. Tais corpos devem possuir um formato contínuo, como um cubo ou outras formas geométricas e simétricas. O retículo projetado tem um comportamento de ondas quadradas variando em cores escuras (preto) e claras (branca). Já a grade sinusoidal também consiste em projetar sobre os corpos através de uma fonte de luz, entretanto, é utilizada para corpos descontínuos, como plantas, corpos assimétricos, etc. O retículo projetado apresenta um comportamento como ondas senoidais, variando em cores escuras (preto), cores claras (branca) além de cores intermediárias (GAZZOLA, 2008).

3.6.3.2 Ensaio de topografia por *phase-shifting*

O ensaio de *moiré* por *phase-shifting* foi realizado nas dependências da Fatec Sorocaba, utilizando-se a câmera fotográfica de um celular da marca Samsung, modelo Galaxy J5 com 13 *mega pixels* de resolução para a captação das imagens. Um disparador via *bluetooth* foi utilizado juntamente ao celular a fim de evitar qualquer movimentação da área captada. Um projetor da marca Epson conectado a um computador foi disponibilizado para projetar as grades geradas pelo *software Fringe Projection* sobre os corpos de prova triangulares, com e sem tratamento de superfície, após submetidos ao ensaio de desgaste fundamentado, onde os mesmos foram pintados com tinta spray branco fosco para aumentar o contraste com a grade projetada, conforme mostra a figura 43.

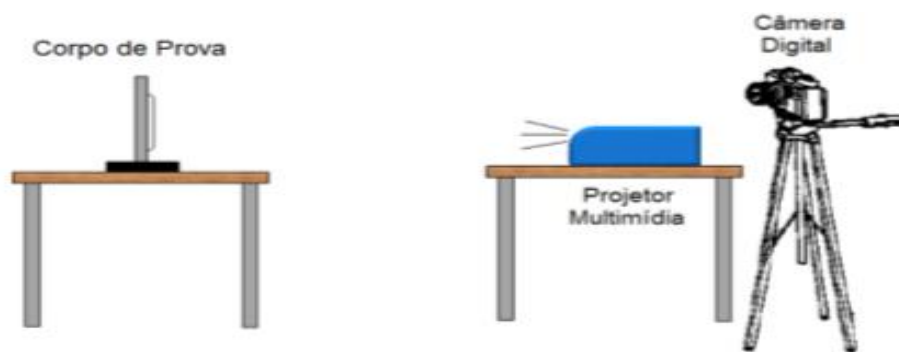
Figura 43. Grade de *moiré* projetada sobre um corpo de provas.



Fonte: Autor.

Uma placa fina de aço inox contendo 850 mm x 850 mm com uma folha de papel sulfite colada ao centro foi utilizada como plano de fundo, fixando a mesma sobre uma mesa através de fita dupla-face. O corpo de provas foi colocado sobre a área da folha sulfite branca, sendo o mesmo fortemente segurado por um ímã de neodímio. A altura da lente do projetor foi a mesma da lente da câmera do celular que foi fixado a um tripé. Após todos os equipamentos estarem organizados fisicamente, regulou-se o zoom da câmera e o foco do projetor, e todas as imagens das grades deslocadas entre si foram capturadas. Todas as disposições e regulagens foram mantidas as mesmas durante todo o ensaio, a fim de evitar possíveis erros no processo de captação de imagens e não influenciar nos resultados finais. Um esquema da disposição do ensaio é apresentado na figura 44.

Figura 44. Disposição dos equipamentos para o ensaio de *moiré* por *phase-shifting*.



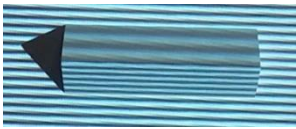
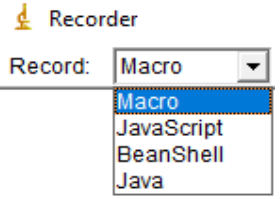
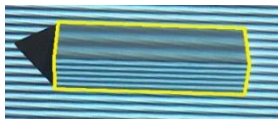
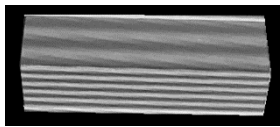

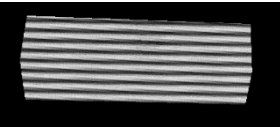
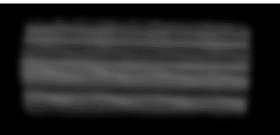
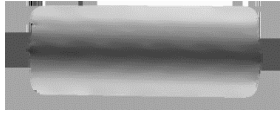
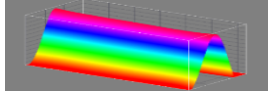
Fonte: Gazzola, 2013.

3.6.3.3 Tratamento de imagens

O tratamento das imagens obtidas foi feito através do *software ImageJ*[®] versão 1.64R e pelo *software Rising Sun*[®] versão 1999/2000.

Para cada amostra, um pacote de 5 imagens são utilizadas no processamento, sendo 4 imagens do plano de fundo e 1 imagem com uma das grades projetadas sobre o corpo de prova. Após a captação das imagens, as mesmas foram abertas no *software ImageJ*[®] para processamento. As etapas de processamento das imagens são descritas conforme tabela 5.

Tabela 5. Sequência do tratamento de imagens nos softwares ImageJ® e Rising Sun®.

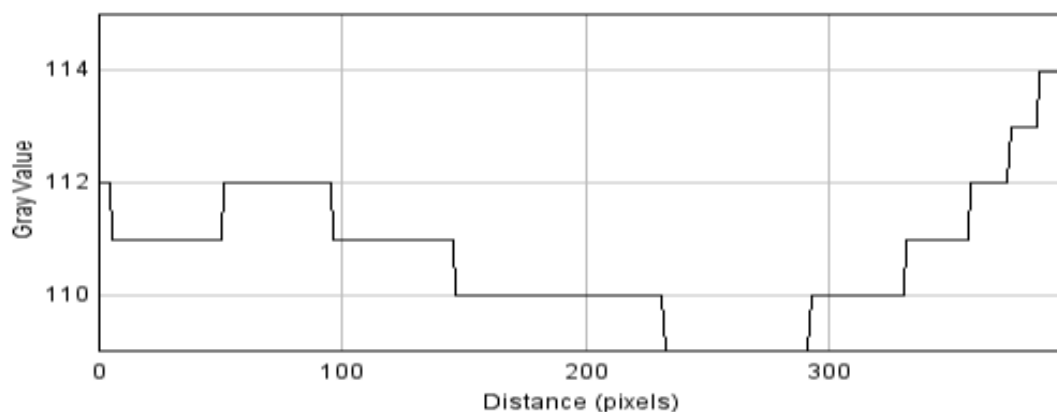
PASSO	DESCRIÇÃO	IMAGEM
1	Executar o <i>software</i> ImageJ®. Abrir a imagem da grade projetada sobre o corpo de prova	
2	Executar o comando “macro” para criar uma rotina, com o objetivo de se repetir o processamento comum a todas as imagens de maneira automática, bem como, manter a seleção da área de trabalho igual entre as figuras que contém o corpo de prova e a grade projetada sobre o plano de fundo, permitindo realizar a interação entre as grades defasadas	
3	Selecionar a área de análise	
4	Recortar e transformar a imagem em escala de cinza (8-bits)	
5	Criar uma máscara através do comando “EDIT/SELECTION/CREATE-MASK” e associar o valor dos pixels da mesma como 1 (neste caso associou-se 255 <i>pixels</i>). Transformar a imagem em binário 0/1 através do comando “PROCESS/MATH/DIVIDE”	
6	Separar o corpo de prova do plano de fundo, multiplicando a imagem da grade pela máscara. Aplicar filtro <i>gaussian blur</i> para eliminar ruídos provenientes da captação das imagens. Por fim repetir o processo para todas as imagens capturas com suas respectivas grades executando a macro do passo 2.	
7	Fazer a diferença do resultado encontrado no passo 5 com o resultado do passo 6 através do comando “PROCESSES/IMAGE CALCULATOR/DIFFERENCE”, garantindo que ocorra a subtração de <i>pixel a pixel</i> para toda a imagem. Após esse procedimento salvar a imagem em .bpm	
8	Abrir o software Rising Sun e compilar (sobrepor) todas as imagens do passo 6 em uma única imagem. Salvar em .bpm	
9	Abrir novamente o <i>ImageJ</i> ® e plotar os resultados do passo 8 através do comando <i>Interactive 3D surface plot</i> .	

No passo número 8 demonstrado na tabela 5, a compilação das imagens faz com que ocorram muitos ruídos vindo da fusão de *pixels* quando todas as imagens são compiladas ao plotar para o passo número 9. Para amenizar este efeito, utilizou-se o comando *smoothing*. Com isso quebra-se os picos pixelares, garantindo assim a suavização da imagem.

O levantamento topográfico (plotagem) utilizando o comando “*Interactive 3D surface plot*” mencionado no passo número 9 da tabela 5 garante que a imagem 3D seja apresentada para a realização da obtenção dos dados. Criou-se um padrão de levantamento em que as diferenças de perfil sejam provocadas pelo levantamento de *moiré* e não da interferência do programa, assim, determina-se o real formato entre os objetos desgastados. No caso deste trabalho, esse padrão foi criado para que todas as curvas topográficas ficassem dentro de um cubo, em que as ferramentas e valores que garantiram isso foram mantidos os mesmos para todos os corpos de provas, respectivamente em: *Smoothing=100%*; *Scale=1.05*; *Z-Scale=0.77*; *Maximum=65%* e *Minimum= 0%*

Após a suavização dos pixels procurou-se determinar qual seria o perfil da peça depois de desgastada. Aplicou-se uma linha de análise pela extensão da imagem suavizada na região onde o desgaste ocorreu e o perfil topográfico lateral foi levantado em cima da linha plotada, como apresenta um exemplo na figura 45.

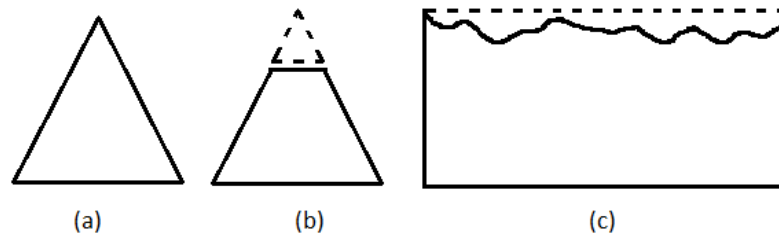
Figura 45. Exemplo de perfil topográfico lateral do desgaste em termos de escala em cinza por distância pixelar, fornecido pelo software ImageJ.



Fonte: Autor.

O perfil frontal e lateral de desgaste teórico do corpo de provas é representado pela figura 46 onde a linha tracejada representa a região de desgaste a ser avaliado (linha de análise). Considera-se que o desgaste parta do topo do corpo e sua área de desgaste vá sendo ampliada conforme a altura do corpo diminui. Apenas o perfil ao longo do comprimento haverá variação, ou seja, ao longo de sua largura, o desgaste será igual. Com isso a área de seção do corpo de provas que antes era triangular passa a ser trapezoidal após o desgaste.

Figura 46. (a) Vista frontal corpo de provas antes do desgaste, (b) vista frontal do corpo de provas após o desgaste, (c) vista lateral do corpo de provas ao longo do desgaste.



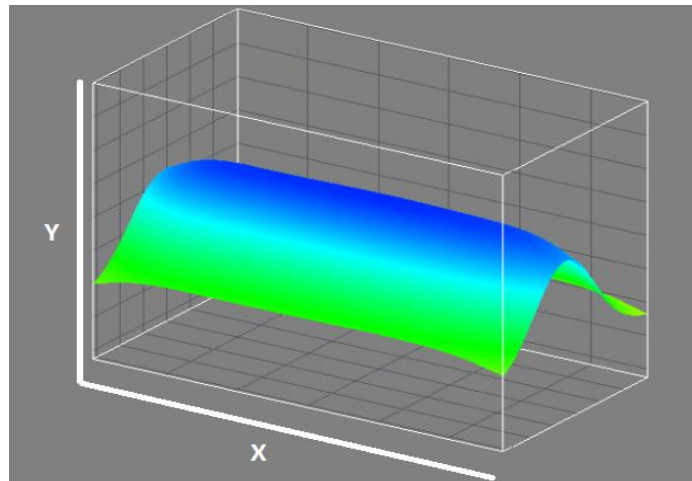
Fonte: Autor.

O perfil em pixel foi obtido através do software ImageJ® e exportado para uma planilha do *software Microsoft Office Excel 2013* onde as equações para a determinação do volume de desgaste foram obtidas. Inicialmente, uma conversão de dados de *pixel* para milímetros precisou ser feita. Essa relação de conversão foi determinada entre os dados de comprimento total do corpo de prova medido pelo paquímetro em milímetros com o comprimento total em pixel, obtido pela imagem no plano da figura. Assim, foi definido a relação ($R_{x,y}$), entre comprimento total do corpo ($C_{x,y}$) pelo comprimento total da imagem em pixel ($P_{x,y}$), onde x e y são comprimento e altura, respectivamente, exemplificado pela equação (29).

$$R_{x,y} = \frac{C_{x,y} \text{ [mm]}}{P_{x,y} \text{ [pixel]}} \quad (29)$$

A figura 47 demonstra um perfil 3D plotado para a determinação dos valores do eixo x e y.

Figura 47. Perfil 3D da amostra gerado pelo software ImageJ.



Fonte: Autor.

A determinação da altura final do corpo de prova pós-desgaste ponto a ponto ao longo do ser perfil foi feita relacionando os dados de altura obtidos pelo *ImageJ*[®] com a relação de conversão estabelecida ($R_{x,y}$).

A fim de se determinar o volume de desgaste do corpo, foi adotado que os perfis entre áreas seriam lineares. Nesse caso, a precisão entre perfis está relacionada com a precisão de captação de pontos, que nada mais é que a relação entre comprimento total do corpo em milímetros pelo comprimento em *pixel*. Logo, a área de desgaste que o corpo de prova sofre é considerado como um formato triangular isósceles. Para calcular a área de cada perfil de desgaste ao longo do corpo de prova, primeiramente foi calculado a tangente do ângulo de inclinação do triângulo com base nos dados do corpo sem desgaste, conforme equação (30). A altura de desgaste foi obtida pela diferença entre a altura do corpo íntegro pela altura obtida pela técnica de *moiré*, convertido para milímetros, equação (31). A largura da base do corpo desgastado é a relação entre a altura de desgaste e a tangente, de acordo com a equação (32). Com os dados de base e altura desgastados, logo torna-se possível calcular a área frontal de desgaste, como mostra a equação (33), com a precisão da

relação ($R_{x,y}$) entre perfis. Com os dados dessa distância entre perfis, o volume estimado pode ser dado pela equação (34).

$$\tan\theta = \frac{co}{ca} = \frac{H_{(total)}}{B/2} \quad (30)$$

$$H_{(altura\ de\ desgaste)} = H_{(altura\ total)} - H_{(altura\ moire)} \quad [mm] \quad (31)$$

$$B_{(base\ de\ desgaste)} = \frac{H_{(altura\ de\ desgaste)}}{\tan\theta} \times 2 \quad [mm] \quad (32)$$

$$A_{(área\ de\ desgaste)} = \frac{B_{(base\ de\ desgaste)} \times H_{(altura\ de\ desgaste)}}{2} \quad [mm^2] \quad (33)$$

$$V_{(volume\ de\ desgaste)} = A_{(área\ de\ desgaste)} \times L_{(largura\ do\ perfil)} = R_{x,y} \times A_{(área\ de\ desgaste)} \quad [mm^3] \quad (34)$$

O volume de desgaste total é a soma de todos os volumes de desgaste entre os perfis analisados, conforme apresentado na equação (35).

$$Vt = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \dots + V_n \quad [mm^3] \quad (35)$$

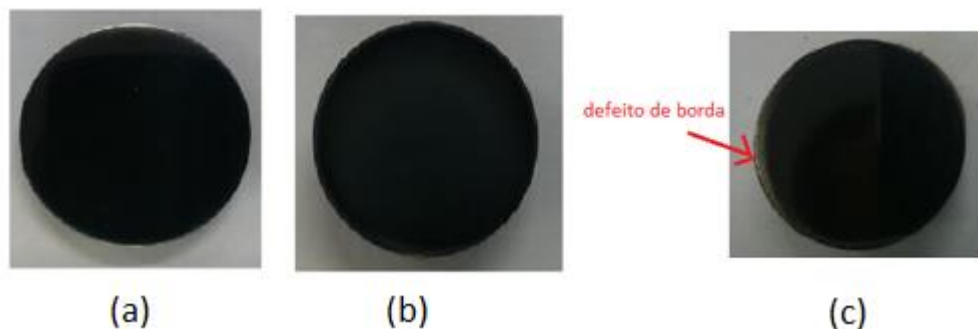
Os resultados dos ensaios de *moiré* são comentados no capítulo “Resultados e Discussões” onde apresenta-se as análises qualitativas e quantitativas dos corpos de provas. A técnica permite avaliar neste trabalho o desgaste total sofrido pelo corpo de provas, fazendo um complemento ao desgaste quantitativo do ensaio por esfera fixa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Deposições de a-C:H

Como pode ser observado na figura 48, todas as amostras apresentaram um filme de coloração preta uniforme, característica dos filmes de a-C:H. Os filmes apresentaram boa aderência ao substrato, sem delaminação após o tratamento, auxiliada pela interface de silício. Apenas a amostra 80C-600 teve um pequeno defeito de borda em relação as outras, diferenciando das demais com relação ao fluxo, contendo menor porcentagem de metano entre todos do experimento (80%CH₄;20%H₂) e um self-bias elevado, 600 V. A mesma característica do defeito de borda não é encontrada por exemplo, na amostra 90C-600, onde o filme foi produzido com um mesmo self-bias (600 V), entretanto com condições de gases diferentes (90%CH₄;10%Ar). ALMEIDA *et al.*, (2020) observou que filmes produzidos com 30 sccm causam uma diminuição na taxa de deposição comparado aos produzidos sob baixa pressão, obtendo assim, filmes com boa adesão devido a uma diminuição do número de espécies ativas no plasma. Além disso, observou que o gás CH₄ apresenta um alto potencial de ionização, causando diminuição da taxa de deposição, produzindo filmes menos propenso a desenvolver efeito de borda ou delaminação do filme.

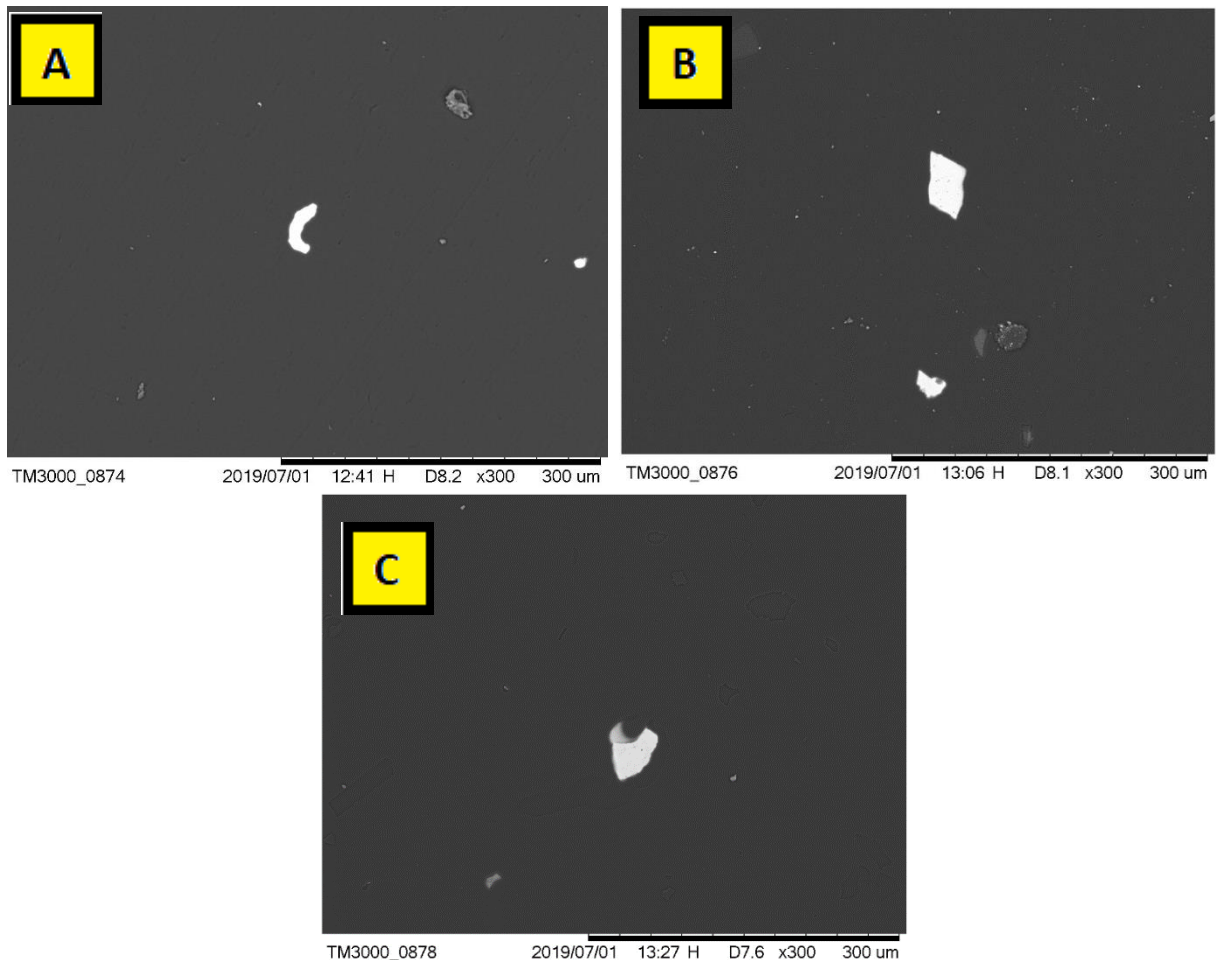
Figura 48. Aspecto físico das amostras após o tratamento 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c).



Fonte: Autor

Apesar dos filmes apresentarem uma boa uniformidade a olho nu mostrando-se uma uniformidade como mencionado anteriormente, ao realizar uma análise mais detalhada utilizando o MEV observa-se defeitos presentes no filme, conforme mostra a figura 49, onde são evidenciados alguns pontos brancos. Os mesmos encontram-se dispersos em poucas quantidades nas amostras, não sendo esses defeitos um fator de importância a ser considerado para a realização dos ensaios de desgastes.

Figura 49. MEV das amostras 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c), com ampliação de (300x).

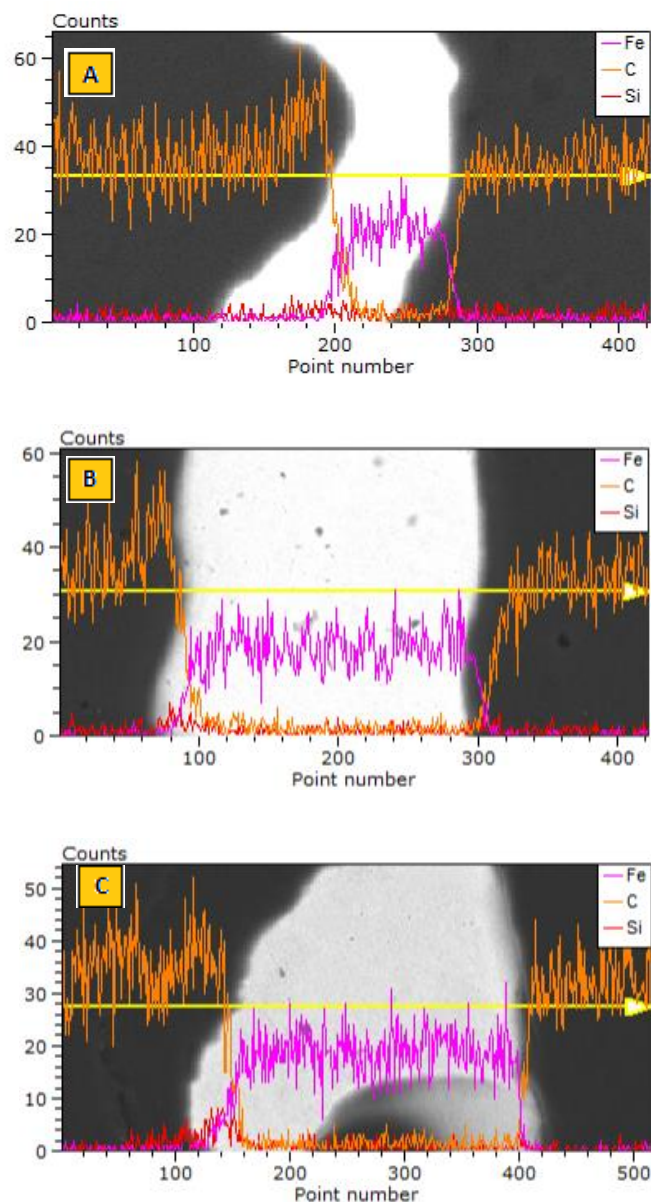


Fonte: Autor.

A análise de EDS em linha apresentada na figura 50 mostra uma diminuição dos elementos carbono e silício sobre o ponto branco, e um aumento do elemento ferro, proveniente do material base. DELFÍN (2018) analisou a influência dos parâmetros de processamento nas estruturas e propriedades do filme a-C:H e

comenta que devido as imperfeições presentes no substrato ao qual o filme é depositado, como inclusões por exemplo, os mesmos podem apresentar defeitos em sua formação, fazendo com que não ocorra crescimento de filmes sobre esses defeitos.

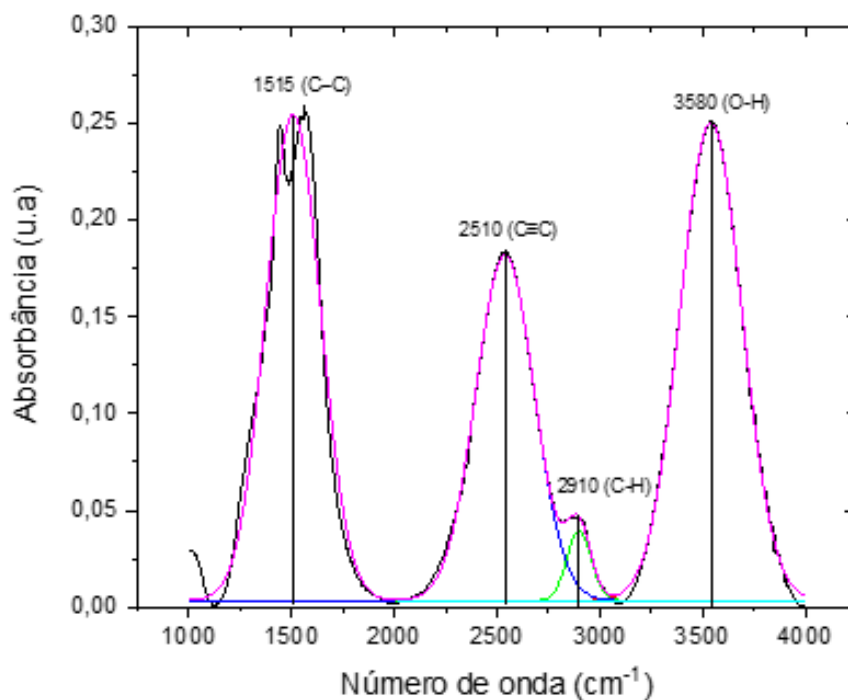
Figura 50. Análise de linha de EDS apresentando defeitos nos filmes das 90C-600 (a); 90C-500 (b) e 80C-600 (c).



Fonte: Autor.

Na figura 51 observa-se a presença de 3 bandas de maior intensidade: O-H em 3580 cm^{-1} proveniente da umidade do ambiente, $\text{C}\equiv\text{C}$ em 2510 cm^{-1} e C-C em 1515 cm^{-1} , resultados do espectro de FTIR da amostra 90-600 para o número de onda entre 1000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A banda de menor intensidade localizada em 2910 cm^{-1} é a de maior interesse, pois está relacionada as ligações C-H₂ possuindo maior concentração de sp^3 (ROBERTSON, 2002).

Figura 51. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 90C-600.

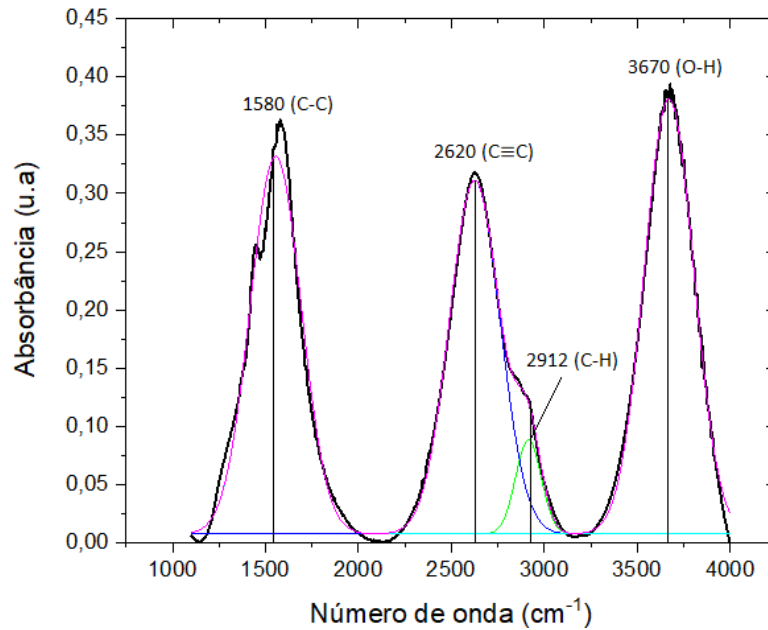


Fonte: Autor.

As figuras 52 e 53 mostram os espectros referentes as amostras 90C-500 e 80C-600, produzidas com 500 e 600 V, respectivamente. Observa-se que na amostra 90C-500 os grupos funcionais praticamente foram os mesmos encontrados para o filme 90C-600, apenas houve um pequeno deslocamento dos picos para números de ondas levemente maiores. Já a mostra 80C-600 desenvolvida com uma quantidade menor de CH_4 foi observado um novo pico de $\text{C}=\text{C}$ em 1850 cm^{-1} , além disso, a banda de interesse (2910 cm^{-1}) apresentou uma menor intensidade dentre todas as amostras. Segundo ALMEIDA *et al.*, (2020) essa região de interesse (2910 cm^{-1}) tende

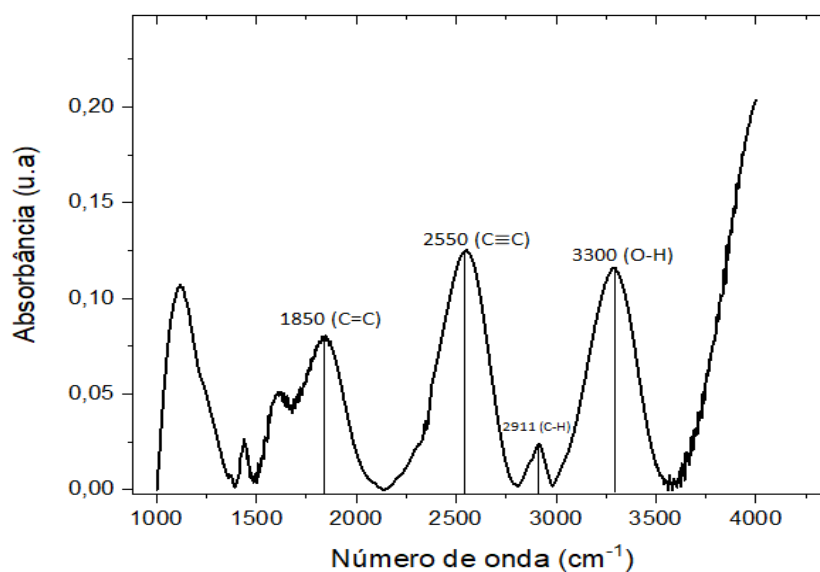
a apresentar uma maior absorbância devido a hibridização sp^2 em C-H, proveniente da deposição em maiores quantidades de CH_4 contido no plasma.

Figura 52. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 90C-500.



Fonte: Autor.

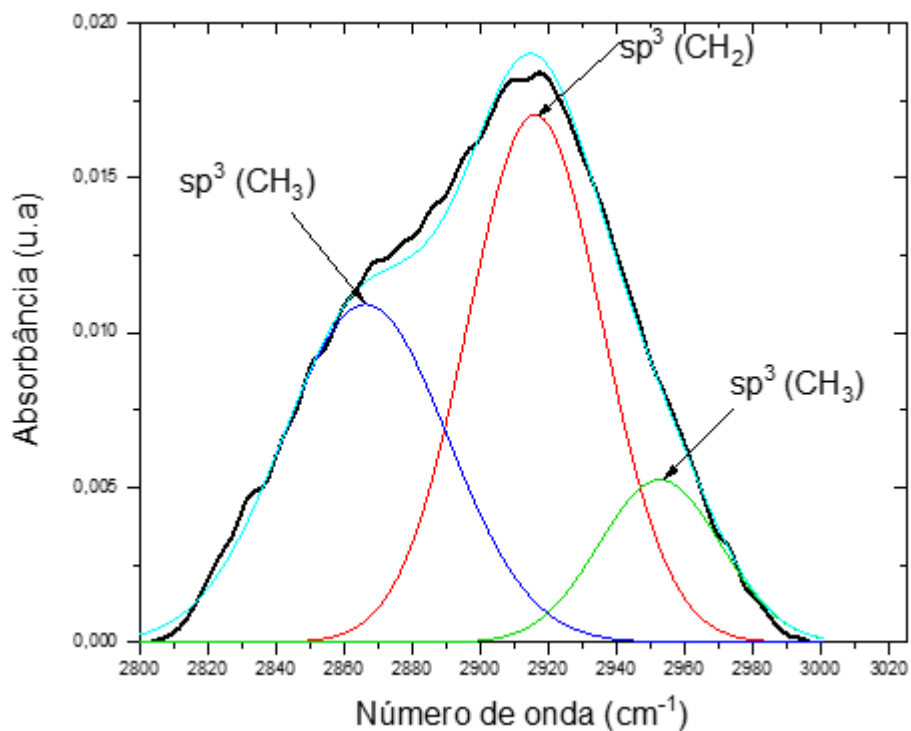
Figura 53. Espectroscopia FTIR para filme de a-C:H da amostra 80C-600.



Fonte: Autor.

Pearse (1976) fornece em seu trabalho, uma visão abrangente das possíveis frequências dos modos de vibração nos filmes de carbono, pois como mencionado anteriormente, a banda de maior interesse para os filmes de a-C:H está situada entre 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Foi feita a deconvolução para esta região e verificou-se a presença das bandas CH_2 e CH_3 , ligadas em sp^3 como mostra a figura 54, caracterizando assim, de acordo com a literatura apresentada na tabela 4 como sendo ligações típicas de um filme a-C:H. Entretanto, a identidade de filme a-C:H somente é completada pela presença das bandas D e G, analisadas utilizando a técnica de espectroscopia Raman, posteriormente discutida. Para a deconvolução do espectro mencionado, uma distribuição gaussiana foi usada para moldar as linhas de absorção.

Figura 54. Deconvolução das bandas FTIR da amostra 90C-600.



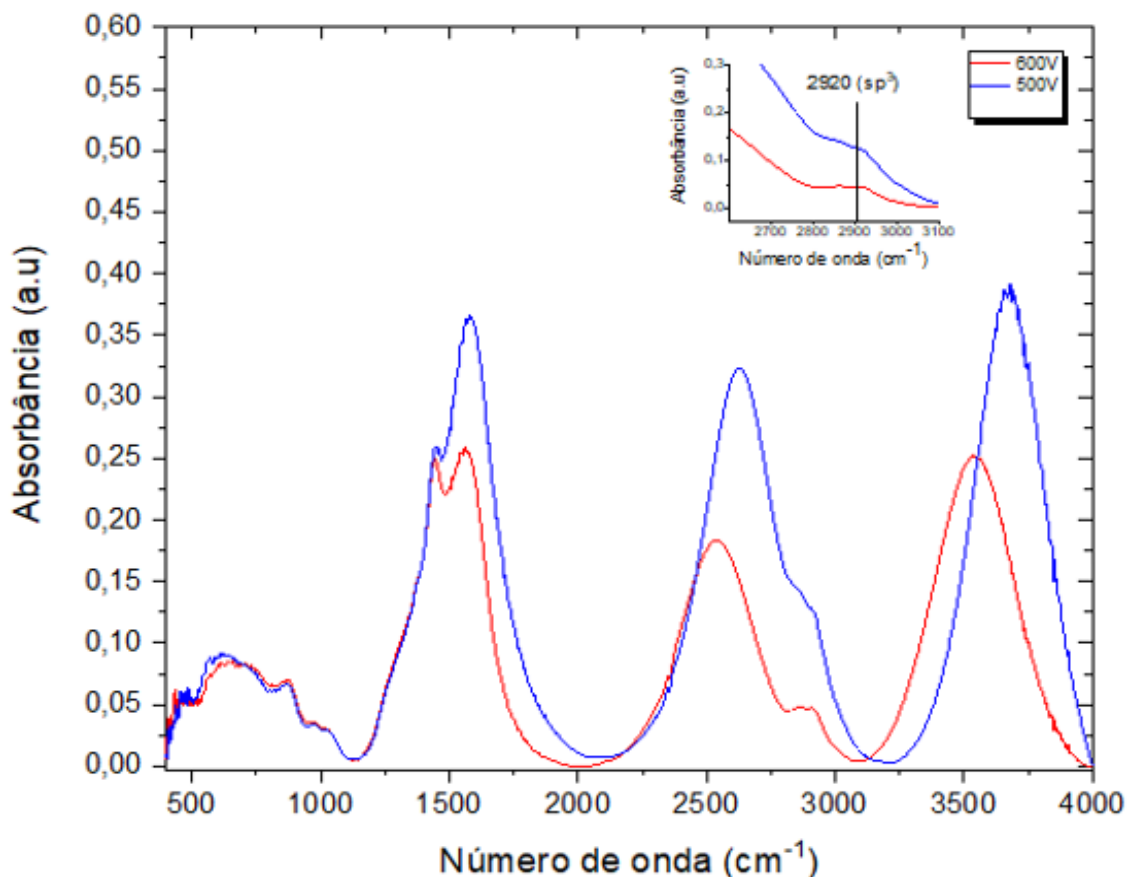
Fonte: Autor.

Observa-se que as bandas nas regiões em torno de 2860 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} apresentam as mesmas ligações e configurações, ou seja, $\text{sp}^3(\text{CH}_3)$, entretanto são de modos vibracionais diferentes, aos quais se referem ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

As propriedades do filme a-C:H estão fortemente associadas as concentrações de hidrogênio, que exercem um importante papel na microestrutura final da matriz. Estudos de KASSAVETIS (2006) revelaram que essas concentrações de hidrogênio conferem uma significativa melhora em propriedades óticas, elétricas, mecânicas e superficiais do filme.

A fim de analisar os resultados mantendo as mesmas concentrações de hidrogênio e modificando apenas o self-bias para análise de comportamento do espectro, comparou-se as amostras 90C-600 e 90C-500, ambas produzidas com 90%CH₄, como mostra a figura 55.

Figura 55. Comparação dos espectros FTIR dos filmes de a-C:H das amostras 90C-600 (600V) e 90C-500 (500V), com proporção de gases em 90%CH₄;10%Ar.

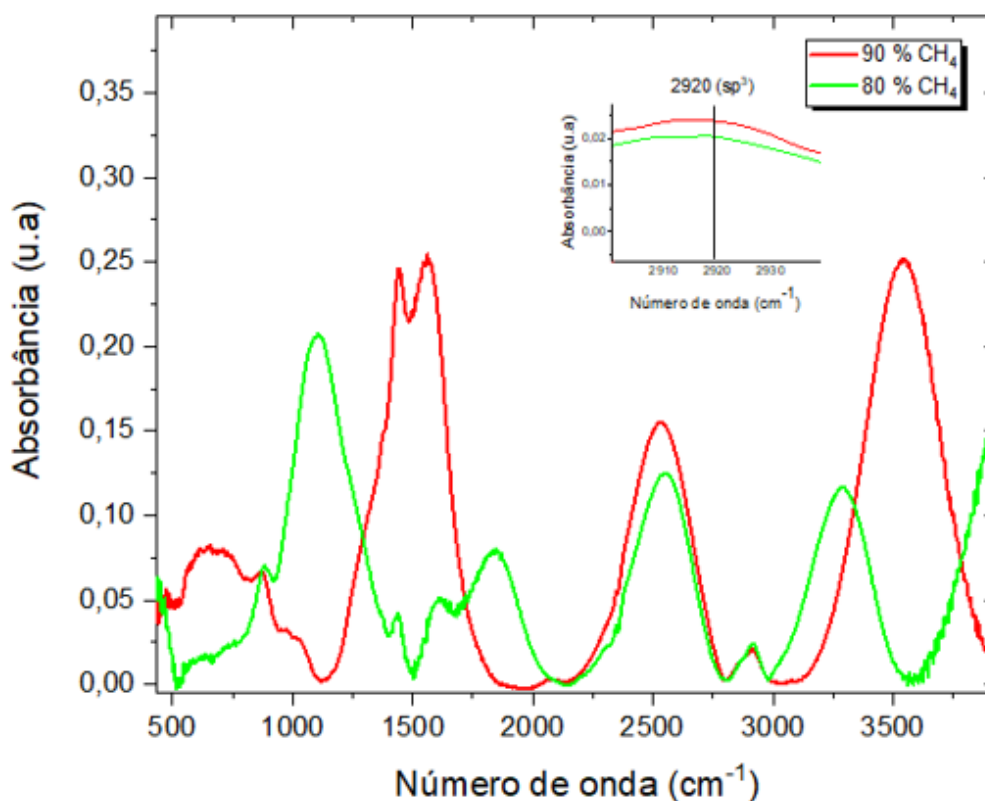


Fonte: Autor.

Para o espectro FTIR das duas amostras mencionadas anteriormente na região compreendida entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , observa-se que o mesmo apresenta um padrão similar para as duas condições, apresentando os mesmos três picos mais intensos comentados anteriormente, nas regiões de 1500 cm^{-1} , 2500 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . A deconvolução da região de interesse em 2900 cm^{-1} também apresentou as ligações $\text{sp}^3\text{ CH}_3$ e $\text{sp}^3\text{ CH}_2$ nos picos de 2962 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C-H. Observa-se uma nítida queda na intensidade da absorvância para a amostra produzida com um self-bias de 600 V em relação a amostra com o self-bias de 500 V. O decréscimo de 0,12 para 0,04 na intensidade do pico de 2920 cm^{-1} indica uma redução na ligação de hidrogênio. Este resultado é interpretado como uma diminuição do conteúdo de hidrogênio em amostras do filme a-C:H, uma vez que a absorção integrada na banda de estiramento C-H está correlacionada com a densidade do hidrogênio no filme, mostrando que a concentração de hidrogênio diminui com o aumento do self-bias (BALLUTAUD, 2008).

Ao realizar o estudo de comparação do FTIR para as amostras 90C-600 e 80C-600, como apresenta a figura 56, observou-se que, ao manter o mesmo self-bias e variar a quantidade de proporção de CH_4 , a intensidade no pico de interesse em 2920 cm^{-1} sofre um pequeno decréscimo, de 0,023 para 0,020. Os resultados corroboram com os estudos obtidos por GRILL (1992), onde a variação da quantidade do gás precursor contendo carbono (CH_4) faz com que ocorra uma diferença de intensidade do pico na região de 2920 cm^{-1} mesmo quando as amostras são submetidas a uma mesma self-bias e pressão de trabalho durante a deposição do filme. Ou seja, uma menor quantidade de CH_4 , propicia uma menor quantidade de hidrogênio no filme, tornando-o interessante para aplicações submetidas a resistência ao desgaste, pois o mesmo terá propriedades semelhantes ao diamante, como é comentado na análise de espectroscopia Raman. Em suma, a quantidade de hidrogênio presente no filme, juntamente com os tipos de ligações por ele formados determina suas propriedades finais (BAPTISTA, 2003).

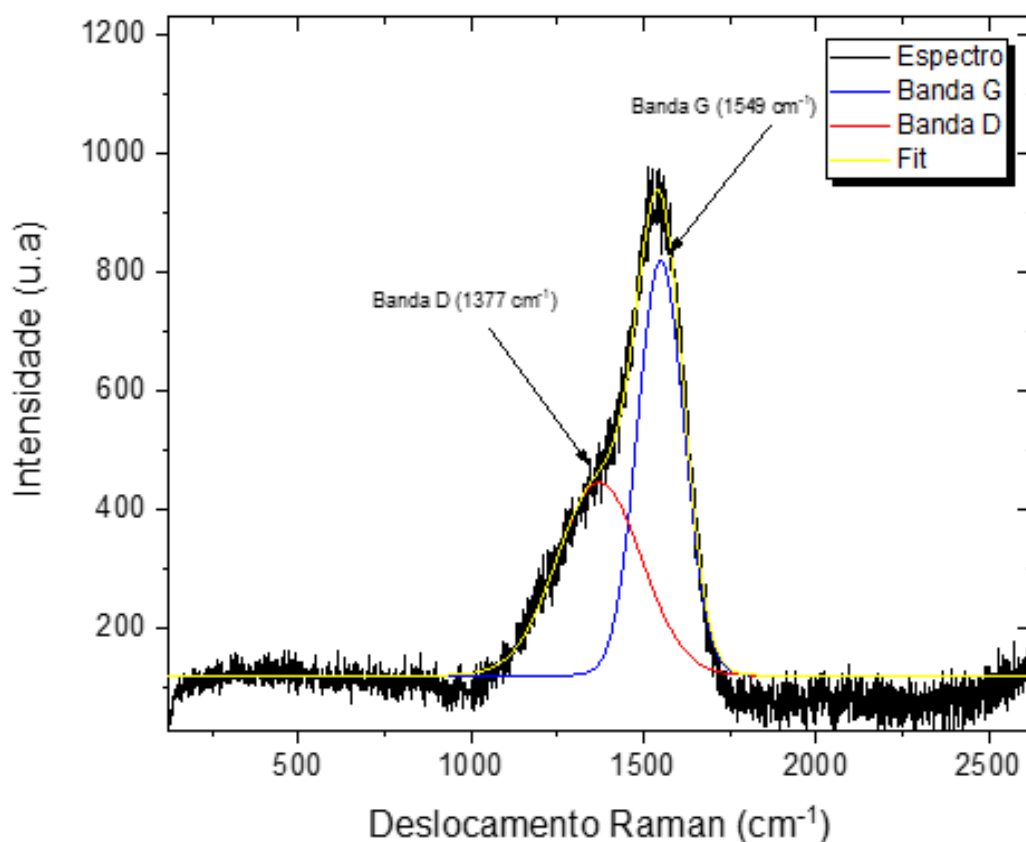
Figura 56. Comparação dos espectros FTIR dos filmes de a-C:H das amostras 90C-600 (90% CH₄) e 80C-600 (80% CH₄), com self-bias em 600 V.



Fonte: Autor.

A figura 57 apresenta os resultados de espectroscopia Raman, para a amostra 90C-600. O número de onda, disposto na escala horizontal, corresponde à frequência de vibração atômica medida pelo espectroscópio. Conforme é apresentado pelo ajuste, o espectro é composto pela sobreposição de duas curvas gaussianas, bandas D e G, obtidas com o auxílio da ferramenta Fit do Software Origin 2018. De acordo com ROBERTSON (2002) o centro da banda dos filmes de a-C:H encontram-se, de maneira aproximada, nos comprimentos de onda de 1350 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹. Para essa amostra a análise do Raman do filme a-C:H identificou a banda D em 1377 cm⁻¹, cujo a característica é atribuída ao diamante. A banda G foi identificada em 1549 cm⁻¹ que corresponde as ligações hibridizadas sp², apresentando assim, características do grafite.

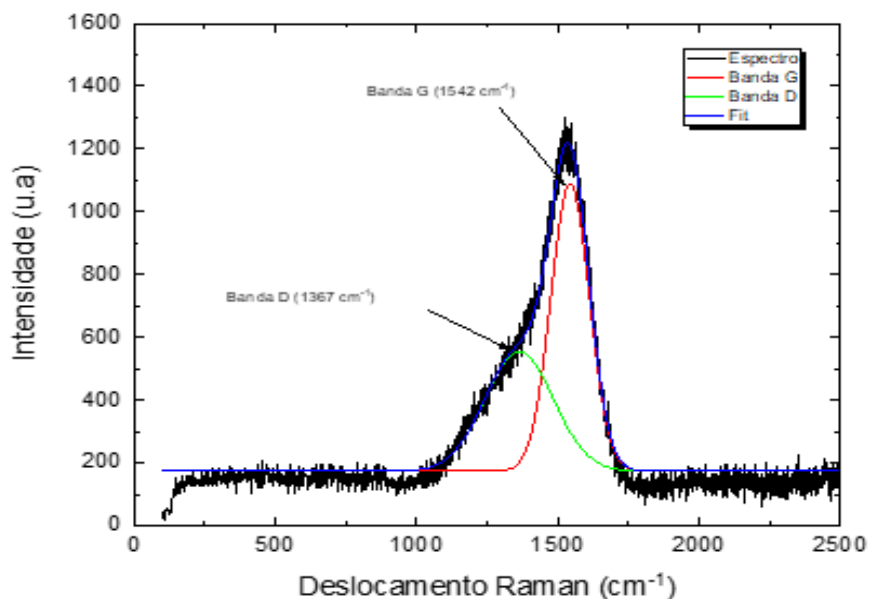
Figura 57. Espectro Raman para amostra 90C-600.



Fonte: Autor.

A figura 58 mostra o espectro da amostra 90C-500 que segue basicamente as mesmas regiões da amostra 90C-600, mais precisamente, encontra-se a banda D em 1367 cm^{-1} e a banda G em 1542 cm^{-1} . Para as duas amostras apresentadas observa-se que houve um pequeno deslocamento da banda G, que está ligado ao grau de desordem das ligações sp^2 , cujo aumento do mesmo resulta nessa condição da banda para a esquerda, ou seja, para números de comprimento de onda menores do que o mencionado anteriormente (na região dos 1580 cm^{-1}). Esse dado possibilita definir que ocorreu a amorfização da banda G (sp^2), correspondendo assim ao aumento das ligações hibridizadas sp^3 (ROBERTSON, 2002).

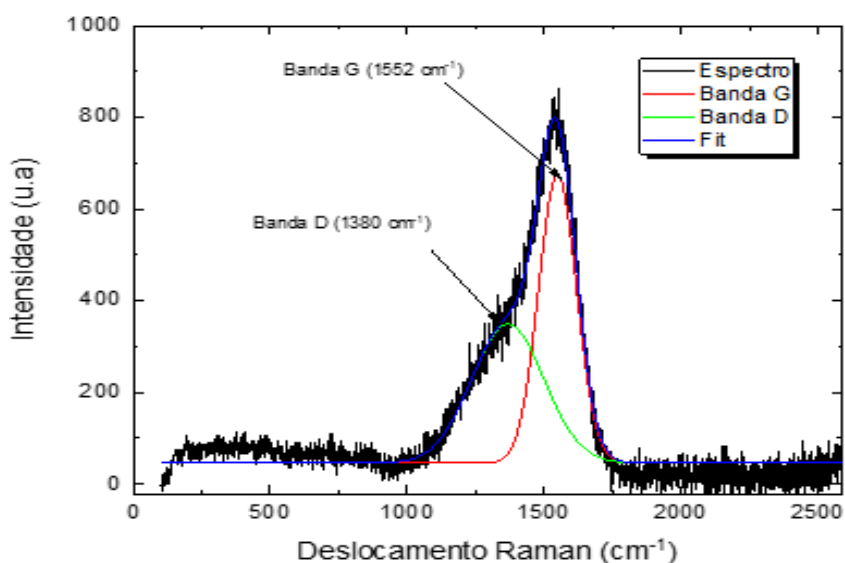
Figura 58. Espectro Raman para amostra 90C-500.



Fonte: Autor.

A figura 59 apresenta o espectro Raman da amostra 80C-600. As bandas D e G encontram-se em 1380 cm^{-1} e 1552 cm^{-1} , respectivamente. Essa amostra apresentou o menor deslocamento do espectro da banda G dentre todas as amostras, sugerindo que a mesma tenha um caráter mais gráfitico (ROBERTSON, 2002).

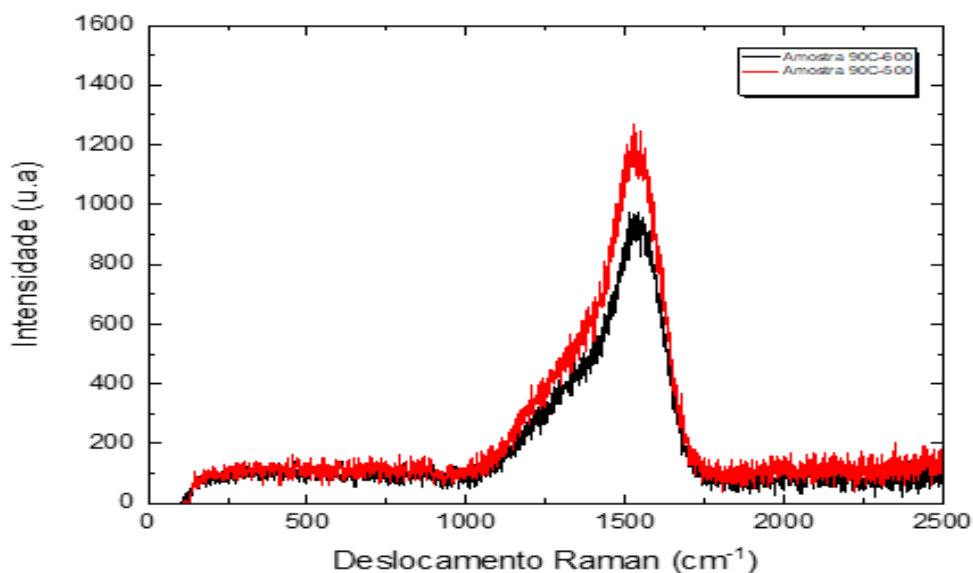
Figura 59. Espectro Raman para amostra 80C-600.



Fonte: Autor.

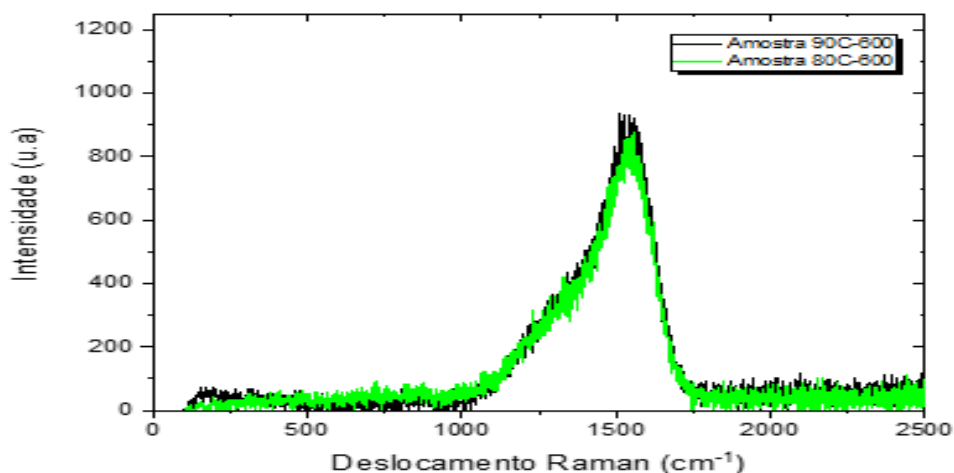
Além da mudança de posição das bandas observa-se também que há uma diferença com relação a intensidade dos picos quando compara-se as amostras produzidas com mesma proporção de gases e tensões diferentes, 90C-600 e 90C-500, como mostra a figura 60. A diferença de intensidade das bandas também é observada, embora seja sutil, quando analisadas as amostras contendo proporções de CH₄ diferentes e uma mesma tensão nas amostras 90C-600 e 80C-600, como apresenta a figura 61.

Figura 60. Intensidade das amostras 90C-600 e 90C-500.



Fonte: Autor.

Figura 61. Intensidade das amostras 90C-600 e 80C-600.



Fonte: Autor.

A relação da razão entre as intensidade das bandas D e G ($I(D)/I(G)$), como visto no capítulo de revisão bibliográfica, define importantes propriedades do filme a-C:H. É sugerido que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas D e G podem estar ligadas a variações estruturais dos filmes, tais como a razão das hibridizações de carbono sp^3/sp^2 e ao tamanho dos cristais. Por isso, analisou-se os centros dos picos das gaussianas e calculou-se as razões ID/IG conforme o quadro 2.

Quadro 2. Relações de valores encontrados para as bandas D e G das amostras com a-C:H.

AMOSTRA 90C-600							
	Area (cm^{-1}) ²	Largura base (cm^{-1})	Centro (u.a)	FWHM (u.a)	Altura (u.a)	I(D)/I(G)	A(D)/A(G) (u.a)
Banda G	118975,8	469,05	1549	159,31	702,02	0,46	0,83
Banda D	98780,89	885,15	1377	286,04	324,51		

AMOSTRA 90C-500							
	Area (cm^{-1}) ²	Largura base (cm^{-1})	Centro (u.a)	FWHM (u.a)	Altura (u.a)	I(D)/I(G)	A(D)/A(G) (u.a)
Banda G	156643,4	499,31	1542	161,26	912,79	0,42	0,76
Banda D	119625,6775	919,18	1367	291,66	385,39		

AMOSTRA 80C-600							
	Area (cm^{-1}) ²	Largura base (cm^{-1})	Centro (u.a)	FWHM (u.a)	Altura (u.a)	I(D)/I(G)	A(D)/A(G) (u.a)
Banda G	110965,07	548,21	1522	153,81	632,27	0,48	0,88
Banda D	98002,41	821,78	1380	272,34	302,27		

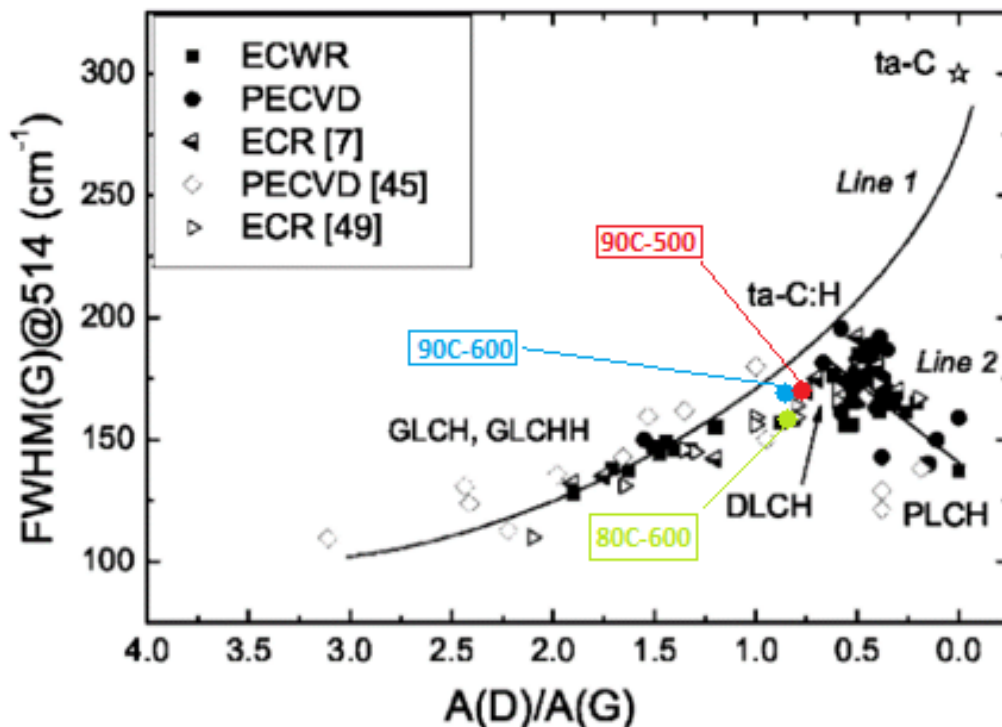
Fonte: Autor.

Os valores encontrados para a razão entre as intensidades ($I(D)/I(G)$) das amostras 90C-600, 90C-500 e 80C-600 foram de 0,46; 0,42 e 0,48 respectivamente. Analisando a largura a meia altura (FWHM) da banda G de todas as amostras, observa-se uma leve diferença nos valores. O valor de FWHM (*Full width at half maximum*) refere-se a uma curva ou função ligada ao seu “abaulamento”, essa largura é dada pela diferença entre dois valores extremos de uma variável, onde a função atinge metade de seu valor máximo (WEISSTEIN, 1999). Na literatura o valor de FWHM para os filmes de a:C-H é da ordem de aproximadamente 80 cm^{-1} , com isso, deduz-se que o filme da amostra 80C-600 apresenta mais características de um filme grafítico dentre todas as amostras, devido a uma maior proximidade desse valor

(MASSI, 1999). Além disso o acréscimo encontrado entre a razão das áreas das banda D e G indica um aumento no tamanho dos grãos gráfiticos do filme 90C-600 em relação ao filme 90C-500, já que self-bias maiores fazem com que a quantidade de hidrogênio e sítios sp^3 diminuam, apresentando um gap menor, conforme sugere estudos de TAMOR *et al.*, (1991).

De acordo com a figura 62, observa-se que para valores baixos da razão $A(D)/A(G)$ os filmes possuem valores baixos de $FWHM(G)$. Esta região está relacionada aos filmes do “tipo-polimérico” (PLCH). Para valores maiores da razão $A(D)/A(G)$, os valores de $FWHM(G)$ decrescem. Esta região pertence aos filmes com maior concentração de carbonos sp^2 (tipo grafite) GLCH e GLCHH (CASIRAGHI, 2005). Os filmes produzidos neste trabalho e de acordo com os resultados obtidos, tratam-se de um a-C:H do tipo DLCH que contém presença de anéis de grafite microcristalinos e cadeias com uma transição entre carbono amorfo, onde a razão $A(D)/A(G)$ estão dentro da faixa de 0,5-0,9 atingindo assim, um valor máximo de $FWHM(G)$ com maior concentração de sp^2 (CASIRAGHI, 2005).

Figura 62. Relação $FWHM(G)$ a 514 cm^{-1} em função da área $A(D)/A(G)$.



Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

A rugosidade aritmética (Ra) é um valor numérico, sendo muito útil para a comparação ou análise de superfícies tridimensionais como mencionado anteriormente. PENG (2001) realizou estudos em filmes de carbono e analisou que a rugosidade média dos filmes tende a apresentar valores menores quando a deposição é feita com CH₄ ou C₂H₂, em relação a outros gases contendo carbono em sua composição. ZUM (1987) exemplifica que para o caso de deslizamento a seco entre corpos planos o desgaste é menor quando a rugosidade média obteve valores menores. Os valores da rugosidade média das amostras contendo o filme de a-C:H são apresentados no quadro 3. É importante salientar que a rugosidade média final também pode estar relacionada aos defeitos presente nos filmes.

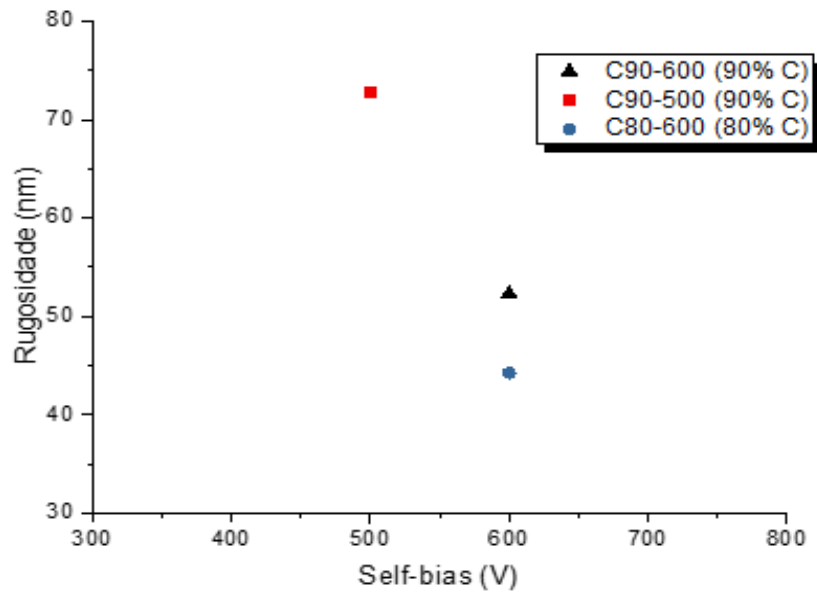
Quadro 3. Rugosidade média das amostras dos filmes de carbono.

AMOSTRA	Ra MÉDIA (nm)	DESVIO PADRÃO
90C-600	52,3	2,4097
90C-500	72,7	4,1214
80C-600	44,3	2,7471

Fonte: Autor.

Apesar das amostras 90C-600 e 90C-500 terem sido produzidas com o mesmo fluxo de gases observa-se uma diferença na rugosidade média das mesmas, isto é devido ao self-bias. Estudo de PENG (2001) mostram que, self-bias maiores durante o tratamento tornam a superfície mais macia, devido ao maior bombardeamento de íons na entrada da amostra. A figura 63 mostra o gráfico da relação entre a rugosidade e o self-bias das amostras.

Figura 63. Relação entre rugosidade x Self-bias.



Fonte: Autor.

Observa-se que a amostra C80-600 apresenta uma rugosidade menor em comparação as outras duas, isto se deve tanto a um self-bias maior, mas principalmente a uma quantidade menor do fluxo de metano e hidrogênio durante a produção do filme, sugerindo assim que menores quantidades desse gás faz com que os valores de rugosidade decresçam, quando comparados a filmes produzidos com um mesmo self-bias.

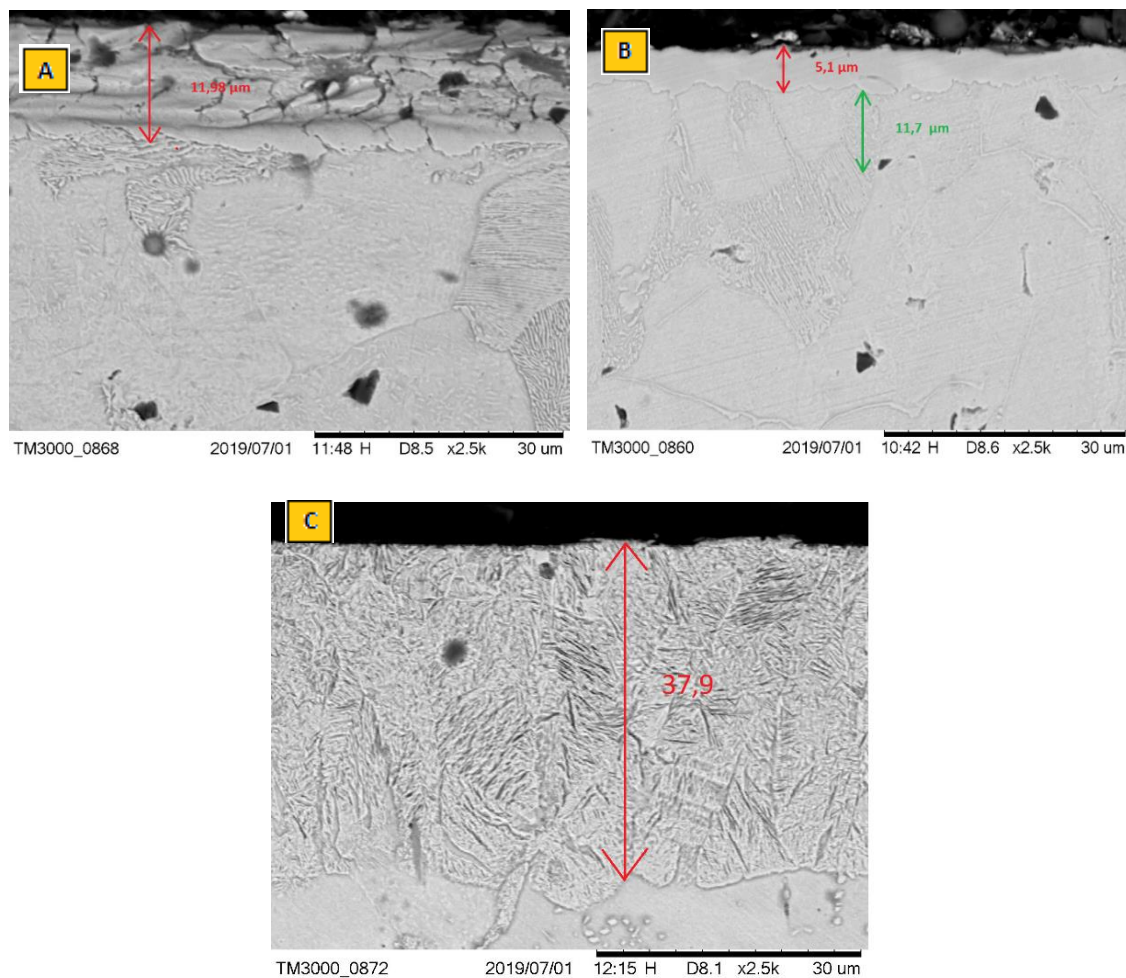
4.2 Análise da nitretação

A temperatura é um dos fatores principais na ocorrência das reações químicas, nas transições entre estados da matéria e também nos processos de difusão no estado sólido (FRISK, 1987). Como visto no capítulo de revisão bibliográfica sobre a nitretação, o aquecimento ocorre principalmente pela movimentação do bombardeamento de íons sobre a amostra. Para o estudo da influência da temperatura de nitretação nas características do material estudado estipulou-se três temperaturas diferentes: 400°C, 500°C e 600°C, as quais se referem às amostras

20N-400, 20N-500 e 20N-600, respectivamente. Os outros parâmetros foram mantidos fixos.

A figura 64 apresenta uma sequência de imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em 2500X das amostras com 400°C (a), 500°C (b) e 600°C (c).

Figura 64. Metalografia das amostras nitretadas em (a) 400°C; (b) 500°C e (c) 600°C para 20%N₂;80%H₂.



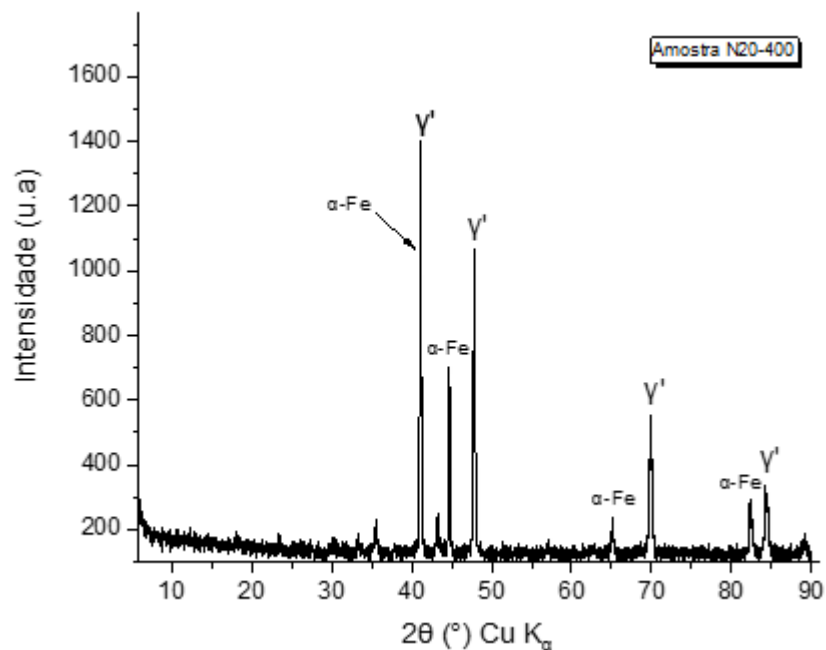
Fonte: Autor.

Na parte superior de cada imagem observa-se a formação da camada de nitretos, a chamada camada de composto. Devido à baixa temperatura de tratamento da amostra 20N-400, a camada mostrou-se com um aspecto “craquelado”,

característica relacionada à baixa difusividade do nitrogênio a essa temperatura (SPRISSLER 1987). Já as amostras 20N-500 e 20N-600 apresentaram uma camada com um aspecto mais uniforme, possuindo espessura de 5,1 e 37,9 μm , respectivamente. Com isso se deduz que temperaturas acima de 500°C favorecem uma melhor difusão do nitrogênio no material base, conferindo também uma maior espessura da camada, comprovação essa feita também por DÍAZ (2013).

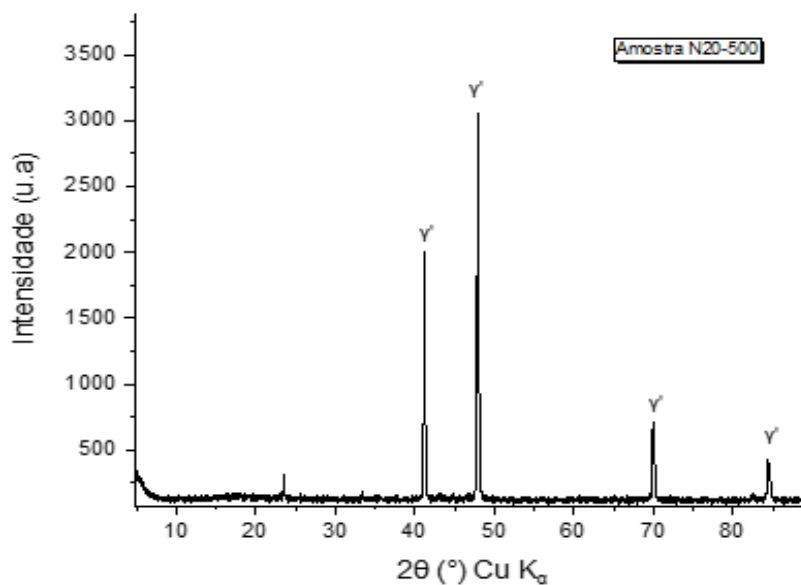
A camada composta formada nos tratamentos 20N-400, 20N-500 e 20N-600 apresentaram a predominância de formação da fase γ' (Fe_4N), como apresentado nos difratogramas nas figuras 65, 66 e 67, respectivamente. Estudos de BARRALLIER (2015), comprovam que para uma mistura de gases H_2+N_2 contendo uma proporção entre 15 e 30% de nitrogênio uma camada de composto monofásica γ' (Fe_4N) é produzida, corroborando desta maneira com as fases formadas nas amostras deste trabalho.

Figura 65. Difratograma da amostra 20N-400.



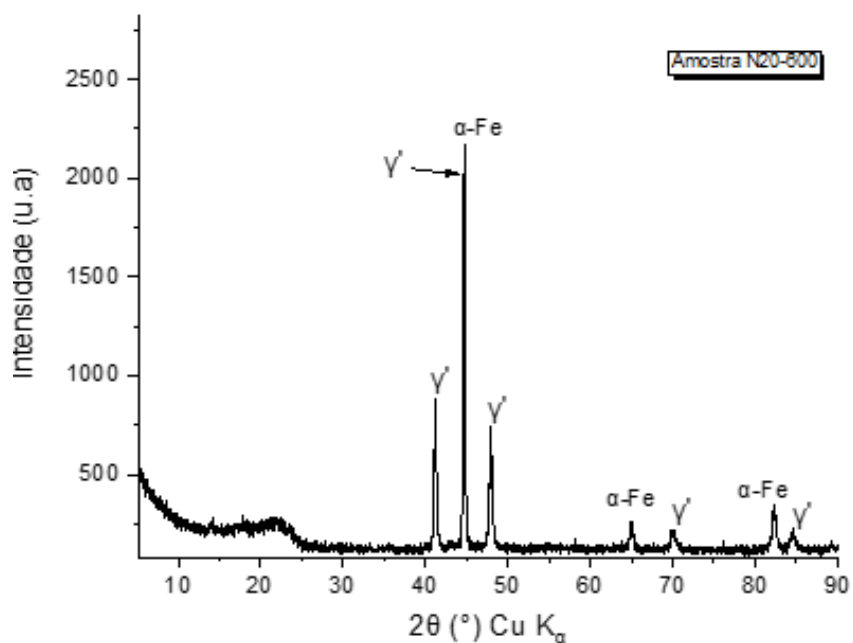
Fonte: Autor.

Figura 66. Difratoograma da amostra 20N-500.



Fonte: Autor.

Figura 67. Difratoograma da amostra 20N-600.



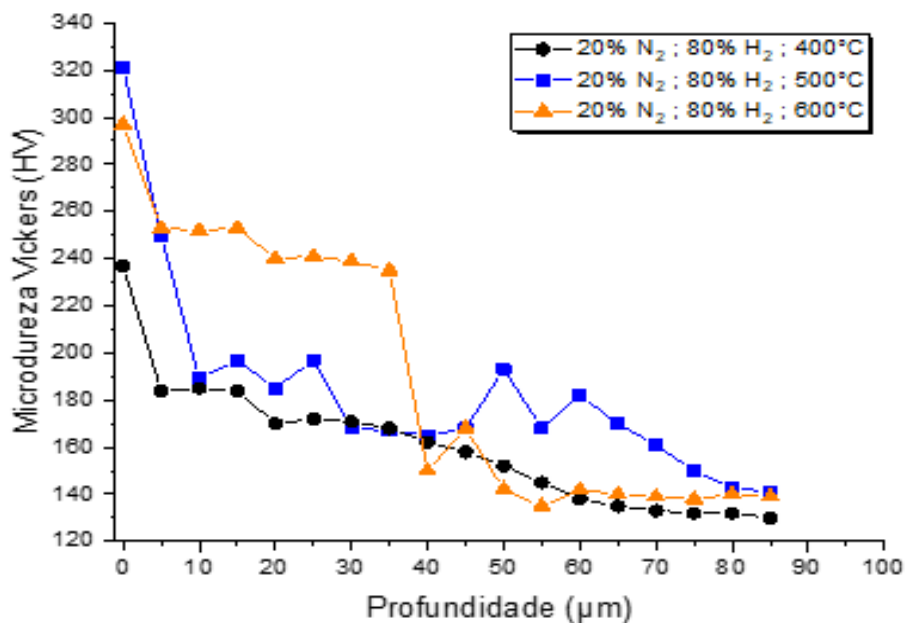
Fonte: Autor.

Associa-se a intensidade dos picos com a quantidade das fases presentes. Dentre as três amostras produzidas com uma atmosfera pobre em nitrogênio, a que apresentou pico mais intenso da fase γ' (Fe₄N) foi a 20N-500, pois a essa temperatura,

como mencionado anteriormente, produz-se uma fase mais homogênea. Na prática também se observou que a intensidade de pico é diminuída quando a temperatura tende a aumentar, como mostrado no difratograma da amostra 20N-600 da figura 67, onde a fase γ' (Fe_4N) deixa de apresentar uma coloração branca evoluindo para uma camada escura de γ' (Fe_4N) + nitroferrita mais espessa, devido tanto a uma baixa proporção de nitrogênio na atmosfera nitretante, quanto também ao aumento da temperatura, proporcionando assim uma maior difusão, fazendo com que as camadas mais superficiais possuam um coloração e propriedades mecânicas (como dureza) diferentes das produzidas com menores temperaturas (SPALVINS, 1983).

A figura 68 mostra o perfil de dureza realizado para as três condições de temperatura (amostras 20N-400, 20N-500 e 20N-600). A amostra de 500°C apresentou uma dureza maior na extrema superfície, entretanto quando a mesma é comparada com a de 600°C observa-se uma dureza inferior na faixa de 5 a 40 μm de profundidade. Isso é explicado devido a presença da camada escura proveniente da mistura da fase γ' + $\alpha\text{-Fe}$ ser mais espessa na amostra produzida a temperatura de 600°C, condição essa não encontrada na amostra de 500°C. Para todas as amostras a dureza diminuiu em profundidade, chegando a aproximadamente na região de 140 HV, dureza encontrada nos aços 1020 sem tratamento.

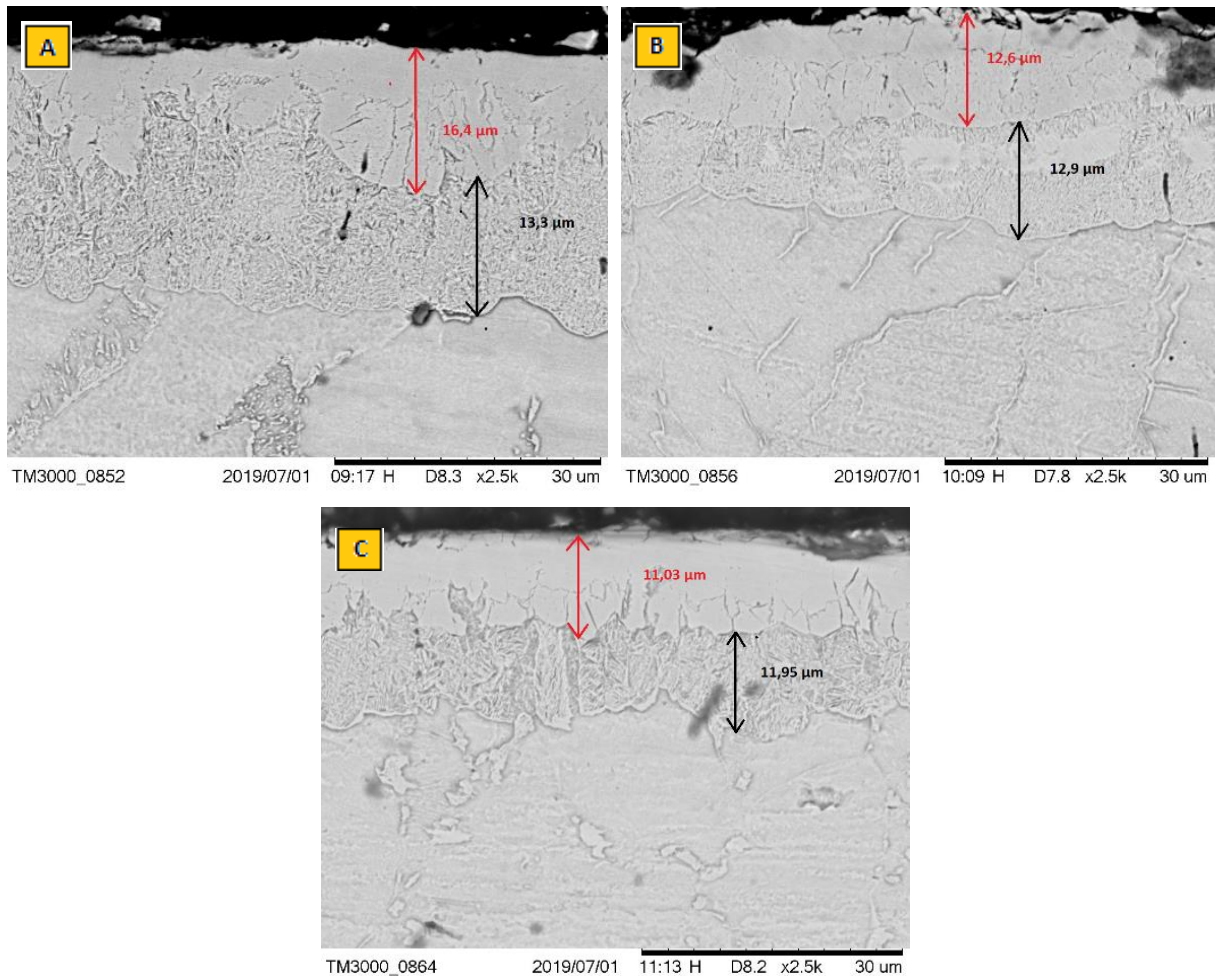
Figura 68. Perfil de dureza para as amostras nitretadas a 400°C, 500°C e 600°C.



Fonte: Autor.

Para o estudo da influência que a proporção da mistura gasosa pode causar na camada formada no tratamento de nitretação via plasma no aço 1020, foram utilizadas três condições: 80%N₂ e 20%H₂, 92%N₂ e 8%H₂ e 60%N₂ e 40%H₂, referente as amostras 80N-550, 92N-550 e 60N-550, respectivamente. Os outros parâmetros foram mantidos fixos. A figura 69 apresenta a micrografia das amostras tratadas.

Figura 69. Metalografia das amostras nitretadas a 92%N₂ com 8%H₂ (a), 80%N₂ com 20%H₂ (b) e 60%N₂ com 40%H₂ (c).



Fonte: Autor.

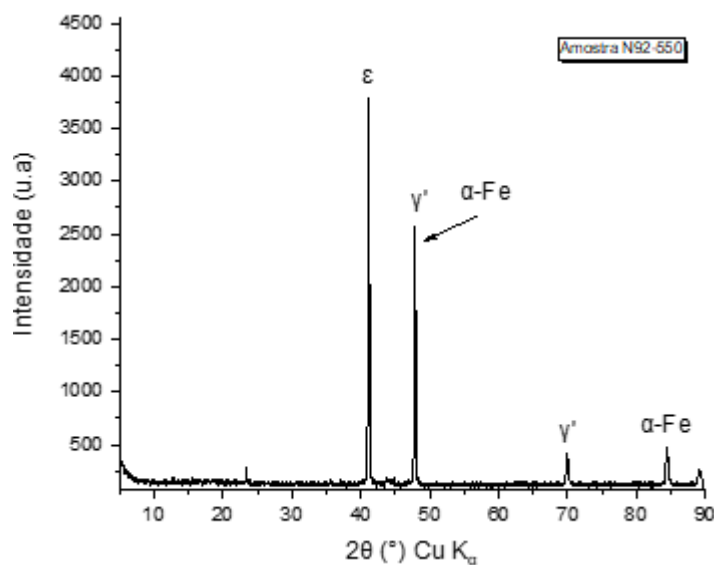
Observa-se que em todas as imagens da figura 69 encontra-se duas camadas de composto formadas, uma branca próxima a superfície e uma escura logo abaixo da mesma. No geral, as amostras produzidas para as condições apresentadas obtiveram espessuras muito próximas umas das outras, pois, apesar de variar as

misturas gasosas, o parâmetro que se manteve fixo foi a temperatura de tratamento em 550°C, vindo a reforçar novamente que a temperatura tem um papel de vital importância para a formação de espessuras maiores através da difusão do nitrogênio pelo material base.

Estudos de NAGAMATSU (2013) sugerem que temperaturas acima de 500°C favorece a formação dessa camada escura sob a branca, pois a mesma pode ser considerada como uma decomposição da camada branca pela difusão do nitrogênio para o interior do aço 1020.

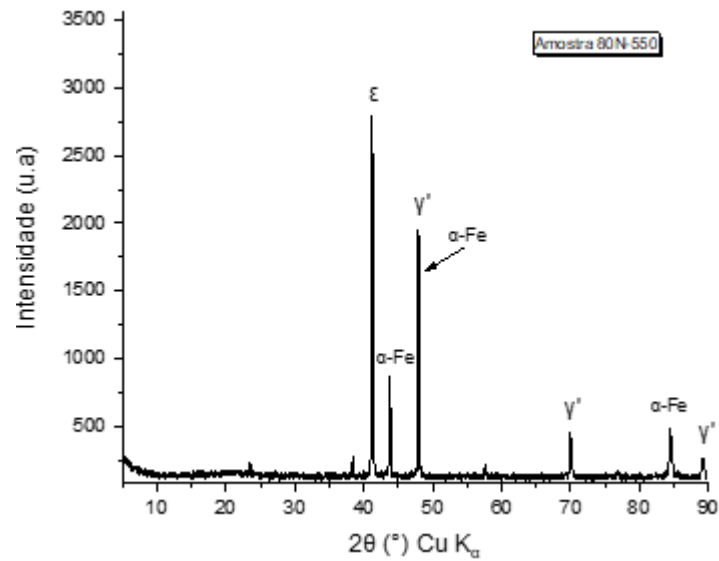
Os difratogramas apresentados nas figuras 70, 71 e 72 mostram que o composto branco caracteriza a fase ϵ (Fe_{2-3}N) e o escuro refere-se a fase γ' (Fe_4N). Estudos de KORWIN (1989) mostram que uma atmosfera de tratamento com uma alta concentração de nitrogênio favorece a formação da fase ϵ (Fe_{2-3}N), fato também comprovado neste trabalho. Observa-se que os perfis dos picos são bem semelhantes, diferenciando apenas nas intensidades de uma amostra para a outra, sugerindo que essa intensidade esteja correlacionada às espessuras das fases encontradas.

Figura 70. Difratograma da amostra 92N-550.



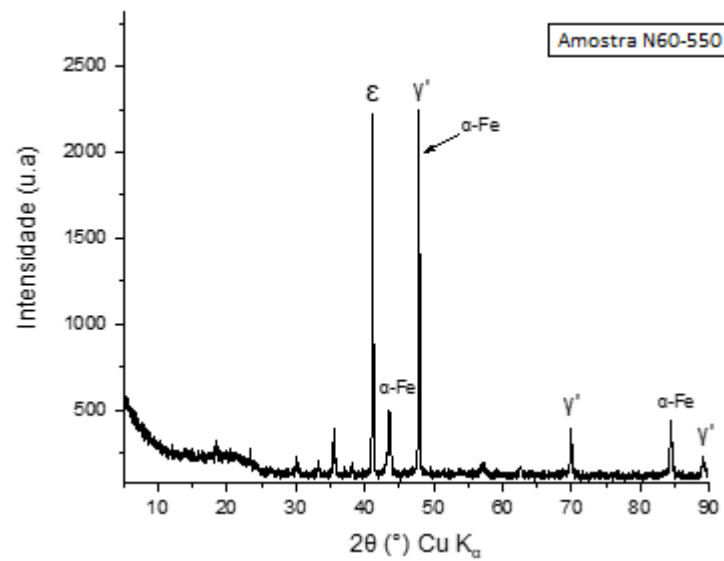
Fonte: Autor.

Figura 71. Difratoograma da amostra 80N-550.



Fonte: Autor.

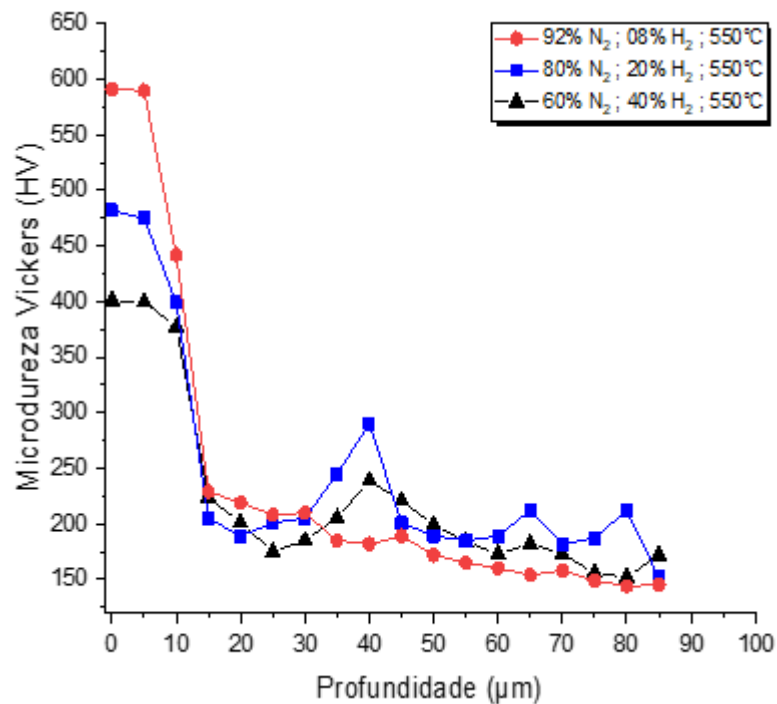
Figura 72. Difratoograma da amostra 60N-550.



Fonte: Autor.

Para as amostras ricas em nitrogênio apresentadas neste capítulo, o perfil de dureza foi determinado a fim de se comparar a influência do nitrogênio na microdureza das amostras. A figura 73 apresenta o perfil de dureza encontrado para as amostras 80N-550, 92N-550 e 60N-550.

Figura 73. Perfil de dureza para as amostras nitretadas com 92%N₂-8%H₂; 80%N₂-20%H₂ e 60%N₂-40%H₂ nitretadas a 550°C.



Fonte: Autor.

Observa-se que, apesar das espessuras semelhantes das camadas, confirmada pela metalografia, a dureza encontrada na superfície das amostras analisadas mostrou-se diferente. Para a amostra 60N-550 o valor máximo de dureza medido foi de 401 HV. A amostra 80N-550 obteve um valor máximo de dureza de 477 HV e a amostra nitretada com a máxima concentração de nitrogênio, 92N-550, obteve um máximo valor de dureza encontrado dentre todos, 585 HV, lembrando que o hidrogênio pode atuar como redutor das fases de nitreto (TATAROVA, 2002). Em suma a fase ϵ (Fe_{2-3}N) apresentou maiores durezas quando comparada a fase γ' (Fe_4N), corroborando com estudos de RAM, (2019).

Os valores de dureza demonstrados na figura 73 também seguiram os mesmos padrões mencionados na figura 68, ou seja, foram diminuindo à medida que se analisou maiores profundidades da camada. Na figura 73, observa-se que as espessuras até aproximadamente 10 μm são referentes a camada branca, conforme demonstrado no MEV, após essa profundidade a dureza vai diminuindo até 40 μm ,

correlacionado com a camada escura encontrada, a partir de 40 μm a dureza vai decrescendo até chegar em valores de 160 HV.

O quadro 4 mostra os valores de rugosidade encontrados para todas as amostras nitretadas.

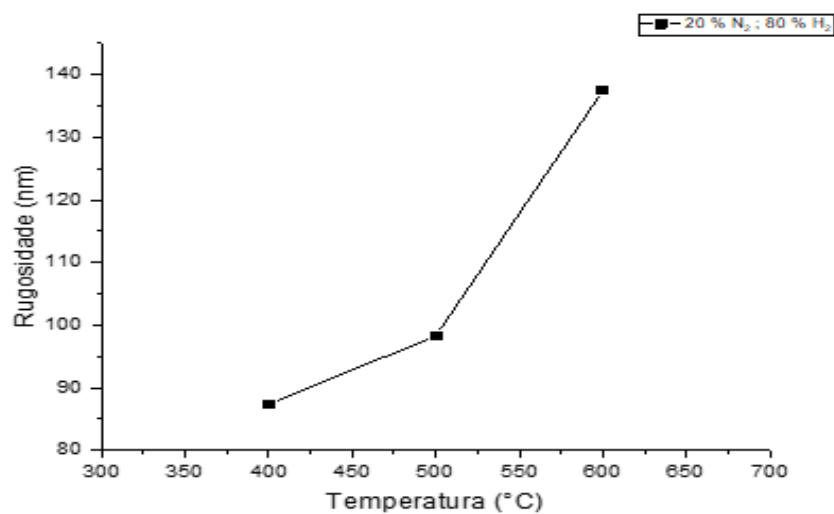
Quadro 4. Resultados de rugosidade média encontrada.

AMOSTRA	Ra MÉDIA (nm)	DESVIO PADRÃO
80%N ₂ ; 20%H ₂ - 550°C	141,1	3,0735
92%N ₂ ; 08%H ₂ - 550°C	156,6	7,1053
60%N ₂ ; 40%H ₂ - 550°C	124,4	5,6662
20%N ₂ ; 80%H ₂ - 500°C	98,3	5,2274
20%N ₂ ; 80%H ₂ - 400°C	87,4	4,0108
20%N ₂ ; 80%H ₂ - 600°C	137,5	2,9743

Fonte: Autor.

O gráfico da figura 74 mostra o aumento da rugosidade conforme aumenta-se a temperatura de tratamento. Trabalhos de PINEDO (2002) mostram que, para altas temperaturas, ocorrem deteriorações na qualidade superficial da amostra.

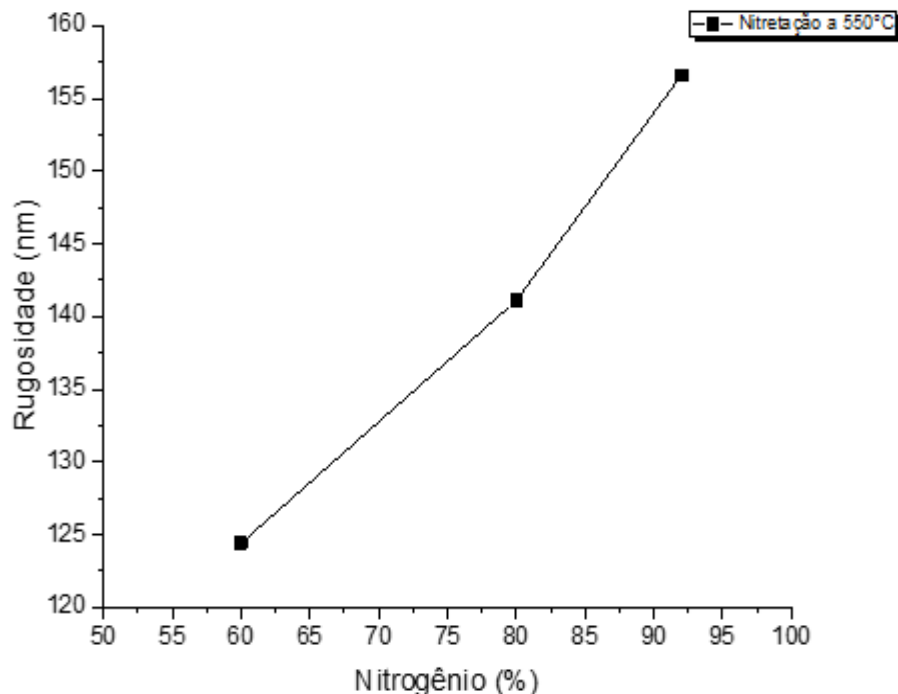
Figura 74. Dependência da rugosidade em relação a temperatura para uma concentração de gás de 20%N₂;80%H₂.



Fonte: Autor.

Estudos de (ROCHA, 2000) mostram que o acréscimo de nitrogênio na atmosfera nitretada conduz a um aumento da rugosidade de forma bastante proporcional, o que também é verificado neste trabalho conforme observado na figura 75. Esse aumento é devido às modificações microestruturais na superfície nitretada, em que a formação de camada de composto e a precipitação de nitreto em contornos de grão são fatores importantes para a determinação da rugosidade final (PINEDO, 2002).

Figura 75. Influência da concentração de nitrogênio na rugosidade final.

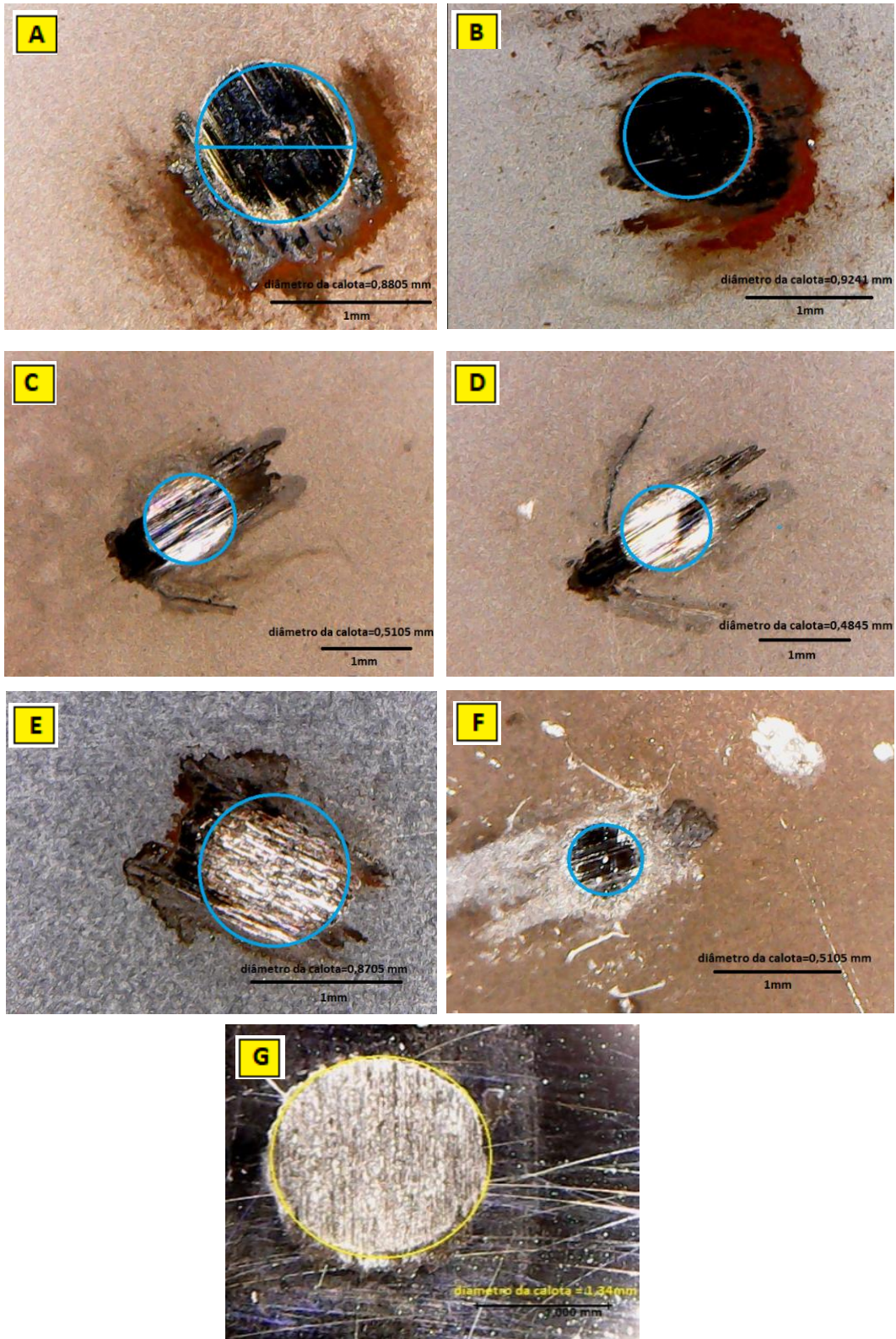


Fonte: Autor.

4.3 Resultados do ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa

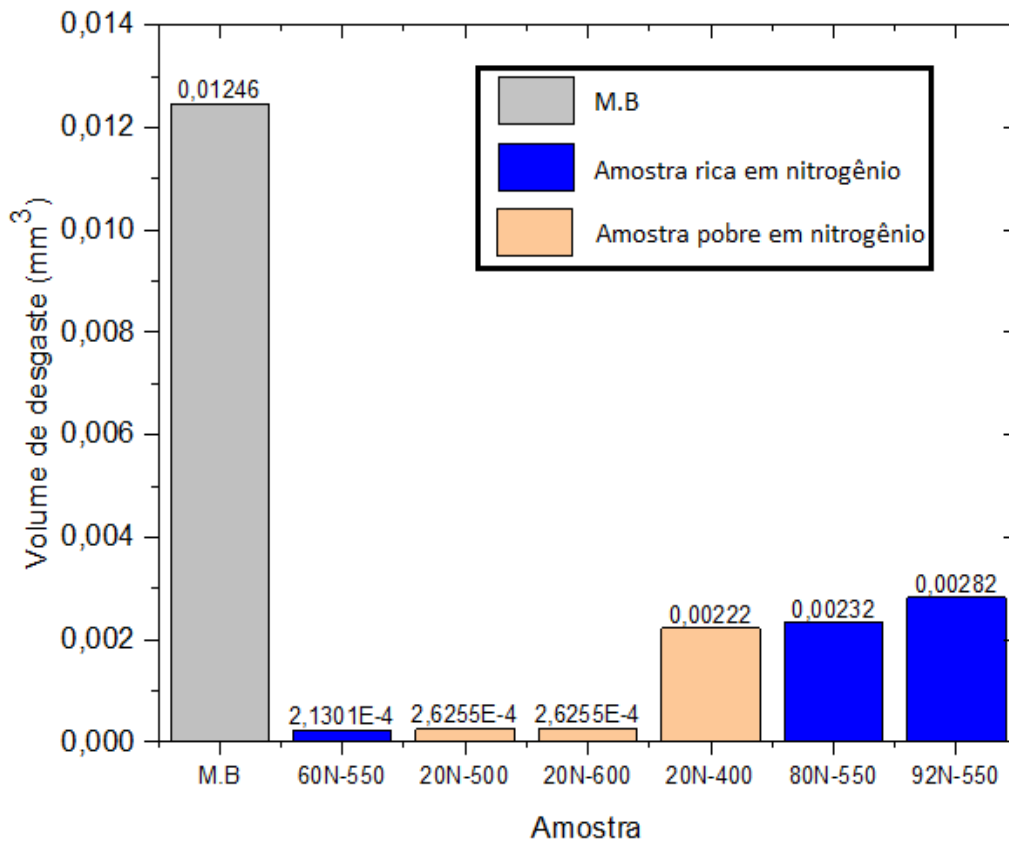
O microdesgaste abrasivo por esfera fixa foi realizado para se ter como parâmetros o volume de desgaste sofrido pela amostra, que determina a resistência ao desgaste dos materiais com e sem tratamento de superfície. As figuras 76 e 77 apresentam as calotas geradas sobre a superfície tratada e o volume do desgaste sofrido, respectivamente, para as amostras nitretadas e material base.

Figura 76. Calotas das amostras (a) 80N-550, (b) 92N-550, (c) 20N-500, (d) 60N-550, (e) 20N-400, (f) 20N-600 e (g) material base.



Fonte: Autor.

Figura 77. Volume de desgaste (esfera rígida) para amostras nitretadas.



Fonte: Autor.

Observa-se que todas as amostras tratadas apresentaram menor volume de desgaste que o material base, evidenciando a efetividade do tratamento realizado. Dividindo os grupos em amostras pobres em nitrogênio (rosa) e ricas em nitrogênio (azul), observa-se que o primeiro grupo apresentou, de modo geral, uma resistência ao desgaste maior que o segundo grupo. Analisando ainda as amostras pobres em nitrogênio, observa-se que as amostras 20N-500 e 20N-600 tiveram uma perda de material idêntica, ou seja, apresentaram a mesma resistência ao desgaste. A amostra 20N-400 apresentou uma maior perda de material dentro o grupo produzido com atmosfera pobre em nitrogênio. Isso é devido a camada “craquelada” de nitreto que se formou devido à baixa difusividade do nitrogênio a 400°C, não possuindo assim uma camada de fase Fe₄N homogênea. O fato das amostras 20N-500 e 20N-600 mostrarem uma perda menor de material é devido ao nitrogênio ter sido capaz de uma distribuição mais homogênea ao longo da profundidade de difusão, o que também permitiu um comportamento mais homogêneo do desgaste. Além disso a literatura

apresenta que camadas de compostos que apresentam apenas uma fase, produzem propriedades superiores às aquelas de dupla fase, pois não possuem diferenças dos coeficientes de expansão térmica (TAHERKHANI, 2019).

O grupo de amostras produzido com uma atmosfera rica em nitrogênio apresentou um desgaste maior. Esse grupo, como avaliado anteriormente, mostrou uma dureza elevada. É natural assumir que, quanto mais duro o material, mais resistente ao desgaste ele será. Entretanto, o aumento da espessura da camada branca formadora de fases faz com que os nitretos não suportem ao desgaste abrasivo por apresentarem uma alta dureza, tornando esta fase quebradiça como vidro, além disso, a formação de poros na superfície da camada nitretada também a torna frágil e menos densa, aumentando assim o volume de desgaste (FIGUEROA, 2007).

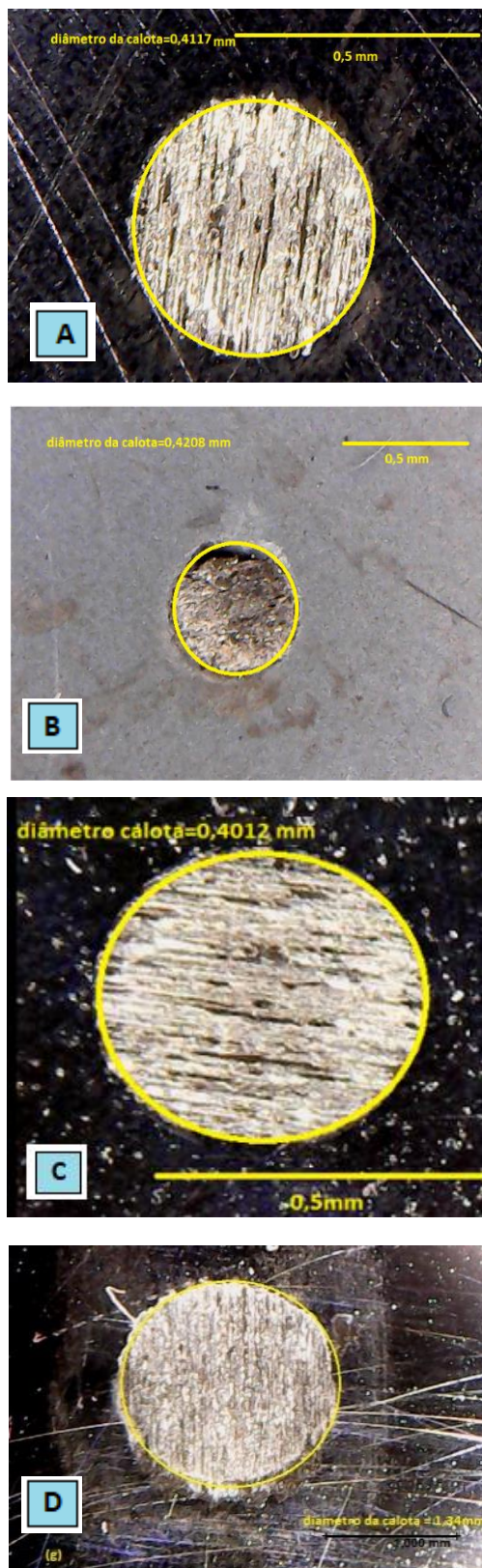
Analisando as micrografias, bem como o raio-X das amostras ricas em nitrogênio, observa-se que, quanto maior a taxa de nitrogênio, maior a espessura da camada branca. KARAMIS (1993) observou que a perda de massa total aumenta com o aumento da espessura da camada branca, uma vez que a camada branca muito grossa apresenta uma estrutura porosa e frágil.

Por fim, as amostras produzidas com uma atmosfera rica em nitrogênio apresentaram as fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, possuindo assim diferença entre os coeficientes de expansão térmica e diferentes módulos de elasticidade como mencionado anteriormente. Embora a fase γ' possua propriedades de dureza inferiores à fase ϵ , esta é mais dúctil, sendo, portanto, o tipo de camada nitretada mais apropriada em aplicações onde se requer resistência ao impacto e à fadiga, juntamente com uma boa resistência ao desgaste (LEYVA, 2011).

Observa-se que a amostra 60N-550 apresentou o menor volume de desgaste entre todas, sugerindo que uma combinação média das proporções de nitrogênio e hidrogênio numa atmosfera acima de 500°C possa fazer com que fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N tenham um comportamento melhor em suas interações.

Assim como nas amostras nitretadas, as recobertas com filme a-C:H também foram submetidas às mesmas condições de ensaio de desgaste por esfera fixa, a figura 78 apresenta as impressões da calota.

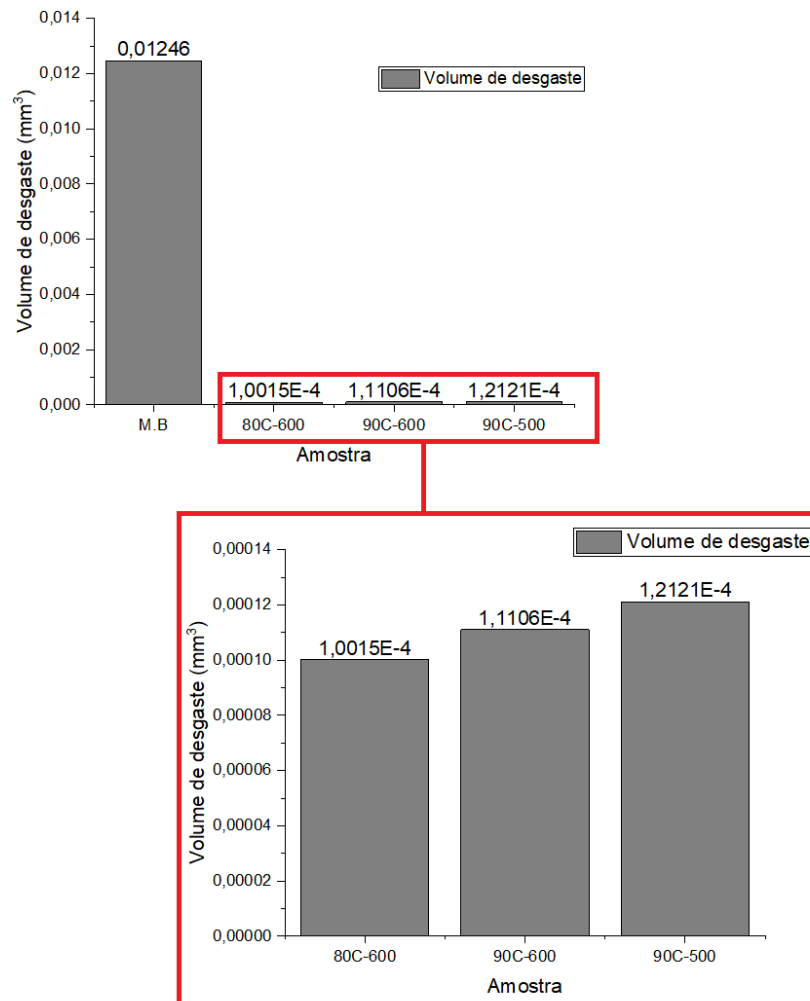
Figura 78. Calotas das amostras (a) 90C-600, (b) 90C-500, (c) 80C-600 e (d) material base.



Fonte: Autor.

Observa-se um grande aumento da resistência ao desgaste da amostra tratada em relação ao material base, independentemente do parâmetro de tratamento da deposição do filme a-C:H, este tratamento proporcionou a amostra uma menor perda do volume de desgaste, conforme apresenta a figura 79.

Figura 79. Volume de desgaste (esfera rígida) para amostras com a-C:H.



Fonte: Autor.

Mesmo mantendo as mesmas condições de proporção dos gases, as amostras 90C-600 e 90C-500 obtiveram desgastes diferentes, sendo a 90C-600 mais resistente, o que leva à conclusão que uma maior tensão de deposição do filme a-C:H tende a apresentar melhores propriedades de resistência aos esforços envolvendo atrito. Entretanto, quando se mantém a mesma tensão de deposição e varia-se a condição

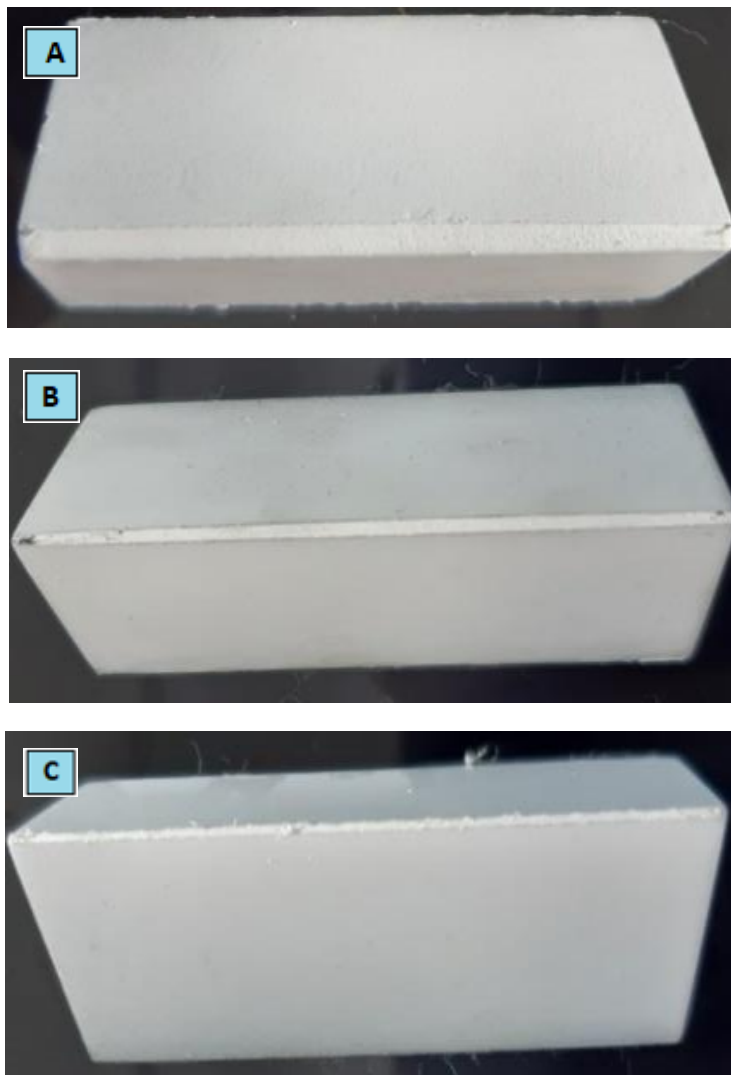
dos gases para menor quantidade de metano (CH_4), a resistência ao desgaste também tende a ser melhorada, como sugere a amostra 80C-600, o qual obteve a menor perda de material. Um dos fatores que corrobora para um aumento na resistência ao desgaste é uma baixa rugosidade, pois quando a mesma apresenta altos valores de picos ou vales, propicia ao filme uma maior perda de material (DALIBON, 2014).

4.4 Análise de perfil e volume de desgaste do corpo pela técnica óptica de *moiré*

A análise óptica de *moiré* foi utilizada como método para mensurar de forma qualitativa e quantitativa o desgaste sofrido pelas amostras triangulares tratadas após o atrito com o alumínio AA 3104. O objetivo dessa análise é realizar uma comparação entre os tratamentos, avaliando a resistência fornecida ao material base contra o desgaste, determinando assim, a viabilidade da aplicação entre a nitretação e o filme a-C:H como uma alternativa ao aumento de vida útil de ferramentas de corte. Além disso, a técnica óptica de *moiré* visa também validar o ensaio por esfera fixa, através das análises do volume de desgaste entre as técnicas mencionadas. Assim, o ensaio realizado foi proposto através de protótipo de uma situação real, envolvendo força, ciclo de trabalho, geometria da amostra e materiais em contato.

A figura 80 mostra os diferentes perfis de desgaste na parte superior do corpos de prova triangulares aos quais se referem ao material base, de um corpo nitretado e de um corpo com deposição de filme a-C:H. Na mesma figura é possível analisar que após 11.000 ciclos de ensaio, aplicando-se uma força normal distribuída igualmente entre a extensão do corpo, o material base obteve aparentemente um maior desgaste em relação as amostras tratadas, o que permite em uma primeira análise visual concluir que tanto o tratamento de superfície com deposição de filme a-C:H quando a nitretação iônica forneceram resistência ao material quando submetido ao desgaste fundamentado pela liga de alumínio AA 3104.

Figura 80. Perfil dos corpos de prova submetidos ao desgaste fundamentado (a) material base (b) material nitretado (c) material com filme a-C:H.



Fonte: Autor.

A análise qualitativa torna-se de fundamental importância para determinar, a princípio, a resistência ao desgaste dos materiais estudados. A figura 81 apresenta as características dos perfis laterais gerados pelo *software* ImageJ, após tratamento das imagens utilizando a análise óptica de *moiré*.

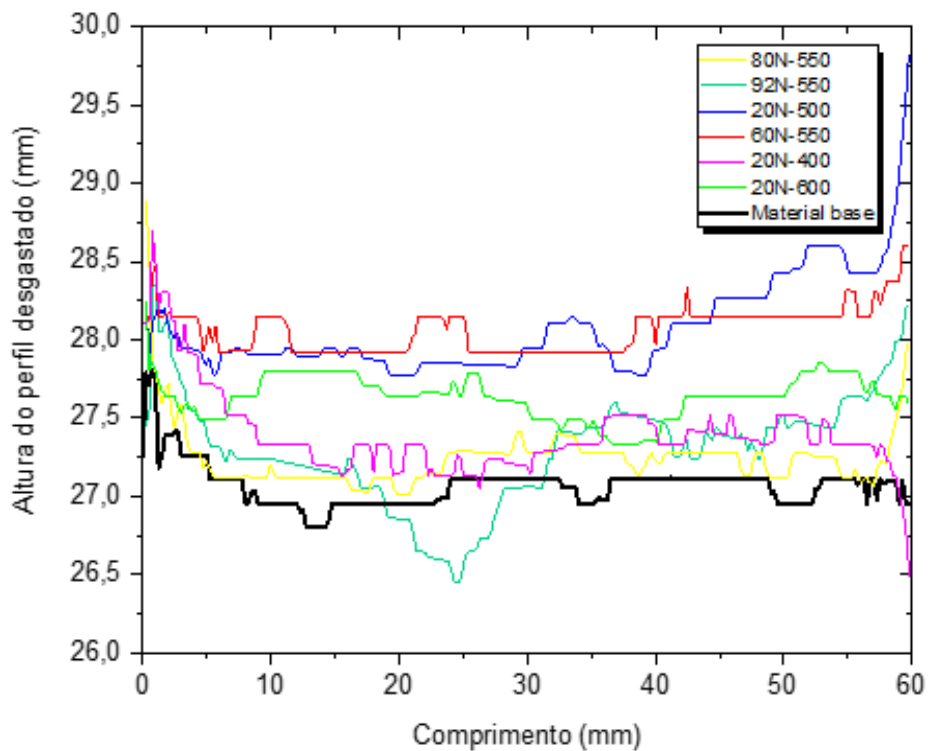
Figura 81. Características dos perfis de desgaste gerados pelo software ImageJ.



Fonte: Autor.

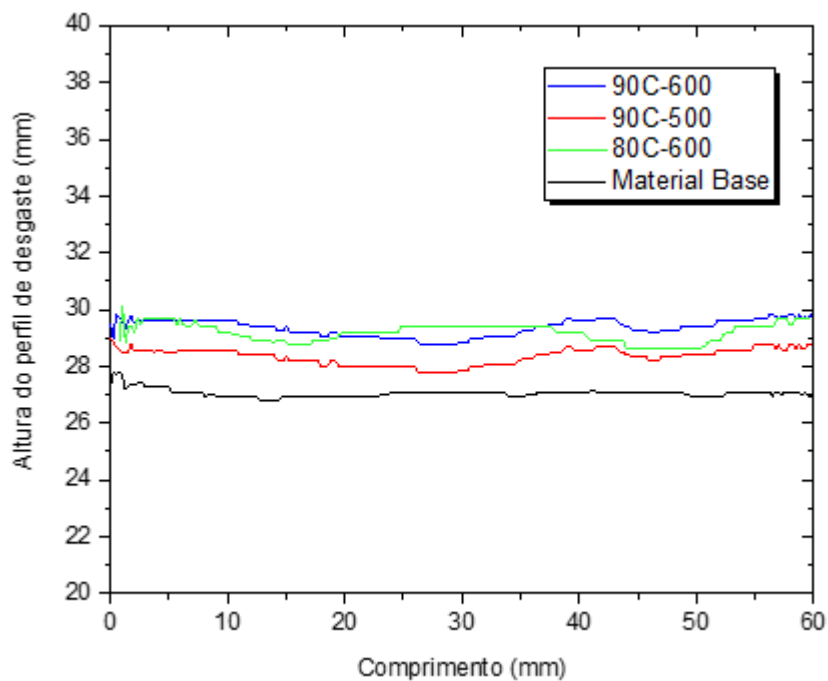
Após medir a altura da extremidade de todas as amostras, dividiu-se a mesma pela altura encontrada em valores pixelares pelo *software* ImageJ, conforme apresentada na equação (29). Por fim, multiplicou-se os valores encontrados de $R_{x,y}$ por cada ponto de altura apresentado pelo *software*. Com isso, foi possível plotar os perfis de maneira gráfica, para efeitos comparativos, conforme mostra as imagens 82 (material nitretado) e 83 (material com deposição de filme de a-C:H).

Figura 82. Comparação entre os perfis de desgastes nitretados e o perfil de desgaste do material base.



Fonte: Autor.

Figura 83. Comparação entre os perfis de desgaste dos filmes a-C:H e o perfil de desgaste do material base.

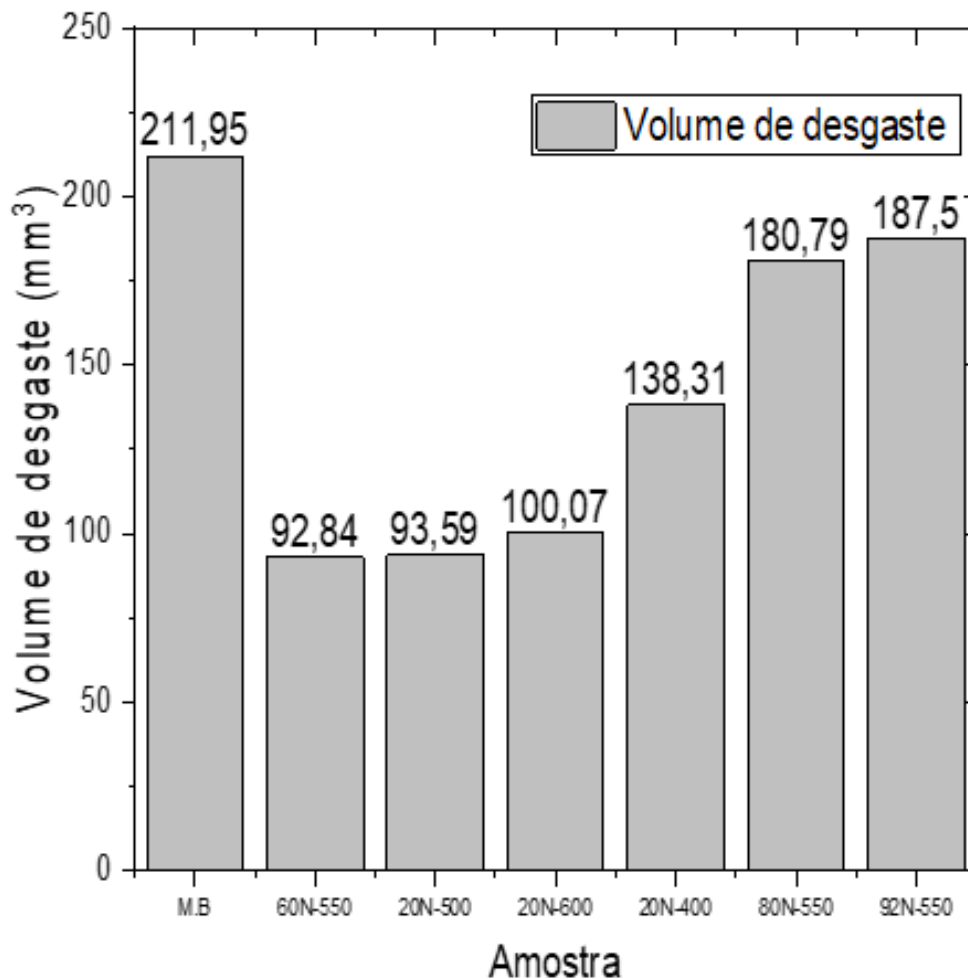


Fonte: Autor.

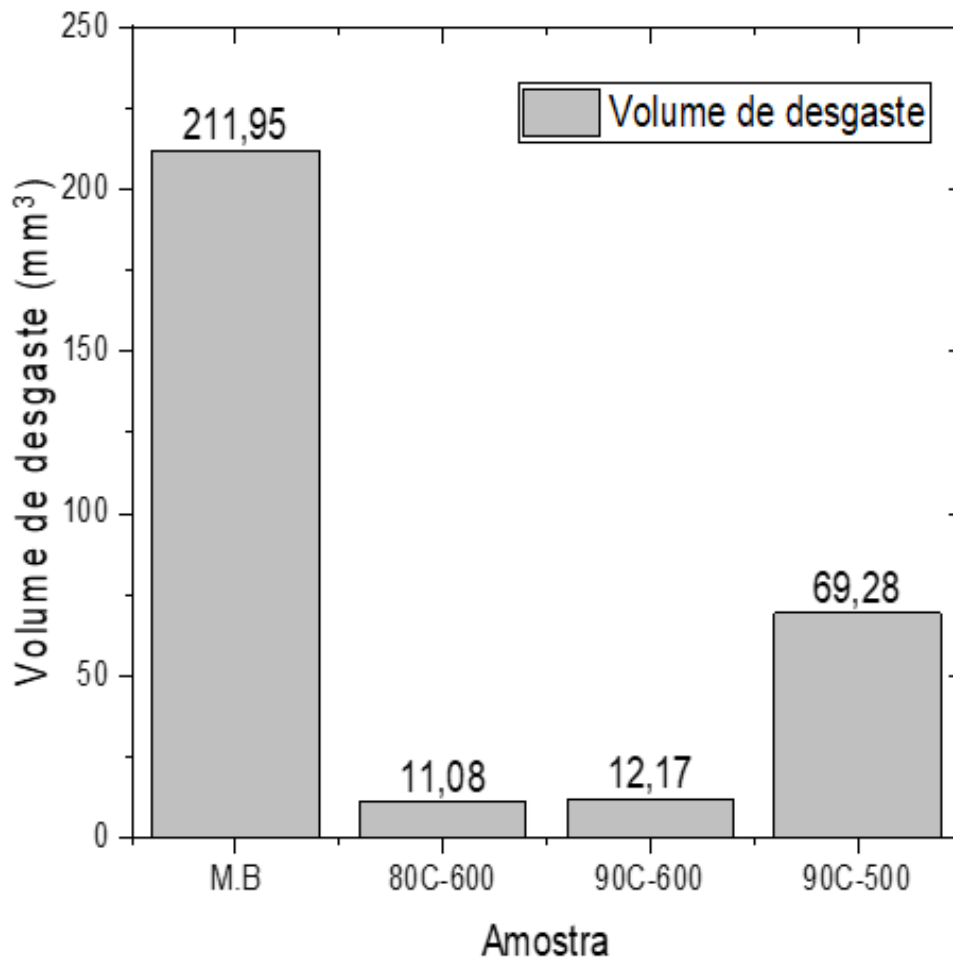
Como mencionado anteriormente, a altura do corpo de prova é de 30 mm. Observa-se nas figuras 82 e 83 que o material base apresentou a menor altura de desgaste em ambos os tratamentos. A análise qualitativa permite concluir que tanto o tratamento de nitretação quanto o filme a-C:H forneceram uma maior resistência ao desgaste em alumínio AA 3104.

A análise quantitativa é de fundamental importância para garantir um resultado mais adequado e confiável que a qualitativa. Aplicando-se as equações de 30 à 34 em ponto a ponto na altura no corpo de provas após o desgaste, determinou-se o volume desgastado das amostras nitretadas e das amostras com deposição do filme a-C:H, como demonstrado nas imagens 84 e 85, respectivamente.

Figura 84. Volume de desgaste das amostras triangulares (*moiré*) para a nitretação.



Fonte: Autor.

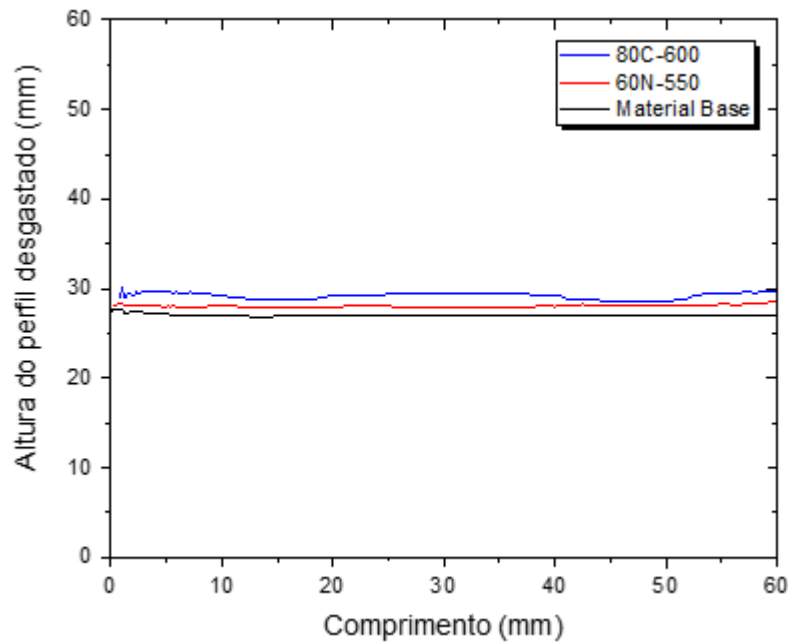
Figura 85. Volume de desgaste das amostras triangulares (*moiré*) para o filme a:C-H.

Fonte: Autor.

A análise dos resultados do volume de desgaste pela técnica óptica de *moiré* apresentados nas figuras 84 e 85 permite concluir que tanto os tratamentos de nitretação quanto a deposição de filme a:C:H promovem ao aço 1020 excelente resistência ao desgaste e ao atrito do alumínio AA 3104.

Para efeito comparativo entre as duas técnicas de beneficiamento superficial, as melhores condições de cada tratamento encontradas tanto para a nitretação quanto para o filme foram comparadas ao material base sem tratamento, trata-se das amostras 60N-550 (nitretação) e 80C-600 (filme a:C:H), conforme apresenta a figura 86. Nota-se que o perfil de desgaste da amostra 80C-600 apresentou uma altura maior em relação a amostra 60N-550 e conseqüentemente ao material base, confirmando assim melhores propriedades de resistência ao desgaste.

Figura 86. Comparação dos perfis das amostras 80C-600, 60N-500 e material base.



Fonte: Autor.

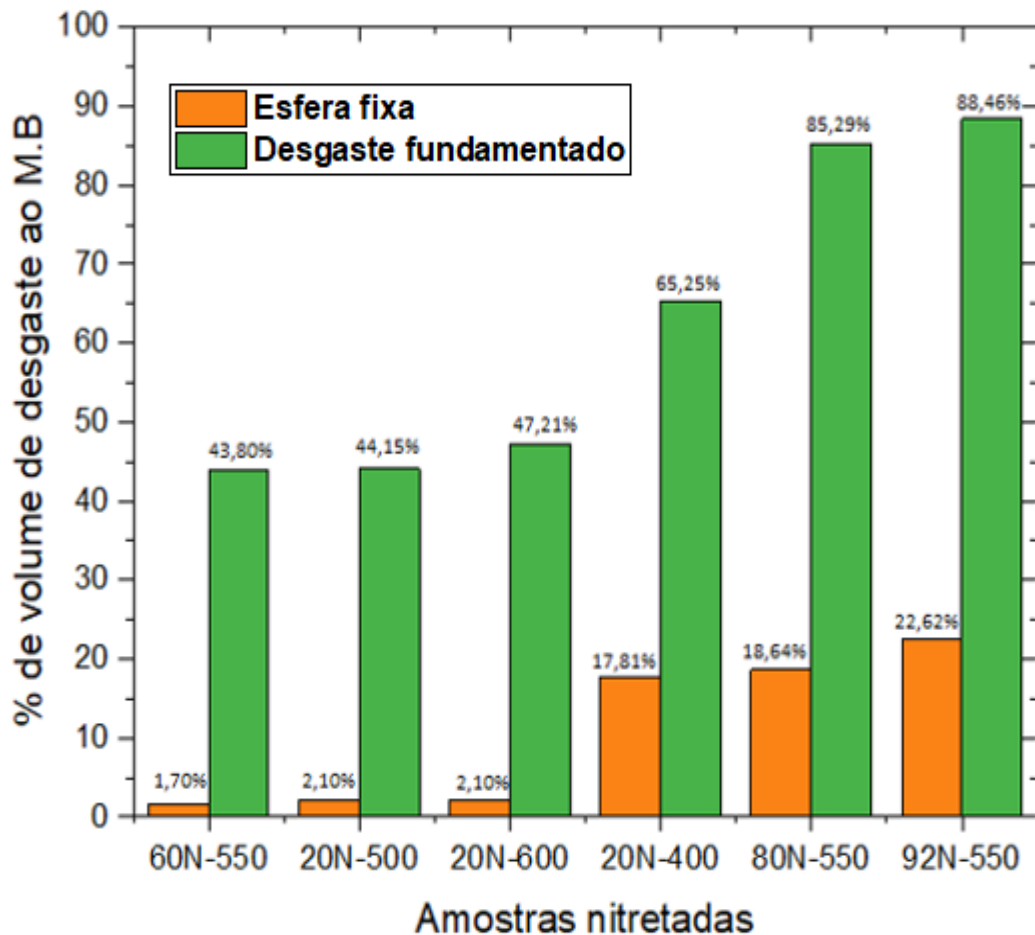
Os resultados referentes aos volumes de desgaste obtido tanto no ensaio de esfera fixa, utilizando as amostras planas, quanto no desgaste fundamentado das amostras triangulares, analisadas através de *moiré* por *phase-shifting*, mostram semelhanças quando se compara os dois tipos de análises. Isso fica evidenciado na figura 87 e 88, as quais apresentam as porcentagens do volume de desgaste em relação ao material base das amostras tratadas e submetidas aos dois tipos de ensaio, esfera fixa e desgaste fundamentado pelo dispositivo. As taxas percentuais dos volumes de desgaste contido nas figuras foram obtidas através da equação (39).

$$Tx_{(taxa\ percentual)} [\%] = \frac{Va_{(volume\ de\ desgaste\ da\ amostra\ tratada)}}{Vm_{(volume\ de\ desgaste\ do\ material\ base)}} [mm^3] \quad (39)$$

Tanto a amostra 60N-550 nitretada quanto a amostra 80C-600 com filme a-C:H foram as que apresentaram um menor volume de desgaste em seus respectivos tratamentos como analisado anteriormente. Ao comparar as demais amostras observa-se que para ambos os ensaios de desgaste, o volume obedece uma mesma sequência de crescimento, o que contribui para a validação e confiabilidade dos

ensaios de desgaste e os resultados por eles apresentados. Isso evidencia que as técnicas de deposição sobre as amostras, quando submetidas as mesmas configurações e forças de atrito em diferentes tipos de ensaios, tendem a apresentar um desgaste volumétrico proporcional entre eles. A figura 87 apresenta para os dois tipos de ensaio (esfera fixa e desgaste fundamentado) um crescimento do volume de desgaste das amostras nitretadas obedecendo a sequência 60N-550 < 20N-500 < 20N-600 < 20N-400 < 80N-550 < 92N-550.

Figura 87. Comparação da porcentagem de volume de desgaste das amostras nitretadas ao material base para os tipos de ensaios.

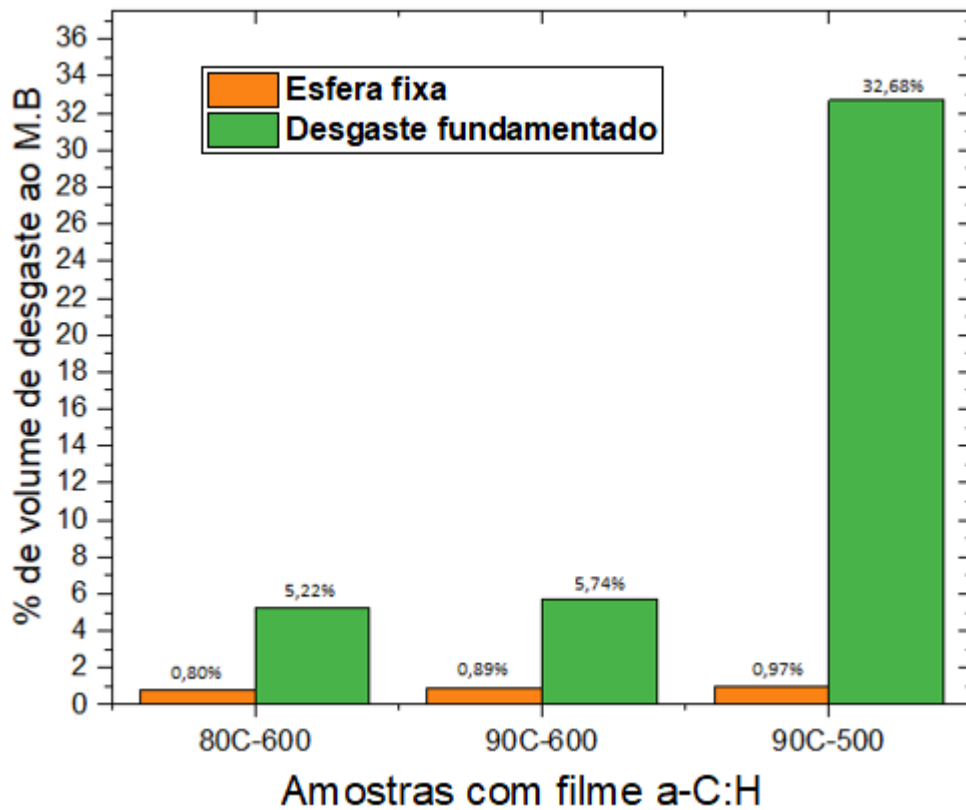


Fonte: Autor.

Assim como na nitretação as amostras submetidas a deposição de filme a-C:H também apresentaram um desgaste volumétrico proporcional quando comparado aos

dois ensaios de desgastes (esfera fixa e desgaste fundamentado) obedecendo uma ordem de crescimento 80C-600 < 90C-600 < 90C-500.

Figura 88. Comparação da porcentagem de volume de desgaste das amostras com filme a-C:H ao material base para os tipos de ensaios.



Fonte: Autor.

A comparação entre os percentuais do volume de desgaste entre os ensaios torna-se importante para a confiabilidade das técnicas, assim, de modo rápido e eficaz é possível determinar quais as melhores condições dos parâmetros de deposição foram obtidas.

Observa-se que o comportamento da resistência ao desgaste obtido no ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa foi semelhante ao obtido no ensaio de desgaste fundamentado. Isto evidencia que o ensaio de microdesgaste abrasivo pode mostrar a tendência de resistência ao desgaste de materiais aplicados na prática, enquanto a técnica de *moiré*, utilizada para avaliar a resistência ao desgaste de

materiais utilizando ensaios desenvolvidos para reproduzir situações reais é eficaz no estudo do comportamento de materiais que sofrem desgaste em serviço.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizados estudos sobre a resistência ao desgaste que as deposições dos filmes de a-C:H e a nitretação iônica são capazes de proporcionar ao aço 1020 quando submetido ao ensaio de esfera fixa através das amostras planas e ao ensaio fundamentado das amostras triangulares, quando são submetidas ao atrito com a liga de alumínio AA 3104.

Foi observado que os filmes a-C:H produzidos neste trabalho possuem características gráficas, obtendo resultados muito parecidos entre si. Mantendo-se as mesmas proporções dos gases durante a deposição e alterando o self-bias foi possível avaliar a rugosidade final das amostras, onde o corpo de provas submetido a uma tensão maior, apresentou menor rugosidade e conseqüentemente uma maior resistência ao desgaste pelo ensaio de esfera fixa. Entretanto, o estudo também sugere que mantendo a mesma tensão e diminuindo a proporção de CH₄ a rugosidade também foi diminuída.

No tratamento de nitretação iônica observou-se que altas concentrações de nitrogênio são capazes de produzir a fase ϵ -Fe₂₋₃N, sendo essa mais dura que a fase γ' -Fe₄N, produzida por baixas concentrações do mesmo. Apesar de apresentar uma dureza menor, a fase γ' -Fe₄N proporcionou ao aço 1020 uma melhor resistência ao desgaste por ser dúctil. Além disso, a não existência de duas fases nas amostras produzidas com baixo teor de nitrogênio também propicia ao material uma resistência ao desgaste mais elevada, já que não possuem coeficientes de expansão térmica entre fases.

Todas as condições tratadas foram eficazes para melhorar o comportamento de desgaste do material estudado, quando comparados ao material não tratado. Isso fica evidenciado tanto para o ensaio de microdesgaste por esfera fixa quanto pelo ensaio de desgaste fundamentado, analisado posteriormente pela técnica óptica de *moiré* por *phase-shifting*.

Dentre os dois tipos de tratamento, as amostras com filme a-C:H apresentaram uma melhor resistência ao desgaste, garantindo volume de desgaste 88% menor quando comparado a nitretação iônica, durante o atrito com o alumínio AA 3104. Quando comparado ao desgaste da amostra sem tratamento, o filme obteve

95% a menos em volume de desgaste. Apesar da nitretação iônica não obter resultados superiores aos filmes de a-C:H neste trabalho, ela também pode ser empregada para o beneficiamento superficial das facas de aço 1020, uma vez que a técnica apresentou perdas volumétricas menores as amostras sem tratamento após o atrito com o alumínio AA 3104.

Em suma, os resultados sugerem que a aplicação das duas técnicas é eficaz para o melhoramento da resistência de punções ou facas confeccionadas com aço 1020 para o corte da liga de alumínio AA 3104, comumente encontrada em indústrias de embalagens de alimentos e bebidas, por exemplo, podendo ampliar assim, a vida útil desses equipamentos.

6 BIBLIOGRAFIA

ABAL Fundamentos do Alumínio e suas Aplicações. São Paulo, Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), 2004.

AFFONSO, E. A.; DAL FABRO, I. M.; DEMARZO, M. A. Application of a moiré technique in studying wooden structural connections. *Revista Ciência e Tecnologia*, Campinas, n. 12, p. 61-65, jun. 2005.

ALMEIDA, L. S.; SOUZA, A. R. M.; COSTA, L. H.; RANGEL, E. C.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6 Al4 V substrate. *Materials Research Express*, v. 7, n. 6, 2020.

AGOSTINHO, O. L. Tolerâncias. In: RODRIGUES, A.C.S.; LIRANI, J. Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 2004. p. 192-220.

AHMED, N. A. Ion plating technology: developments and applications. New York: Ed. John Wiley and Son, 1987. p. 129-281.

AHMED, S. F.; MITRA, M. K.; CHATTOPADHYAY, K. K. Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 12, p. 5.480-5.484, 2007.

AISEMBERG, S.; CHABOT. R. Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamond-like carbon. *Journal Applied Physics*, v. 42, p. 2.953, mar. 1971.

ALVES Jr, CLODOMIRO. Nitretação a Plasma: fundamentos e aplicações. Natal: Ed. EDUFRN, 2001.

ARAÚJO, M. A. Deposição e caracterização de revestimentos de diamond-like carbon (DLC) sobre substrato de titânio. 2017. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais). Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of applied physics*, v. 24, p. 981-988, 1953.

BALDWIN, M. J.; HAYDON, S. C.; FEWELL, M. P. Metastable states and nitriding plasmas. *Surface and Coatings Technology*, v. 1, p. 97-101, 1997.

BALLUTAUD, D. sp³/sp² character of the carbon and hydrogen configuration in micro and nanocrystalline diamond. *Diamond And Related Materials*, v. 17, p. 451-456, 2008.

BAPTISTA, D. L. Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C/sub 60/, [alfa]-C e [alfa]-C:H. 2003. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BARRALLIER, L. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, cap 10. Classical nitriding of heat treatable steel: Ed. Elsevier, p. 769-792, 2015.

BHUSHAN, B.; GUPTA, B.K. *Handbook of tribology - materials, coatings and surface treatments*. New York: Ed. McGraw-Hill, 1991.

BLANCO, G. C. Aplicação de DLC em facas circulares de corte industrial. 2016. 132 f. Dissertação (Mestrado). Universidade do Vale do Parnaíba, 2016.

BRINK, B.; STAÅHL, K.; ODDERSHEDE, J.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G.; SOMERS, M. A. J. On the elusive crystal structure of expanded austenite. *Scripta Materialia*, v. 113, p. 59-62, 2017.

BOCCHINI, G. F. Ion nitriding of sintered steel – present situation and perspectives: *MPR*, v. 45, n. 11, p. 772-778, 1990.

BONETTI, L. F. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 375-379, 2006.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 5.505-5.513, 2006.

BOWDEN, F. P.; TABOR, D. *Friction and lubrication of solids*. Oxford: Ed. Clarendon Press, v. 1, 1954.

BOYER, H. E. Case Hardening of steel. *ASM International-Committee on Case Hardness*, v. 1, n. 70, p. 151-283, 1987.

BUSH, A. W.; GIBSON, R. D.; THOMAS, T. R. The elastic contact of rough surfaces. *Wear*, v. 35, p. 87-111, 1975.

BRUNATTO, S. F. Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. Florianópolis, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

BUYTAERT, J. A. N.; DIRCKX, J. J. J. Moiré profilometry using liquid crystals for projection and demodulation. *Optic Express*, v. 16, n. 1, p. 179-193, jan. 2008.

C. CASIRAGHI; A. C. FERRARI; J. ROBERTSON. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, n. 8, p. 1-14, 2005.

CALLISTER, W. D.; CALLISTER, W. D. *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive etext*. New York: Wiley, 2002.

CASIRAGHI, C. Effect of hydrogen on the UV Raman intensities of diamond-like carbon. *Diamond & Related Materials*, v. 20, p. 120-122, 2011.

CZICHOS, H.; *Tribology: A systems approach to the Science and Technology of friction lubrication and wear*. New York: Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, v. 1, 1978.

DALIBON, E. L.; TRAVA-A IROLDI, V.; PEREIRA, L. A.; CABO, A.; BRÜHL, S. P. Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 255, p. 22–27, 2014.

DEDAVID, B. A. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores* – Porto Alegre: Ed. EDIPUCRS, n. 56, 2007.

DELFIN, F. A. Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, e12059, 2018.

DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; VARGAS-GUTIÉRREZ, G.; GRANDA-GUTIÉRREZ, E. E.; ZAMARRIPA-PIÑA, J. S.; PÉREZ-AGUILAR, S. I.; CANDELAS-RAMÍREZ, J.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L. Surface Properties of Fe₄N Compounds Layer on AISI 4340 Steel Modified by Pulsed Plasma Nitriding. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 29, n. 3, p.287-290, 2013.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*: Ed. Springer, 2008.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Recent Progress and Future Prospects. *J. Phys. D: Appl. Phys*, v. 39, 2006.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Physical Review B*, v. 64, e075414, 2001.

FIGUEIREDO, R. S. *Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia mossbauer*. 1991. 121 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Cararina (UFSC), 1991.

FIGUEROA, C. A. Influence of the microstructure on the mechanical properties in pulsed plasma nitriding AISI P20 steel. In: *IEEE 34th International Conference on Plasma Science (ICOPS)*, Albuquerque, NM, p. 573-573, 2007.

FRISK, K. A new assessment of the Fe-N phase diagram. *Calphad*, v. 11, n. 2, p. 127–134, 1987.

FRISK, K. A thermodynamic evolution of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems. *Calphad*, v. 15, n. 1, p. 79-106, 1991.

GANGOPADHYAY, A. Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films. *Tribology Letters*, v. 5, p. 25-39, 1998.

GAZZOLA, J.; DAL FABBRO, I. M.; ALMEIDA, C. C. Moiré Assisted Uniaxial Traction And Compression Tests On Bundle Logs Models. In: *Proceedings... Antalya: AntAgEng*, v. 1, p. 471-474, 2008.

GOBBI, V. J. Influência da Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Micro abrasivo do Aço Ferramenta AISI D2. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - A text for biologist. Materials Scientist and Geologists*: Plenum Press. New York: Ed. 2nd, 1992.

GREENE, J. M. Introduction to glow discharge plasma processes. *Metal Heat Treating*, v. 4, p. 23-24, 1994.

GREENWOOD, J. A.; TRIPP, J.H. The elastic contact of rough sphere. *Journal of Applied Mechanics*, v. 89, p. 153-159, 1967.

GREENWOOD, J. A.; WILLIANSOON, J.B.P. The contact of nominally flat surfaces. *Proceedings of the Royal Society, London*, v. 295, p. 300-319, 1966.

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

GRILL, A.; PATEL, V. Characterization of Diamond like carbon by infrared spectroscopy. *Appl. Phys.* v. 60, p. 2089, 1992.

HEDLER, P. Influência dos tratamentos superficiais de aços por ataque químico e plasma nas propriedades mecânicas e de superfície de DLC, 2015, 64 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ/ Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2015.

HIRST, W.; LANCASTER, J. K. The Influence of Speed on Metallic Wear. Proceedings of the Royal Society, London, v. 259, p. 228-241, 1960.

HISAKADO, T. Effects of surfaces roughness on contact between solid surfaces. Wear, v. 28, p. 217-234, 1974.

HONG, Y.; WU, C. L.; CHEN, J. H. Precipitation of γ' nitrides in N-saturated ferrite at high temperature and its effect on nitriding. Journal of Alloys and Compounds, 2019.

JANSEN, F.; HOFFMAN, D. M. Handbook of Vacuum Science and Technology. ed. Academic Press, cap. 5.5 – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, p. 711-730, 1998.

KAMARIS, B. Wear properties of steels plasma nitrided at high temperatures. Materials Science and Engineering, n. 168, p. 49-53, 1993.

KASSAVETIS, S. N. Near-surface mechanical properties and surface morphology of hydrogenated amorphous carbon thin films. Surface and Coating Technology, p. 6.400-6.404, 2006.

KEHL, A; SIEBEL, E. In: WELSH, N. C. The Dry of Metals: The General Pattern of Behaviour. Proceedings of the Royal Society, London, v. 237, p. 31-46, 1965.

KENNETH, H.; MATTHEWS, A. Tribological Properties of Metallic and Ceramic Coatings. In: STOLARSKI, T.A. Great Britain: Modern Tribology Handbook, Butterworth-Heinemann, 2000.

KORWIN, M. J. Controlled Gas Nitriding: Old Process Has a New Potential. Heat Treating, p. 32-38, 1989.

KRAGELSKII, I. V. Friction and Wear. London: Ed. Butterworths, 1965.

KRUSHOV, M. M.; BABICHEV, M. M. V. A New Model for two-body Abrasive Wear Based on the localization of Plastic Deformation. Wear, v. 117, p. 1-36, 1987.

KURNEY, A. S .W.; MOHAN, R. M.; MALLYA, R. M. Nitriding of steel - an overview. Metals Park: ASM, p. 127-133, 1986.

LEE, K. R. Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. Thin Solid Films, v. 377, n. 378, p. 261-268, 2000.

LEYVA, C. A.; GODOY, C.; BOZZI, A. C.; AVELAR-BATISTA WILSON, J. C. Ultra-low carbon (ULC) steel modified by triode plasma nitriding and PVD coating: Effects on micro-abrasive wear behavior. Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 7, p. 1.796-1.808, 2011.

LINO, A. C. L. Aplicação de moiré de projeção com deslocamento de fase na construção de modelos digitais topográficos de órgãos vegetais. 2008, 92 f. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola – Faculdade de Engenharia Agrícola: Universidade Estadual de Campinas, 2008.

LINO, A. C. L. Técnica óptica de moiré visando à aplicação no estudo de superfícies irregulares. 2002, 100 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

LOBO, A. O; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F. Caracterização de Materiais carbonosos por espectroscopia Raman. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2 , p. 99-101, 2005.

MASSI, M. Deposição e corrosão de filmes de carbono tipo diamante através de técnicas assistidas por plasma. 1999, 127 f. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

McCOOL, J. I. Predicting microfracture in ceramics via a microcontact model. Journal of tribology, v. 108, p. 380-386, 1986.

MITCHELL, L. A.; OSGOOD C. A Theory of Friction and Wear based on a New Characterization of Asperity Interaction. *Wear*, v. 10, p. 203-222, 1976.

MORSHED, M. M.; MCNAMARA, B. P.; CAMERON, D. C.; HASHMI, M.S.J. Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 163, p. 541-545, 2003.

MULHEARN, T. O.; SAMUELS, L. E. The Abrasion of Metals: A Model of the Process. *Wear*, v. 5, p. 478-498, 1974.

NAGAMATSU, H.; ICHIKI, R.; YASUMATSU, Y.; INOUE, T.; YOSHIDA, M.; AKAMINE, S.; KANAZAWA, S. Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N₂/H₂ mixture gas. *Surface and Coatings Technology*, v. 225, p. 26-33, 2013.

NIIZUMA, K.; UTSUSHIKAWA, Y. Formation of α "-Fe₁₆N₂ foil by nitrogen plasma irradiation. *Vacuum*, v. 73, n. 4, p. 499-503, 2004.

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.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P; FRANCO, A.R. Influência da Composição Gasosa na Rugosidade de Aços Ferramentas Nitretados por Plasma, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, Anais. São Paulo, p. 1.993-2.000, 2002.

RABINOWICZ, E. *Friction and Wear of Materials*. New York: Ed. John Wiley & Son Inc., 1965.

RAM, M. R. K.; NOUVEAU, C.; TRINADH, K. Low Temperature Plasma Nitriding of Low Alloy Steel for the Enhancement of Hardness. *Materials Today: Proceedings*, v. 17, p. 26-33, 2019.

RAM, M. R. K.; TRINADH, K.; NOUVEAU, C. Glow discharge plasma nitriding of low alloy steel. *Materials Today*, v. 17, Proceedings, p. 88-102, 2019.

RANALLI, G. A. Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta. *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 814-823, 2009.

RIOFANO, R. M. M. Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço "maraging". 1997, 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.

ROCHA, A. S. Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2. 2000, 132 f. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2000.

RON, M.; COHEN, R. L. *Applications of Mossbauer Spectroscopy*, 2 Ed: Academic Press, 1980, cap 7 – Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Systems, p. 329-388, 1980.

SCHMIDT, R. M.; RIES, P.; PFLUG, A.; WUTTIG, M.; KUBART, T. Increasing the carbon deposition rate using sputter yield amplification upon serial magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 252, p. 74-78, 2014.

SIBERCHICOT, B. Effects of hydrogen absorption on physical properties of Magnetism *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 20, p. 3.422-3.425, 2009.

SHIBATA, K.; ISHIGAKI, W.; KOIKE, T.; UMETSU, T.; YAMAGUCHI, T.; HOKKIRIGAWA, K. Friction and wear behavior of stainless steel fabricated by powder bed fusion process under oil lubrication. *Tribology International*, v. 104, p.183-190, 2016.

SHOHET, J. L. Plasma - Aided manufacturing. *IEEE Transactions on Plasma Science*. v. 19, n. 5, p. 725-33, 1991.

SIGMUND, P. Theory of sputtering I. Sputtering Yield of Amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, p. 184-383, 1969.

SIN, E.; JAHANMIR, S. J. The Relations of Tangential Stress to Wear Particle Formation Mechanism. *Wear*, v. 103, p. 223-252, 1991.

SPALVINS, T. Plasma assisted surface coating. Modification processes. In: An emerging technology international conference on ion nitriding. Cleveland, Ohio, USA, p. 189-198, 1999.

SPRISSLER, M. Differences in the Structure of the Compound Layer and its Dependence on the Nitriding Process. *Practical Metallography*, v. 24, p. 373-381, 1987.

STRIJCKMANS, K.; DELPA, D. Modeling target erosion during reactive sputtering. *Applied Surface Science*, v. 331, p. 185-192, 2015.

STROUD, M. F., WILLIAM, H. The Proportion of Groove Volume Removed as Wear in Abrasion of Metals. *Journal Appl. Phys*, v. 13, p.173-178, 1962.

TAHERKHANI, K.; SOLTANIEH, M. Investigation of nanomechanical and adhesion behavior for AlN coating and AlN/Fe₂-3N composite coatings created by Active Screen Plasma Nitriding on Al 1050. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 783, p. 113-127, 2019.

TAMOR, M. A.; VASSEL, W. C.; CARDUNER, K. R. Atomic Constraint in Hydrogenated Diamond-Like Carbon. *Applied Physics Letters*, v. 58, n. 6, p. 592-594, 1991.

TATAROVA, E.; DIAS, F. M.; VAN KUIJK, H.; FERREIRA, C. M. Emission spectroscopy of a surface wave sustained N₂-H₂ discharge. *Vacuum*, v. 69, n. 1-3, p. 189-193, 2002.

TIMOSHENKO, S.; GOODIER, J.N. Theory Elasticity. New York: Ed. McGraw Hill, Treatment of Metals, v. 1, n. 1, p. 23-28, 1974.

UPADHYA, K.; TIEARNEY, T.C. Plasma techniques for the surface modification and synthesis of novel materials. Journal of Operations Management, v. 41, n. 6, p. 6-10, 1989.

VALINCIUS, V.; KĖŽELIS, R.; SNAPKAUSKIENĖ, V.; GRIGAITIENĖ, V.; VALATKEVIČIUS, P., TAMOŠIŪNAS, A. The influence of plasma spraying regime and initial substance injection location on the structure of deposited coatings. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. 359-363, 2011.

WEI, C.; CHEN, C. H. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. Diamond and Related Materials, v. 17, p. 1.534-1.540, 2008.

WEISSTEIN, ERIC W. "Full Width at Half Maximum." From MathWorld-A Wolfram. <http://mathworld.wolfram.com/FullWidthatHalfMaximum.html>.

PEN, X. L.; BARBER, Z. H.; CLYNE, T. W. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. Surface and Coating. Technology, v. 138, n. 1, p. 23-32, 2001.

ZUM GAHR, K. H. Microstructure and wear of materials. New York: Elsevier, 1987.