



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo do comportamento tribológico de revestimentos do tipo W-Ti-N

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Autor

Augusto Filipe Andrade Pereira

Orientador

**Prof. Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de
Carvalho**

Júri

Presidente	Professor Doutor Bruno Trindade Professor Associado da Universidade de Coimbra Professor Doutor Albano Cavaleiro
Vogais	Professor Catedrático da Universidade de Coimbra Engenheiro João Paulo Dias Investigador do Led&Mat, Instituto Pedro Nunes

Coimbra, Julho, 2014

O conhecimento é um caminho para a infelicidade,
mas é um caminho sem retorno.

Agradecimentos

A realização do trabalho apresentado só foi possível graças ao grande apoio e colaboração de muita gente que muito fez por mim.

Em primeiro lugar agradeço à minha família, em especial, aos meus pais por todo o apoio, sacrifício, incentivo e carinho, pois mais uma vez estiveram lá para me apoiar em mais um desafio na minha vida.

Ao Prof. Doutor Albano Cavaleiro, por me ter aceitado como orientando, pelo vasto conhecimento transmitido, sempre que alguma dificuldade surgia e pela forma que transmitiu calma e confiança, que de muito serviram para a concretização deste projeto.

Ao IPN, em especial ao Engenheiro João Paulo dias e a todos os colaboradores, pela disponibilização de equipamentos imprescindíveis para a concretização deste trabalho e pela disponibilidade quando surgia alguma dificuldade.

Ao Doutor Manuel Evaristo pela forma que me ajudou e orientou em algumas fases do trabalho.

À Ana, pelo apoio, carinho e pela paciência nestes últimos meses.

A todos os amigos, os de toda a vida e os que fiz nesta cidade, que sempre tiveram uma frase de alento quando necessário.

Um especial agradecimento ao Nuno por estar sempre lá.

Resumo

Um dos revestimentos mais promissores desenvolvidos no âmbito das atividades do CEMUC / IPN para aplicações mecânicas, onde se pretende elevada dureza e baixo coeficiente de atrito, é o sistema W-Ti-N. Foi otimizada a deposição deste sistema tendo sido selecionados dois revestimentos, depositados com diferentes fluxos de azoto, para estudo do comportamento tribológico em ambientes com diferentes temperaturas. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento tribológico destes dois revestimentos e relacionar os resultados com as suas características. Os revestimentos foram produzidos por pulverização catódica em magnetron no modo reativo.

Após a caracterização da composição química, estrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos, o estudo foi focado na realização de ensaios do tipo SRV na configuração de pino-disco. Depois do ensaio tribológico, as amostras foram caracterizadas no sentido de compreender os mecanismos de atrito e desgaste. Foi verificado que a diferente composição química não induziu variações estruturais significativas nem grandes diferenças nos valores de coesão/adesão dos revestimentos ao substrato. Por outro lado, os valores de dureza do revestimento com menor teor de azoto foram maiores, 31 GPa contra 25 GPa do outro revestimento o que, de algum modo, influenciou o comportamento tribológico. Com efeito, verificou-se que, nas condições ensaiadas, não existe uma redução do coeficiente de atrito face a soluções não revestidas. Os resultados da amostra com menor teor em azoto foram melhores, já que o coeficiente de atrito é na maior parte dos casos ligeiramente inferior. Já no comportamento ao desgaste, há uma clara vantagem na utilização dos revestimentos com uma diminuição significativa do coeficiente de desgaste em relação às amostras não revestidas. Uma vez mais, o revestimento com menor teor em azoto obteve um melhor resultado.

Palavras-chave: Filmes W-Ti-N, Revestimentos duros, Dureza, Coeficiente de atrito, Comportamento tribológico.

Abstract

Within the activities of CEMUC / IPN, one of the most promising coatings developed for mechanical applications, where high hardness and low friction are required, is from the W-Ti-N system. The deposition of this system was recently optimized and two coatings deposited with different nitrogen fluxes have been selected for studying the tribological behavior in lubricated conditions at increasing temperatures. Therefore, the objective of this work was to study the tribological behavior of these two coatings and to relate the wear and friction results to their characteristics. The coatings were deposited by magnetron sputtering in reactive mode.

Firstly the coatings were characterized concerning chemical composition, structure and mechanical properties. Then, the study was focused on the tribological testing by SRV. After testing, the samples were analyzed in order to understand the mechanisms of friction and wear. It has been found that the different chemical composition did not induce significant structural changes or large differences in the adhesion of the coating to the substrate. On the other hand, the hardness decreased slightly for the coating with higher nitrogen content, which influenced the tribological behavior. Generally, there was no improvement in the friction coefficient comparing with uncoated samples. The harder coating showed better results, since the value of friction is slightly lower. On the other hand, the wear is much lower in coated samples when compared to uncoated ones. Again, the harder coating achieved a better result.

Keywords W-Ti-N sputtered films, Hard coatings, Hardness, Friction coefficient, Tribological behaviour.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Siglas	ix
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Desenvolvimento do Sistema W-Ti-N	2
2.2. Aplicação do Sistema W-Ti-N Em “Touches” de Válvulas	3
2.3. Tribologia	4
2.3.1. Atrito	4
2.3.2. Desgaste	5
2.3.3. Lubrificação	6
2.4. Técnica de Deposição Física em Fase de Vapor	7
2.4.1. Pulverização catódica	8
3. Técnicas, Procedimentos e Materiais	10
3.1. Equipamento de deposição	10
3.1.1. Condições de deposição	10
3.1.2. Substratos	11
3.2. Dureza e Módulo de Elasticidade	12
3.3. Indentação Deslizante (Scratch test)	13
3.4. Calotest	15
3.5. Ensaio Tribológico SRV	16
3.5.1. Funcionamento do SRV	16
3.5.2. Procedimento	17
3.5.3. Condições de ensaio	18
3.5.4. Cálculo do desgaste e atrito	19
3.6. Perfilometria	21
3.7. Microsonda Eletrónica (EPMA)	21
3.8. Difração de Raios-X (XRD)	21
3.9. Microscopia Ótica	22
3.10. Espectroscopia Raman	22
3.11. Avaliação Das Tensões De Contacto	23
4. Resultados e Discussão	26
4.1. Caracterização Preliminar	26
4.1.1. Composição Química	26
4.1.2. Espessura	26
4.1.3. Análise estrutural	27
4.1.4. Dureza e módulo de elasticidade	28
4.1.5. Adesão	30
4.2. Comportamento tribológico	32
4.2.1. Atrito	32
4.2.2. Desgaste	38

5. Conclusão	41
Referências Bibliográficas.....	43
Anexo A.....	A
Anexo B.....	B
Anexo C.....	C

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Tipos de desgaste	5
Figura 2-2 Pintura egípcia que demonstra a utilização de lubrificante.	6
Figura 2-3 Representação esquemática da câmara de deposição	9
Figura 3-1 Interior da câmara de deposição	11
Figura 3-2 Funcionamento do equipamento de Scratch test.....	13
Figura 3-3 Equipamento de Scratch test.....	14
Figura 3-4 Método para a determinação da espessura do revestimento	15
Figura 3-5. Representação esquemática da câmara de ensaios da SRV	17
Figura 3-6. Cálculo da área da secção transversal através do AxioVision.....	20
Figura 3-7 Esquema do contacto entre esfera e plano.	25
Figura 4-1 Fotografias do Calotest W-Ti-N 1 à esquerda e W-Ti-N 2 à direita.....	27
Figura 4-2 Difractogramas de raio-X dos filmes de W-Ti N com a indicação das fases presentes	28
Figura 4-3 Resultados de dureza e módulo de elasticidade do revestimento W-Ti-N 1	29
Figura 4-4 Resultados de dureza e módulo de elasticidade do revestimento W-Ti-N 2	29
Figura 4-5 Teste 1 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 1	30
Figura 4-6 Teste 2 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 1	31
Figura 4-7 Teste 1 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 2	31
Figura 4-8 Teste 2 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 2	31
Figura 4-9 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 1, ao longo do tempo para o caso de esferas revestidas	33
Figura 4-10 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 2, ao longo do tempo para o caso de esferas revestidas.	33
Figura 4-11 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 1, ao longo do tempo para o caso de discos revestidas.	34
Figura 4-12 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 2, ao longo do tempo para o caso de discos revestidas	35
Figura 4-13 Evolução dos coeficientes de atrito ao longo do tempo, no caso das amostras não revestidas.	36
Figura 4-14 Evolução do coeficiente de atrito médio em função da temperatura do revestimento W-Ti-N 1 e das amostras não revestidas.	37

Figura 4-15 Evolução do coeficiente de atrito médio em função da temperatura do revestimento W-Ti-N 2 e das amostras não revestidas.	37
Figura 4-16 Taxa de desgaste das esferas.....	39
Figura 4-17 Taxa de desgaste dos discos.....	40
Figura A 1 Curva de Stribeck.....	A
Figura B 1 Espectos de Raman da amostra W-Ti-N 1 ensaiada a 150°C.....	B
Figura B 2 Locais onde foram efetuados os testes de Raman.	B
Figura C 1 Perfilometria da pista de desgaste do disco revestido W-Ti-N 1 a 150 °C	C
Figura C 2 Perfilometria da pista de desgaste do disco revestido W-Ti-N 2 a 80 °C	C
Figura C 3 Perfilometria da pista de desgaste do disco do ensaio aço-aço a 80 °C.....	C

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros do teste de indentação deslizante.....	14
Tabela 2 Valores utilizados no cálculo das tensões de contacto	24
Tabela 3 Composição química dos revestimentos.....	26
Tabela 4 Resultados do Calotest.....	27
Tabela 5 Resultados dos ensaios de Indentação deslizante	32

SIGLAS

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

EPMA – Electron Probe Micro Analysis

IPN – Instituto Pedro Nunes.

PVD – Physical Vapor Deposition

sccm – Standard Cubic Centimeters per Minute

XRD – X-Ray Diffraction

1. INTRODUÇÃO

Com a concorrência dos mercados e sistemas de produção a aumentar, aliado ao facto do aumento das restrições ambientais sobre o uso de lubrificantes líquidos, é necessário desenvolver soluções a nível da engenharia de materiais que satisfaçam todos os requisitos requeridos. Nos últimos anos tem havido um incremento da utilização de revestimentos de superfície de forma a aumentar as propriedades mecânicas. Como exemplo disto temos as ferramentas de corte utilizadas em maquinagem e também os punções utilizados na estampagem. Nestes casos são necessárias superfícies de elevada resistência mecânica, uma vez que por vezes não é fácil efetuar uma lubrificação adequada. Se o desgaste destes componentes for significativo, surgem problemas precisão dimensional.

Os revestimentos do tipo W-Ti-N depositados por pulverização catódica por magnetron no modo reativo representam uma boa opção para situações de solicitações severas, uma vez que possuem excelentes propriedades tanto mecânicas como químicas.

O trabalho está organizado em 5 capítulos que mostram a forma como foi abordado o assunto e descrevem as etapas realizadas no decurso do estudo realizado.

No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema em estudo, a desenvolver nos capítulos seguintes.

No segundo capítulo é apresentada uma pequena revisão do desenvolvimento do revestimento de W-Ti-N, seguida de uma proposta prática de aplicação deste tipo de revestimento. É ainda, feita uma revisão do estudo da tribologia e finalmente uma revisão do método de deposição utilizado.

No terceiro capítulo são apresentadas as técnicas e os procedimentos utilizados para a obtenção do revestimento e a sua caracterização.

O quarto capítulo é o capítulo de análise e discussão de resultados. Neste capítulo são abordadas as características básicas dos revestimentos e por fim as propriedades mecânicas e tribológicas.

Por fim, são apresentadas as conclusões, num resumo sucinto, das principais características observadas neste estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Desenvolvimento do Sistema W-Ti-N

Cada vez mais, existe uma necessidade de aumentar a produtividade e diminuir os tempos de paragem nos componentes mecânicos. O recurso a tratamentos de superfície tem vindo a aumentar a grande escala, já que é nas superfícies onde se iniciam grande parte dos problemas dos componentes mecânicos, quer seja falhas por fadiga, corrosão ou desgaste. Por este motivo, nos últimos anos cada vez mais se tem recorrido aos revestimentos duros. O Ti-N foi o primeiro sistema de revestimentos a ser estudado mais exaustivamente e por consequência a ser comercializado em grande escala. Devido a problemas como: a falta de estabilidade estrutural, a baixa resistência à corrosão a temperaturas elevadas e a necessidade de obter revestimentos com maior dureza, foram desenvolvidos novos sistemas que pudessem obter um melhor desempenho do que o Ti-N, nomeadamente Cr-N, Ti-C-N e Al-N. Nas últimas duas décadas foi efetuado muito trabalho de pesquisa baseado no sistema W-Ti. O bom comportamento térmico deste sistema fazia dele uma boa opção como barreira de difusão em circuitos elétricos, principalmente quando estão envolvidas elevadas temperaturas e densidades de corrente [1], [2]. O tungsténio serve de barreira de difusão atômica e o titânio previne a difusão nas fronteiras de grão. Para além disso, o titânio também permite aumentar a resistência à corrosão e a adesão do revestimento. A introdução de azoto formando assim o sistema W-Ti-N permite baixar ainda mais o coeficiente de difusão, já que os átomos de azoto ficam situados em zonas de defeitos e nas fronteiras de grão.

O uso de lubrificantes líquidos de uso industrial, tem causado sérias preocupações a nível do impacto ambiental [3]. As mais recentes diretivas Europeias [4] impõem restrições severas quer a nível das composições dos lubrificantes (sem produtos tóxicos), quer ao nível das quantidades utilizadas. Em muitas aplicações mecânicas como o processo de estampagem, ferramentas de corte e moldação por injeção, as tensões de contacto envolvidas nos elementos em movimento são muito altas o que leva a que seja fundamental manter uma quantidade “crítica” de lubrificante. Se isto não for garantido irão

inevitavelmente existir problemas de adesão, principalmente quando se trata de materiais dúcteis, e desgaste prematuro por abrasão devido às partículas provenientes da adesão, o que leva a um aumento do coeficiente de atrito. Os revestimentos de W-Ti-N apresentam resultados tribológicos muito positivos utilizando uma quantidade muito pequena de lubrificante.[3]. Na estampagem a quantidade utilizada de óleo protetor de corrosão é de 2 g/m^2 . Mesmo com uma quantidade 4 vezes inferior, o comportamento tribológico mantém-se constante para as amostras revestidas. Este é um sinal evidente da elevada eficiência deste revestimento.

2.2. Aplicação do Sistema W-Ti-N Em “Touches” de Válvulas

Na grande maior parte dos motores de combustão interna, a entrada e saída de gases da câmara de combustão é possível devido à abertura das válvulas de admissão e de escape, respetivamente. Esta abertura tem de ser sincronizada com a posição do pistão, de forma a não ocorrer interferência. O mecanismo mais utilizado para este sistema é do tipo came-seguidor, no qual o seguidor é um conjunto de “touches” e não o contacto direto com as válvulas. O sistema de abertura de válvulas contribui 6-10% da energia total perdida no funcionamento de um motor e é estimado que aproximadamente 85% da energia perdida no sistema de válvulas é proveniente do contacto entre a came e a “touche” [5].

Tendo em conta estes valores e as preocupações dos construtores em diminuir os consumos e por conseguinte as emissões de gases dos seus motores, tem-se investigado formas de diminuir a energia dissipada nestes componentes. Possíveis formas de diminuir esta energia são a diminuição da massa sujeita a movimento alternativo e a diminuição da pré-carga da mola responsável pelo fecho da válvula. Esta última acarreta um problema, já que com o aumento do regime de rotação do motor o fecho da válvula não é feito de forma conveniente, o que leva a perdas de energia de outras formas. Uma solução que já foi testada [5] foi a manipulação da superfície da “touche”, uma vez que têm uma geometria bastante simples, comparativamente com a da came. O polimento da “touche” apresentou resultados interessantes enquanto que a adição de um revestimento do tipo DLC (do inglês *Diamond Like Carbon*) à superfície polida não trouxe vantagem alguma.

Tendo em conta as excelentes propriedades do revestimento W-Ti-N, nomeadamente a excelente resistência ao desgaste e o bom comportamento tribológico, em relação ao coeficiente de atrito em condições de baixa lubrificação, é um bom candidato para ser utilizado no revestimento das “touches”.

2.3. Tribologia

O termo tribologia, deriva do grego *tribos* que significa fricção ou desgaste e surgiu nos meados do século XX. Trata-se da ciência que se foca no desgaste, atrito e lubrificação de superfícies em movimento relativo entre si [8]. A tribologia na sua forma mais tradicional, já existe desde os primórdios da história. [7]. Existem muitos exemplos documentados de como civilizações antigas utilizavam técnicas para criar superfícies de baixo atrito para, por exemplo, movimentar cargas.

O desgaste é a maior causa de desperdício de material e perda de rendimento nas construções mecânicas. Qualquer redução no desgaste conduz a grandes poupanças. A principal causa de desgaste e de energia dissipada é o atrito. É estimado que um terço da energia no mundo é dissipada por atrito de uma forma ou outra [7]. Posto isto, torna-se claro a enorme importância do estudo de superfícies em contacto de forma a otimizar o funcionamento de sistemas mecânicos.

2.3.1. Atrito

O atrito pode ser definido como uma força que se opõe ao movimento entre duas superfícies em contacto. Leonardo Da Vinci (1452 – 1519) [8] propôs que a força de atrito verificada num sistema em movimento é proporcional à força normal entre os corpos e a constante de proporcionalidade é o coeficiente de atrito. O coeficiente de atrito depende do par de materiais em contacto e outros parâmetros como: a temperatura; a humidade; a velocidade e do lubrificante, mas não depende da área em contacto.

Os valores absolutos da força de atrito não podem ser previstos, mas é possível definir gamas de valores nos quais é esperado encontrar um determinado par de materiais em determinadas condições. É de prever que duas superfícies com baixas tensões superficiais que rolam entre si, terão um baixo atrito e no caso de dois metais macios a força de atrito

será superior. Elevadas forças de atrito são normalmente acompanhadas por deformação plástica nas superfícies.

2.3.2. Desgaste

O desgaste é o fenómeno de remoção de material devido ao movimento relativo entre duas superfícies. Praticamente todas as máquinas perdem durabilidade e fiabilidade devido ao desgaste, que apesar de ser um processo lento é contínuo. Por tudo isto, o controlo de desgaste é fundamental para criar sistemas mais fiáveis no futuro.

Existem vários tipos de desgaste como ilustra a Figura 2-1 [8] que são: desgaste adesivo; desgaste abrasivo; desgaste por fadiga e desgaste corrosivo [6], [14], [15].

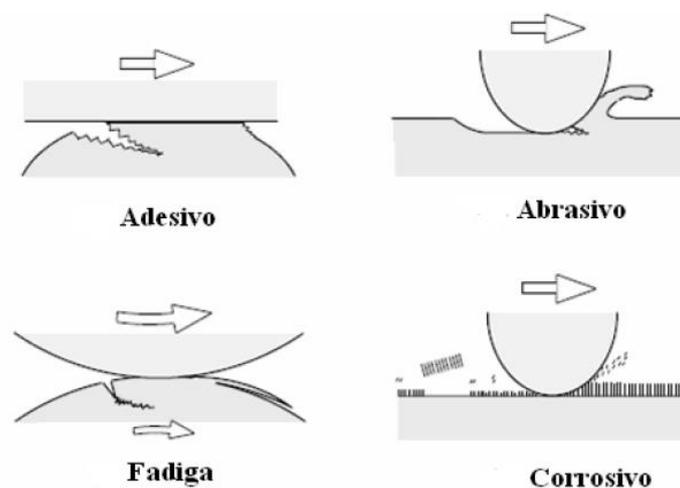


Figura 2-1 Tipos de desgaste.

Desgaste adesivo – é provocado quando duas superfícies deslizam ou rolam entre si. No caso de dois metais após a retirada da película de óxidos, os átomos que os compõem ficam em contacto. Nestas condições, é possível que através das poderosas forças de atração atómica possam provocar uma espécie de soldadura superficial localizada. A continuação do movimento vai provocar o arrancamento de fragmentos do metal mais macio e a sua deposição no metal mais duro.

Desgaste abrasivo – acontece quando um objeto sólido é carregado contra partículas de um material com maior ou igual dureza. A maior dificuldade da sua prevenção é perceber o tipo de mecanismo de desgaste envolvido. O desgaste abrasivo pode ser dividido em desgaste a dois e a três corpos. Desgaste abrasivo a dois corpos é o que acontece quando

se usa uma folha de lixa, na qual as partículas abrasivas se encontram rigidamente fixas à superfície da lixa. No desgaste abrasivo a três corpos, existem partículas soltas no meio de duas superfícies. Estas podem ser adicionadas como acontece no polimento com pasta de diamante, ou podem ser partículas de desgaste provenientes de um prévio desgaste adesivo e que ficam na interface.

Desgaste por fadiga – ocorre quando existem esforços cíclicos entre os materiais. O desgaste neste caso acontece pela propagação de fissuras que leva à formação de fragmentos de desgaste. Já que a propagação das fissuras é a fase mais importante, o fator a determinar neste tipo de desgaste é o número crítico de ciclos.

Desgaste corrosivo – ocorre devido a reações químicas ou eletroquímicas com o meio em que se encontram, seja ele líquido ou gasoso.

2.3.3. Lubrificação

A lubrificação consiste na criação ou introdução de uma camada gasosa, líquida ou sólida [7], de forma a aumentar a suavidade do movimento entre duas superfícies em contacto, evitando a sua deterioração.

Foi encontrado num túmulo egípcio o que parece ser o primeiro registo de um tribologista em ação [8]. A Figura 2-2 mostra um conjunto de homens a arrastar uma estátua sobre trenós. Junto aos pés da estátua pode-se observar um homem a deitar um líquido no caminho do trenó. Desta forma, o transporte é feito sem necessidade de aplicar uma força tão elevada, já que a força de atrito é reduzida devido à introdução do lubrificante.

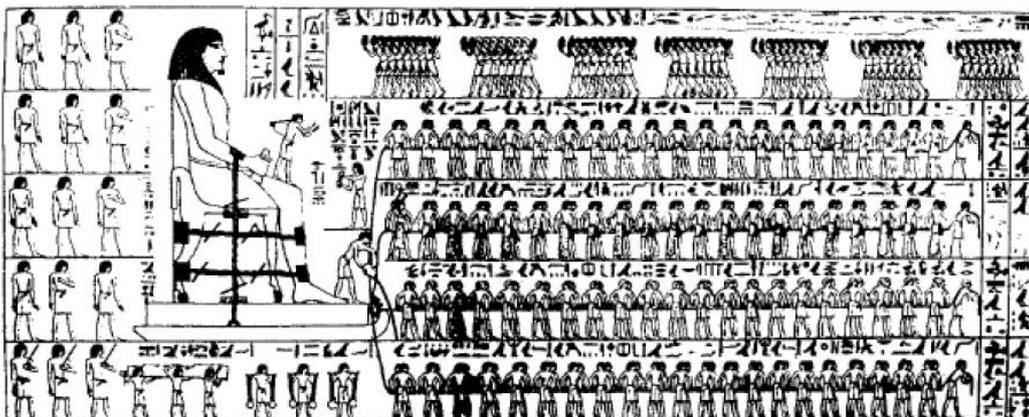


Figura 2-2 Pintura egípcia que demonstra a utilização de lubrificante.

Com o aumento da preocupação do impacto ambiental a nível mundial, existe cada vez mais, um aumento na investigação em formas de reduzir ou eliminar a utilização de lubrificantes. A utilização de revestimentos duros é uma possibilidade para a resolução de grande parte destes problemas, já que mesmo que não se reduza o coeficiente de atrito, reduz-se significativamente o desgaste o que significa que é possível obter o mesmo desempenho das soluções não revestidas utilizando uma menor quantidade de lubrificante.

2.4. Técnica de Deposição Física em Fase de Vapor

Nos últimos anos a utilização das técnicas designadas como “não convencionais” tem vindo a aumentar, nomeadamente no que diz respeito ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para o tratamento de superfícies. Isto deve-se à necessidade de otimizar os sistemas das mais variadas áreas científico/tecnológicas.

A modificação de superfícies, mais concretamente os revestimentos, tratam-se de um conjunto de processos físico químicos aplicado à superfície dos mais variados materiais de forma a conferir-lhes as propriedades requeridas para uma determinada função, quer seja a nível de propriedades mecânicas ou mesmo por questões de estética. As propriedades de uma determinada superfície revestida dependem das suas características físicas, químicas e da espessura do revestimento. Estas características estão diretamente ligadas ao processo pelo qual se efetuou a deposição do revestimento.

De entre as várias técnicas de deposição, para este estudo foi usada a técnica de deposição física em estado de vapor [9], já que é requerido um revestimento que apresente uma boa adesão e boas propriedades mecânicas. Esta técnica não provoca um aquecimento significativo no substrato, o que é desejável, de forma a não ocorrerem alterações estruturais no substrato e não introduzir tensões entre o substrato e o revestimento, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica.

As técnicas de PVD (do inglês *Physical Vapor Deposition*) seguem basicamente três passos: a criação das espécies gasosas; o transporte das mesmas até ao substrato e a condensação na superfície do substrato para a formação do revestimento.

2.4.1. Pulverização catódica

De entre a grande família das técnicas de PVD, a pulverização catódica destaca-se pela sua versatilidade, já que permite obter revestimentos com espessuras que vão de alguns nanómetros, até alguns micrómetros [9], podendo ser utilizada nos mais variados tipos de materiais com diferentes características físicas, além da possibilidade de ser utilizada em substratos com geometria complexa como, por exemplo uma broca.

A pulverização catódica é um processo de vaporização não térmico, no qual os átomos dos alvos são ejetados devido à troca de quantidade de movimento, associado ao bombardeamento da superfície de partículas altamente energéticas. Para isso é introduzido um gás no interior da câmara de deposição, normalmente árgon, que por meio de uma diferença de potencial, seguida de uma descarga luminescente ou plasma é ionizado e desta forma, os iões são atraídos para os alvos. As principais vantagens desta técnica são as seguintes:

- A versatilidade, na medida em que permite a obtenção de revestimentos numa grande variedade de materiais;
- A elevada adesão do revestimento ao substrato;
- A flexibilidade, já que permite o revestimento de superfícies com geometrias diversas;
- A reprodutibilidade, tendo em conta que é possível controlar os parâmetros de deposição, de tal forma que, é possível obter filmes sempre com as mesmas características.

Os inconvenientes prendem-se com o fator de forma, ou seja, a impossibilidade de revestir superfícies que não são visíveis pelos átomos. Outro inconveniente é o facto de esta técnica exibir uma baixa taxa de deposição, devido à baixa eficiência do plasma.

A utilização de uma fonte magnetron foi uma solução para o aumento da taxa de deposição. Esta técnica consiste em criar um campo magnético paralelo ao alvo o que faz com que os eletrões permaneçam na sua vizinhança e percorram as linhas de campo, o que aumenta a probabilidade de colisão dos eletrões com os átomos aumentando assim, a ionização e densidade do plasma. Esta técnica tem como desvantagem uma reduzida utilização do alvo já que o desgaste é muito superior na zona onde o plasma se concentra. A Figura 2-3 apresenta uma representação esquemática da câmara de deposição.

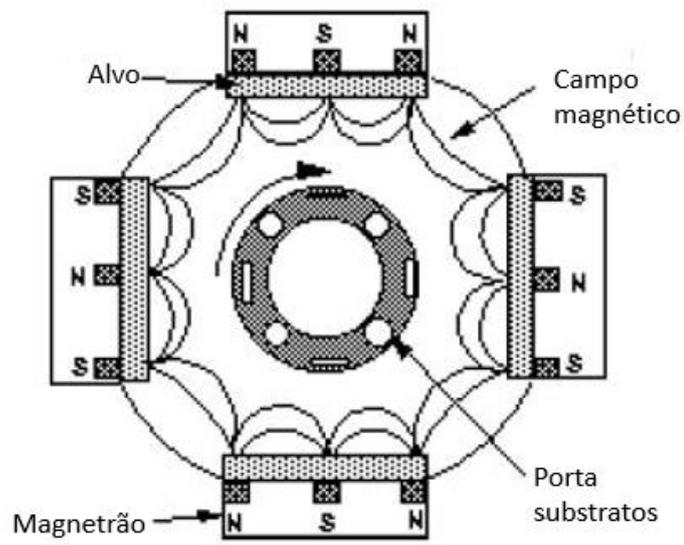


Figura 2-3 Representação esquemática da câmara de deposição.

3. TÉCNICAS, PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

3.1. Equipamento de deposição

O equipamento de pulverização catódica utilizado na produção dos revestimentos é um modelo UDP 650 semi-industrial produzido pela Teer Coatings, Ltd.. Este equipamento é constituído por quatro alvos, por um porta-substratos rotativo e por um sistema de introdução de gases. Também possui um sistema de vácuo que permite obter pressões da ordem dos 10^{-4} Pa. O fluxo de gases é controlado por um fluxómetro que permite controlar a entrada de quatro gases em simultâneo. O equipamento possui ainda um *software*, que permite controlar todo o processo em geral.

3.1.1. Condições de deposição

A deposição dos filmes realizou-se com recurso a quatro alvos retangulares de dimensões 175 mm × 380 mm.

O alvo número 1 é composto por titânio e por 24 pastilhas de tungsténio de 20 mm de diâmetro. O número 2 é apenas composto por titânio e o número 3 é composto por titânio, 8 pastilhas de tungsténio de 40mm e 8 pastilhas de 25mm. Finalmente o alvo 4 é composto por titânio e tungsténio em partes iguais.

O primeiro passo na deposição é a limpeza dos alvos e do substrato. São limpos em primeiro lugar os alvos número 1 e 3 durante 10 minutos e seguidamente os alvos 2 e 4 também durante 10 minutos. São limpos apenas dois de cada vez porque os *shutters* que impedem a contaminação do substrato durante a limpeza apenas tapam dois alvos.

De seguida é depositada uma intercamada de titânio aplicando uma potência de 2000W ao alvo 2 e uma polarização de -50V ao substrato, durante 10 minutos e com uma atmosfera de 40 sccm de árgon. Depois de depositada a intercamada é feita uma transição de Ti para W-Ti-N durante 5 minutos. É neste passo que diferem os dois revestimentos. No revestimento W-Ti-N 1 esta camada de transição é depositada com 33 sccm de árgon e 27,5 sccm de azoto. No revestimento W-Ti-N 2 a camada de transição é depositada com 32,2 sccm de árgon e 23,5 sccm de azoto

Por fim são depositados os revestimentos de W-Ti-N aplicando uma potência de 2000W aos alvos 1, 3, e 4 e 700W ao alvo 2, com 33 e 32,2 sccm de árgon e 25,7 e 23,5 sccm de azoto durante 30 minutos, respetivamente para os revestimentos W-Ti-N 1 e W-Ti-N 2. Todo este processo é efetuado a uma pressão de aproximadamente 3×10^{-3} mbar.

A Figura 3-1 mostra o interior da câmara de deposição

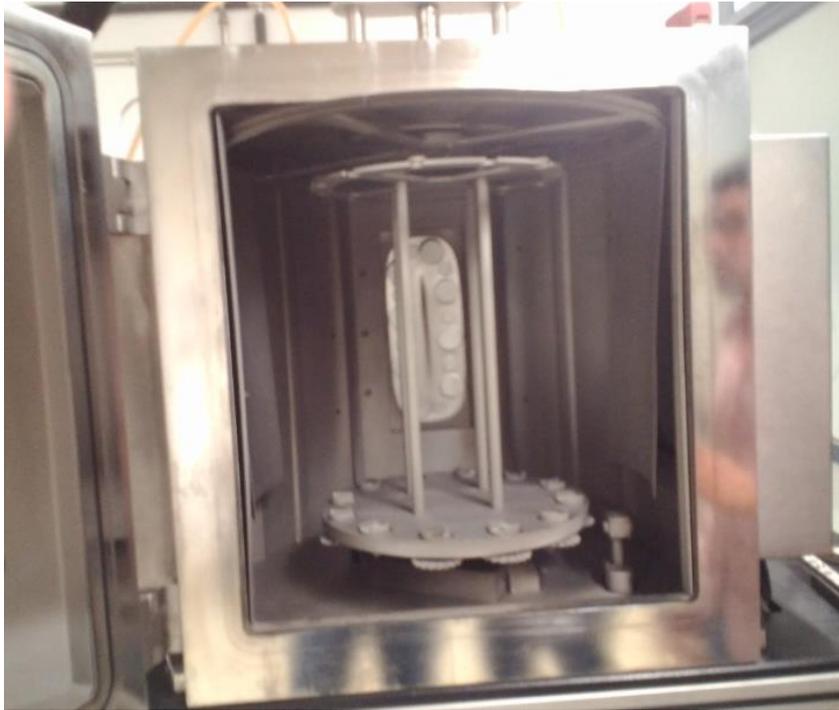


Figura 3-1 Interior da câmara de deposição.

3.1.2. Substratos

Neste estudo foram utilizados 3 tipos de substrato: aço 100Cr6; aço rápido M2; e silício, devido aos diferentes testes de caracterização nos quais vão ser usados. Os de aço 100Cr6 têm $\text{Ø}16 \times 4$ mm e os de aço rápido M2 têm $\text{Ø}25 \times 7.9$ mm. Os substratos de aço, antes de ser efetuada a deposição, foram polidos com lixas de granulometria decrescente de 320 a 1200 *mesh*, e posteriormente polidos com uma suspensão líquida de pó de diamante de 3 μm . Os substratos de silício já tinham a superfície polida. Após o polimento todos os substratos foram limpos por ultra-sons em banho de acetona e álcool durante 15 minutos.

As amostras foram fixas ao porta-substratos com cola de prata devido a esta ser condutora.

3.2. Dureza e Módulo de Elasticidade

Uma das propriedades mais importantes de um material é a dureza, principalmente no que toca a construção mecânica. Esta pode ser definida como a resistência que um determinado material oferece à deformação plástica.

Para determinar a dureza de filmes finos, é necessário utilizar indentadores de dimensão adequada, já que se a indentação for demasiado profunda os valores obtidos vão ser influenciados pela dureza do substrato. Devido a este facto foi utilizada a técnica de nanodureza com um indentador Berkovich num equipamento da Micro Materials Nano Test Platform, que permite a aquisição, registo e tratamento de dados.

A dureza (H) é determinada pelo quociente da carga máxima aplicada no ensaio (P_{max}) e a área projetada na superfície da amostra (A_c) como mostra a equação (3.1)

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}. \quad (3.1)$$

Foram efetuadas 23 indentações em cada amostra com uma carga máxima de 15mN. A aplicação desta carga é feita da seguinte forma: a carga aumenta progressivamente desde o início até à carga máxima, isto demora 30 segundos. Depois de chegar à carga máxima mantém-se durante 30 segundos. O descarregamento é feito também progressivamente durante 30 segundos até que esteja a 10% da carga máxima, posição onde fica durante outros 30 segundos e só depois se efetua a descarga completa. Posteriormente foram medidos os deslocamentos do indentador para cada carga aplicada.

A recuperação elástica na indentação está diretamente relacionada com o módulo de elasticidade do revestimento, sendo então possível determina-lo através do módulo de elasticidade reduzido, equação (3.2), que nos é dado como resultado do ensaio.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}. \quad (3.2)$$

Sendo:

E_r – Módulo de elasticidade reduzido (GPa);

ν_i – Coeficiente de Poisson do indentador;

E_i – Módulo de elasticidade do indentador (GPa);

ν – Coeficiente de Poisson do revestimento;

E – Módulo de elasticidade da amostra.

O módulo de elasticidade foi determinado considerando o coeficiente de Poisson do revestimento de 0,3. O indentador é de diamante logo o coeficiente de Poisson é 0,07, e o módulo de elasticidade 1140 GPa [10].

3.3. Indentação Deslizante (Scratch test)

A adesão dos revestimentos aos substratos é uma característica que em aplicações mecânicas é muito importante no que diz respeito ao desenvolvimento de revestimentos.

Uma das formas mais utilizadas, desde a sua implementação, de avaliar a adesão é a indentação deslizante. A metodologia deste teste consiste em realizar um risco na superfície, utilizando para isso um indentador que exerce uma carga normal à superfície enquanto a mesa se movimenta em relação ao indentador como mostra a Figura 3-2 [11].

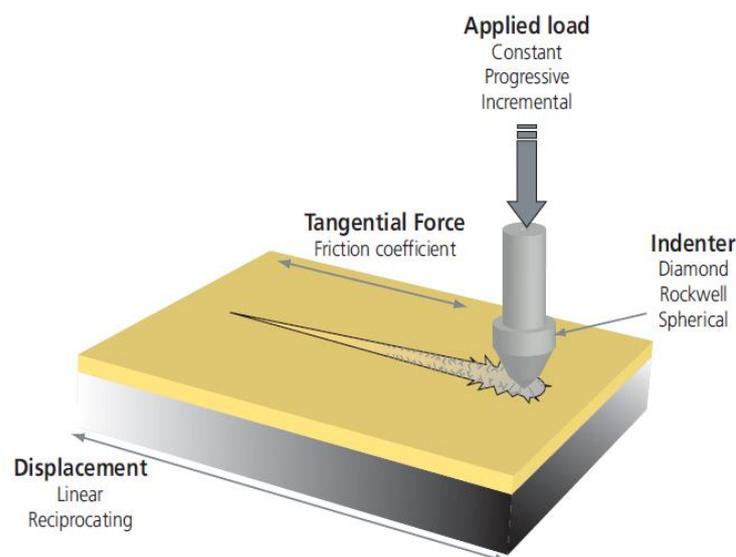


Figura 3-2 Funcionamento do equipamento de Scratch test.

Os indentadores podem ter várias formas e tamanhos e as cargas podem ser aplicadas com um aumento progressivo ou em degraus.

O equipamento usado neste estudo, da marca CSEM Revestest Figura 3-3, utiliza um indentador de diamante do tipo Rockwell C com 200 μm de raio de curvatura na ponta, no qual ao longo da realização do ensaio a carga vai aumentando progressivamente.



Figura 3-3 Equipamento de Scratch test.

Pela análise do risco efetuado ao microscópio, conhecendo as condições do ensaio, é possível verificar onde ocorreram falhas, que são normalmente divididas em dois tipos:

- Coesivas – ocorrem no interior do revestimento ou do substrato devido à falta de coesão;
- Adesivas – ocorrem na interface entre o revestimento e o substrato. Estas falhas são mais catastróficas, o que leva à falha do dispositivo revestido em serviço.

Foi realizado um ensaio de teste com carga de 0 até 50 N e verificou-se que até aproximadamente 25 N não existia nenhum tipo de falha e que a 50 N ainda não ocorria falha adesiva. Após este teste foram realizados ensaios com os parâmetros descritos na Tabela 1.

Tabela 1 Parâmetros do teste de indentação deslizante.

Força normal aplicada (N)	15 a 70
Velocidade de avanço (mm/min)	10
Taxa de aumento de carga (N/mm)	10
Número de testes por amostra	2

3.4. Calotest

O calotest é um teste bastante simples mas eficaz, que permite determinar a espessura do revestimento. Este teste consiste em colocar uma esfera de diâmetro conhecido a rodar em contacto com a superfície revestida, na qual é colocada uma solução abrasiva composta por pasta de diamante. Neste caso foi utilizada uma esfera de 30 mm com pasta de diamante de 1 μm rodando durante 60 segundos a 300 rpm. No final do ensaio a zona de desgaste é da forma de uma calote esférica e calculando os parâmetros x e y , Figura 3-4, é possível calcular a espessura do revestimento através da equação (3.3).

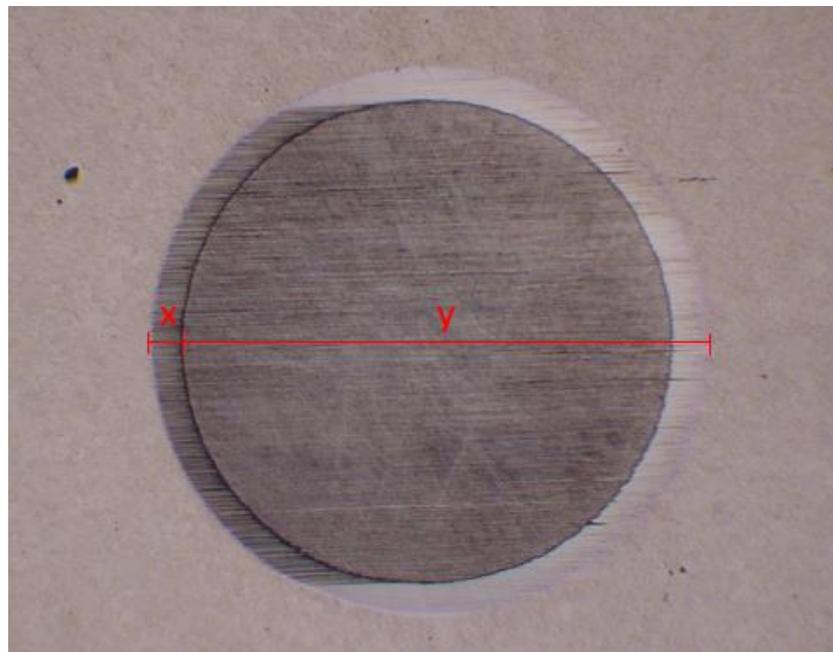


Figura 3-4 Método para a determinação da espessura do revestimento.

$$e = \frac{x \times y}{D}. \quad (3.3)$$

Sendo:

e – Espessura do revestimento (μm);

x e y – Comprimentos indicados na Figura 3-4 (μm);

D – Diâmetro da esfera utilizada no teste (μm).

3.5. Ensaio Tribológico SRV

Os ensaios de desgaste em movimento alternativo são muitas vezes utilizados segundo normalização adequada (ASTM D 6425-99 Standard Test Method for Measuring Friction and Wear Properties of Extreme Pressure Lubricating Oils Using A High-Frequency, Linear-Oscillation (SRV) Test Machine) e são conhecidos na literatura como ensaios SRV. De agora em diante esta será a denominação utilizada para lhes fazer referência.

3.5.1. Funcionamento do SRV

O equipamento de SRV é um Optimol Instruments GmbH. e trata-se de um método de oscilação linear de alta frequência. Este método utiliza uma esfera animada de um movimento com amplitude, frequência e carga constante contra um disco que foi previamente lubrificado na zona onde se efetuará o contacto.

Os testes de deslizamento alternativo são utilizados com o objetivo de simular as condições que ocorrem frequentemente em aplicações reais. Por este motivo é importante selecionar os parâmetros de ensaio de forma a simular o melhor possível essas situações. Com o conhecimento adquirido é possível posteriormente prever os tempos de vida dos componentes em serviço.

A Figura 3-5 apresenta um esquema representativo dos componentes que constituem a câmara de ensaios dum equipamento SRV [16]. Os componentes são: um bloco de receção das amostras firmemente montado na câmara de ensaios (1); um dispositivo piezoelétrico, que permite medir a força de atrito e conseqüentemente o coeficiente de atrito (2); um suporte para o disco a ensaiar (3), no qual está montado um sistema de controlo de temperatura, constituído por uma resistência elétrica (4) e um termopar (5); os veios que induzem o movimento oscilatório (6), utilizando para isso um atuador eletromagnético já que assim o movimento oscilatório efetua-se de uma forma suave e um suporte para a esfera de teste montado na extremidade inferior do veio vertical (7). Na extremidade superior é montado o sistema de carregamento (8). O disco (9) e a esfera (10) são montados nos seus respetivos suportes. No veio da direita é acoplado um sensor de deslocamento.

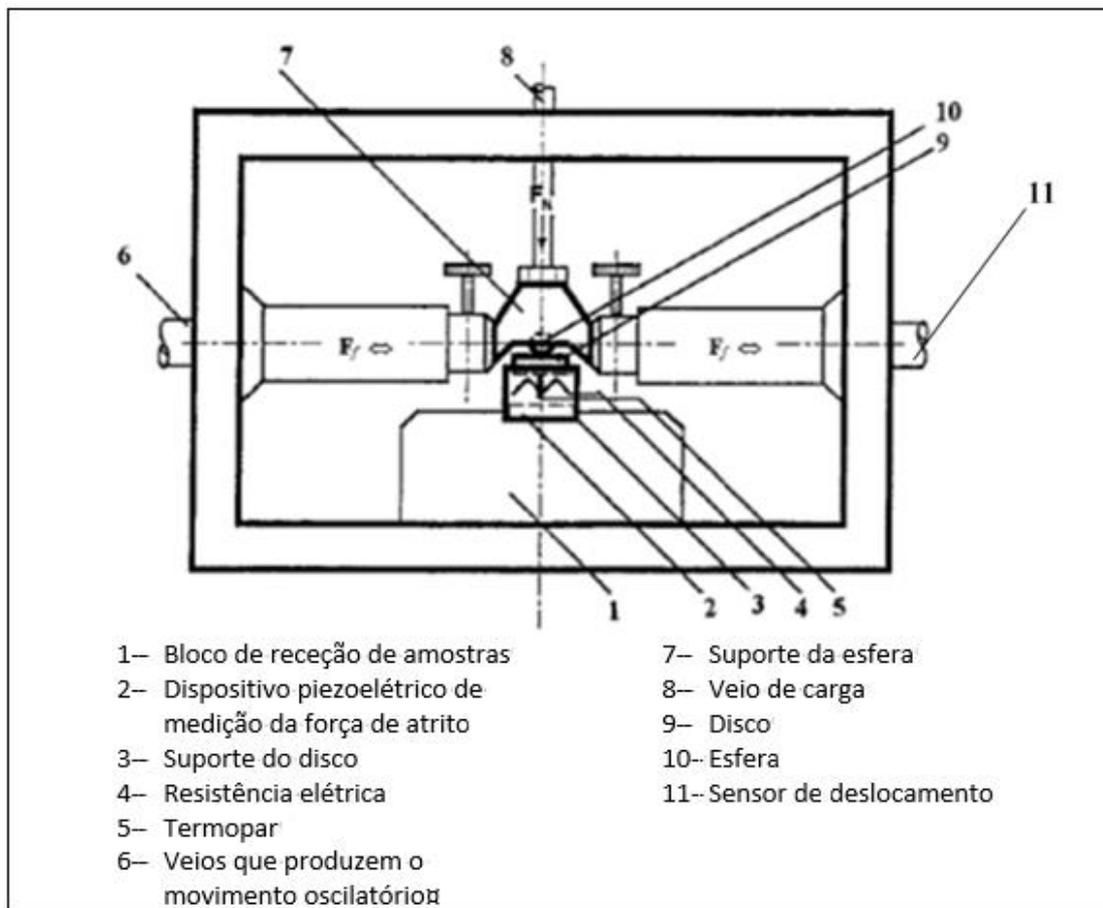


Figura 3-5. Representação esquemática da câmara de ensaios da SRV.

Na maioria dos casos, o disco é utilizado como amostra inferior enquanto a amostra superior pode ser uma esfera, um cilindro ou outro disco dependendo se a finalidade for simular uma carga pontual, linear ou superficial respectivamente. Dependendo do estudo a efetuar, pode ser revestido o disco, o contra-corpo ou ambos. Na maioria dos casos, o contra-corpo escolhido é a esfera já que diminui os problemas de alinhamentos.

O par tribológico deve estar rigidamente montado e assente sobre o mesmo plano, para evitar no caso do disco o escorregamento e no caso da esfera a inversão de direção. Se estas condições não forem verificadas, os resultados de desgaste observados serão bastante superiores aos obtidos em condições normais.

3.5.2. Procedimento

- Utilizando luvas resistentes a solventes, limpa-se a esfera, o suporte da esfera e o disco, com papel embebido com álcool e seguidamente em

acetona. De seguida introduz--se o disco e a esfera na limpeza por ultrassons durante 10 minutos. Por último, seca-se a esfera, o suporte da esfera e o disco;

- Depois de verificar que o dispositivo de carregamento está na posição mínima, coloca-se a esfera no suporte da esfera e monta-se o conjunto na câmara de ensaio;
- Posteriormente, coloca-se uma gota de 0,03 mL no disco na zona onde se vai produzir o contacto;
- É introduzido o disco na câmara de ensaios;
- O sistema de aquecimento é ligado e a temperatura ajustada para a desejada;
- Seguidamente, aplica-se uma carga para garantir que as superfícies estão em contacto no início do teste;
- Depois de estabilizada a temperatura, inicia-se o teste;
- Após o temporizador começar a contar, inicia-se a aquisição de dados. Neste momento regula-se a amplitude de oscilação para o valor pretendido;
- Durante os primeiros 60 segundos aumenta-se a carga progressivamente.

3.5.3. Condições de ensaio

Os ensaios de deslizamento alternativo foram realizados com as seguintes condições:

$$L = 40 \text{ N}, f = 50 \text{ Hz}, l = 1 \text{ mm}, t = 7260 \text{ s}.$$

Sendo:

L – Carga normal aplicada (N);

f – Frequência de oscilação (Hz);

l – Comprimento do percurso (mm);

t – Tempo de ensaio (s).

Em relação aos pares tribológicos utilizados nos ensaios, foram adotadas três diferentes configurações:

- Esfera revestida contra disco de aço não revestido;
- Esfera de aço não revestida contra disco revestido;
- Esfera e disco de aço não revestidos.

Os ensaios foram realizados em cada uma das três configurações acima descritas às temperaturas de 50, 80, 120 e 150 °C. As amostras foram lubrificadas na zona de contacto com uma gota de um óleo fornecido pela Optimol Instruments GmbH (2.13).

Estas condições de temperatura, principalmente as primeiras três são as que ocorrem frequentemente num motor de combustão interna, enquanto a última já seria uma situação extrema.

3.5.4. Cálculo do desgaste e atrito

As zonas de desgaste foram avaliadas tanto nas esferas como nos discos através da utilização do microscópio ótico de forma a calcular os volumes removidos e o coeficiente de desgaste, K . Este parâmetro é dado pela equação (3.4):

$$K = \frac{V}{s \times L}. \quad (3.4)$$

Em que:

V – Volume removido por desgaste (m^3);

s – Distância percorrida pela esfera no disco (m).

O volume removido por desgaste, no caso dos discos, foi calculado pelo produto da área da secção transversal da pista de desgaste pelo seu comprimento. Para obter a área da secção transversal, foram realizadas 3 medições do perfil por perfilometria. Seguidamente, os perfis foram digitalizados e através do programa de edição de imagem AxioVision foi possível quantificar a área de cada perfil, Figura 3-6, e calculou-se a média aritmética das mesmas.

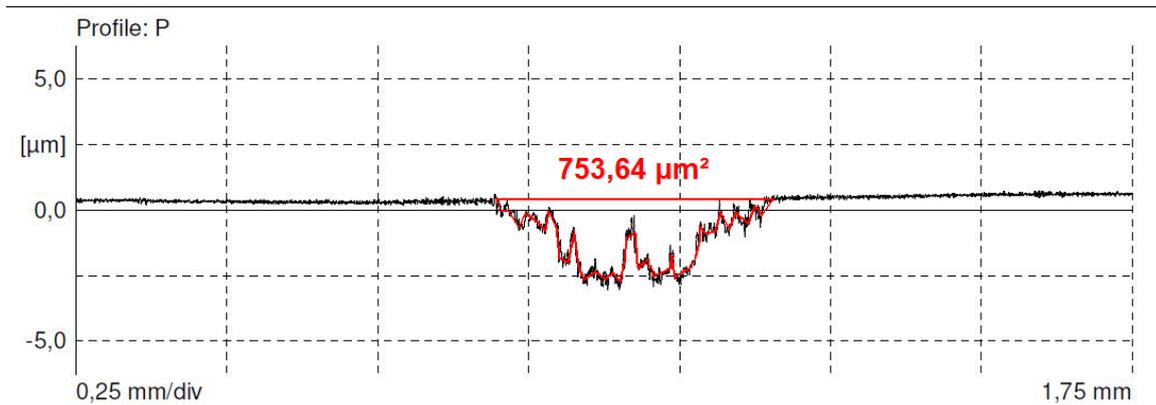


Figura 3-6. Cálculo da área da seção transversal através do AxioVision.

O volume removido por desgaste nas esferas é considerado como uma calote esférica [12]. Assim o volume pode ser calculado através da equação (3.5)

$$V = \frac{1}{3} \times \pi \times h^2 (3 \times R_0 - h); h = R_0 - \sqrt{R_0^2 - \frac{d_{scar}^2}{4}}. \quad (3.5)$$

Em que:

h – Altura da calote esférica (m);

R_0 – Raio da esfera (m);

d_{scar} – Diâmetro da superfície desgastada (m).

A distância total percorrida da esfera sobre o disco pode ser calculada pela equação (3.6)

$$s = 2 \times l \times f \times t. \quad (3.6)$$

A força de atrito cinético medida pelo sensor de carga é registada ao longo de todo o ensaio pelo computador, o que permite calcular o coeficiente de atrito cinético. Este é obtido pela razão entre a força tangencial medida pelo sensor e a carga normal aplicada, equação (3.7)

$$\mu_c = \frac{F_a}{L}. \quad (3.7)$$

Sendo:

μ_c – Coeficiente de atrito cinético;

F_a – Força de atrito (N).

3.6. Perfilometria

Os perfis da secção transversal das pistas de desgaste foram obtidos com um rugosímetro da MAHR, modelo Pherthometer com uma cabeça ótica (Mahr Perthen Focodyn), que através de um feixe de laser mede a distância do dispositivo até à superfície e com uma cabeça mecânica com uma resolução vertical máxima de 1 nm. A agulha tem uma ponta de diamante que faz o varrimento sobre a superfície da amostra efetuando uma força de 1,2 mN.

3.7. Microsonda Eletrónica (EPMA)

A análise química por microsonda eletrónica é uma técnica não destrutiva, que permite obter uma caracterização química qualitativa e quantitativa de quase todos os elementos da tabela periódica num material sólido. É uma técnica com precisão analítica e por isso considerada uma das mais versáteis ferramentas na avaliação química das mais variadas áreas científicas.

Esta técnica consiste em fazer incidir um feixe de eletrões que é acelerado e focado sob a amostra. Posteriormente, os raios-X emitidos pela amostra são analisados através de um detetor de comprimentos de onda (WDS), identificando assim os elementos químicos presentes na amostra. A análise qualitativa faz-se determinando as posições dos picos e pela sua identificação. Já a análise quantitativa avalia a intensidade dos picos dos elementos presentes na amostra e compara com amostras padrão de composição conhecida.

No presente estudo, utilizou-se um equipamento CAMECA, modelo Camebax SX 50.

3.8. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite avaliar as estruturas cristalinas. Esta técnica fornece informação sobre estruturas, fases, orientações preferenciais dos cristais e outros parâmetros estruturais como o tamanho de grão, cristalinidade, tensões residuais e defeitos na rede. Os raios-X são gerados pelo bombardeamento de um alvo metálico, com um feixe de eletrões de elevada energia. De

seguida, o feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido é direcionado para a superfície do material. Quando a radiação incidente é da ordem de grandeza das distâncias interplanares das estruturas cristalinas, o material é capaz de difratar essa radiação em determinadas condições definidas pela Lei de Bragg, equação (3.8)

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta. \quad (3.8)$$

Sendo:

n – Número inteiro que define a ordem de reflexão;

λ – Comprimento de onda dos raios-X;

d_{hkl} – Distância interplanar dos cristais;

θ – Ângulo de difração.

3.9. Microscopia Ótica

Para uma observação das superfícies das amostras foi utilizada a microscopia ótica. Esta técnica consiste em incidir uma luz nas amostras, que será refletida. A luz refletida é processada pelas lentes da objetiva que formam uma imagem possível de identificar pelo sistema de observação. Os componentes mais importantes são os sistemas de oculares, os sistemas de objetivas e o sistema de iluminação. Uma iluminação adequada é fundamental para que a imagem visualizada reproduza fielmente o objeto real. É uma técnica muito versátil na medida em que é possível observar amostras com diferentes geometrias sem necessidade de efetuar alterações.

Os equipamentos utilizados permitem ampliações de 5 a 100 vezes e têm adaptados uma câmara fotográfica digital para posterior tratamento das imagens. Neste estudo a microscopia ótica foi utilizada para observar as pistas de desgaste, o desgaste das esferas (no ensaio de SRV) e, ainda, para a determinação das cargas críticas no ensaio de indentação deslizando.

3.10. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite obter informação da geometria molecular e as espécies químicas presentes nas zonas medidas [13]. Esta técnica consiste em fazer incidir um laser com luz monocromática num objeto. Alguma da energia

refletida tem a mesma energia do laser, este fenómeno é denominado como espalhamento elástico. Esta energia não é de interesse no que toca à espectroscopia Raman já que não é possível retirar conclusões. A restante energia refletida pelo objeto tem energia maior ou menor comparativamente à energia incidente. Esta diferença de energia permite obter informações relativamente à composição química através da equação (3.9)

$$E = h \times v = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (3.9)$$

Sendo:

E – Energia refletida pelo objeto (J);

h – Constante de Planck, $6,62 \times 10^{-34}$ (J×s);

c – Velocidade da luz (Hz);

λ – Comprimento de onda (mm).

A diferença entre a energia incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão a vibrar. Essa frequência de vibração permite-nos saber a forma como estão ligadas as espécies químicas e a geometria molecular.

Além de um grande campo de aplicações, esta técnica tem ainda como vantagem não ser necessário qualquer tipo de preparações ou manipulações das amostras para efetuar o teste.

3.11. Avaliação Das Tensões De Contacto

Através do método desenvolvido por Hertz é possível determinar a pressão máxima exercida na zona de contacto através das equações (3.10), (3.11), (3.12), (3.13), (3.14), (3.15), [12].

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \times P \times R}{4 \times E^*}}; \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}; \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{R_x} = \frac{1}{R_{ex}} + \frac{1}{R_{px}}; \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{R_y} = \frac{1}{R_{ey}} + \frac{1}{R_{py}}; \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y}; \quad (3.14)$$

$$P_0 = \frac{3 \times P}{2 \times \pi \times a^2}. \quad (3.15)$$

Em que:

a – Dimensão do círculo de contacto Hertziano (m);

E^* – Módulo de elasticidade equivalente do contacto Hertziano (Pa);

P – Força normal (N);

R – Raio de curvatura reduzido (m);

$E_{1,2}$ – Módulo de elasticidade dos diferentes materiais em contacto (Pa);

$\nu_{1,2}$ – Coeficiente de Poisson dos materiais em contacto;

$R_{x,y}$ – Raio reduzido em x e y das superfícies em contacto (m);

$R_{e,x/y}$ – Raio da esfera em x e y (m);

$R_{p,x/y}$ – Raio do plano em x e y (m);

P_0 – Pressão máxima de contacto Hertziana (Pa).

O módulo de elasticidade dos revestimentos foi calculado através dos resultados dos ensaios de nanodureza. Os valores de coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade usados nos cálculos das tensões de contacto são indicados na Tabela 2:

Tabela 2 Valores utilizados no cálculo das tensões de contacto.

Revestimento	Aço
$E = 312 - 328$ GPa	$E = 210$ GPa
$\nu = 0,3$	$\nu = 0,3$

O contacto é do tipo esfera com superfície plana no qual a área de contacto é um círculo, como é demonstrado na Figura 3-7:

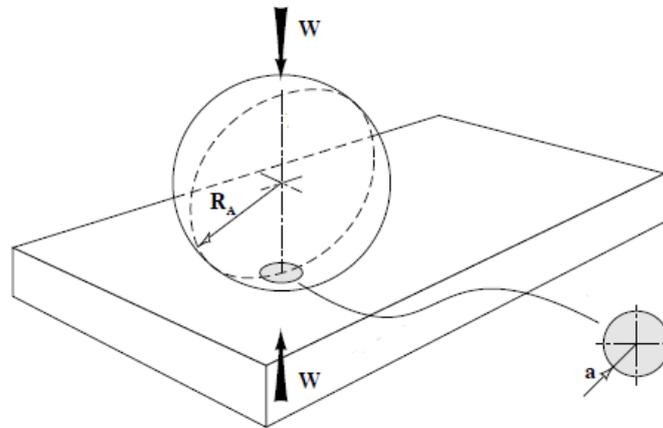


Figura 3-7 Esquema do contacto entre esfera e o plano.

Neste caso os valores de R_x e R_y são iguais já que $R_{e,x}$ e $R_{e,y}$ também são iguais, visto tratar-se de uma esfera. $R_{p,x/y}$ são ∞ porque se trata de um plano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Preliminar

Para ser possível perceber melhor o comportamento tribológico dos revestimentos, foi feita uma caracterização preliminar, nomeadamente a composição química, a espessura, a morfologia, a dureza e a adesão do revestimento ao substrato de cada uma das amostras.

4.1.1. Composição Química

As composições químicas dos dois revestimentos foram medidas pela técnica EPMA. Na Tabela 3 são apresentados os resultados:

Tabela 3 Composição química dos revestimentos.

	W % at.	Ti % at.	N % at	W/Ti	Taxa de deposição $\mu\text{m/h}$
Amostra W-Ti-N 1	38,5	24,4	37,1	1,58	2,1
Amostra W-Ti-N 2	39,3	27,8	32,9	1,41	2,0

Pela análise da tabela anterior, verifica-se que o revestimento W-Ti-N 1 tem uma maior quantidade de azoto do que o W-Ti-N 2 de acordo com o maior fluxo de azoto utilizado na sua deposição. Como consequência do aumento do teor de azoto foi a diminuição dos outros componentes, principalmente de Ti, o que leva a que a razão W/Ti seja maior na primeira amostra do que na segunda. Isto é devido à maior concentração de azoto durante a deposição da camada de transição de Ti para W-Ti-N. Todos os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes para a deposição das amostras, daí a composição química ser bastante semelhante.

4.1.2. Espessura

A espessura dos dois revestimentos é aproximadamente a mesma. As imagens ao microscópio após o ensaio de Calotest são apresentados na Figura 4-1.

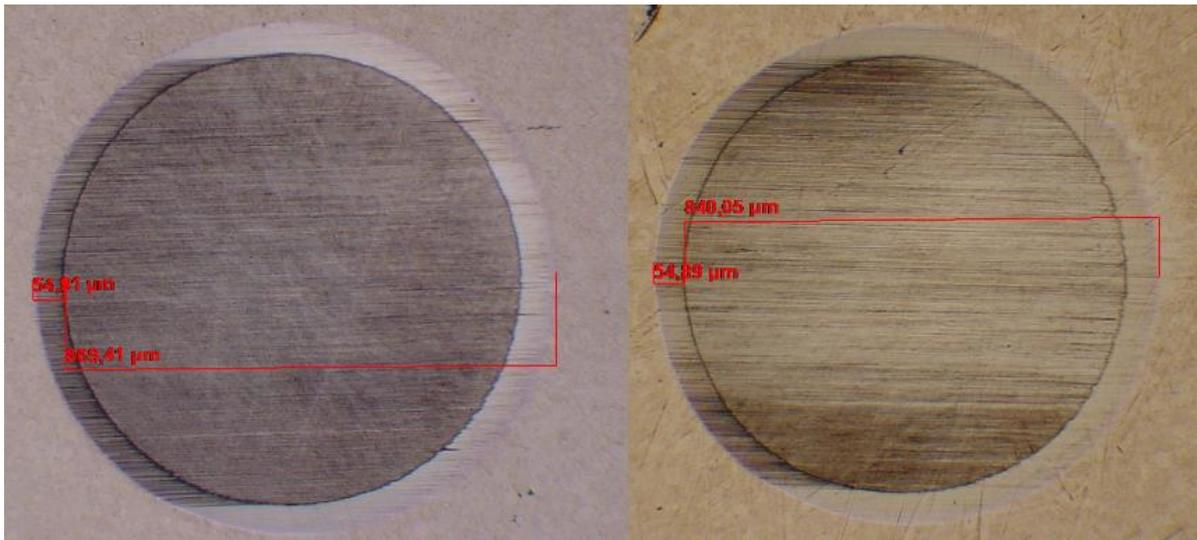


Figura 4-1 Fotografias do Calotest W-Ti-N 1 à esquerda e W-Ti-N 2 à direita.

Como se pode ver na imagem os valores de x e y foram medidos através das fotografias dos ensaios. Esta medição foi efetuada através do programa de edição de imagem AxioVision. Os valores medidos e respetivas espessuras estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 Resultados do Calotest.

	Parâmetro x (μm)	Parâmetro y (μm)	Espessura (μm)
Amostra W-Ti-N 1	54,9	869,4	1,6
Amostra W-Ti-N 2	54,9	840,1	1,5

4.1.3. Análise estrutural

A análise dos difratogramas de raios-X permitiu avaliar as características das fases dos dois revestimentos, que como observado anteriormente têm uma pequena diferença no teor de azoto.

Na Figura 4-2 estão representados os difratogramas dos filmes, acompanhados da indexação dos planos cristalinos.

Neste tipo de revestimentos, para conteúdos de azoto superiores a 20%, encontram-se uma fase cúbica de faces centradas do tipo NaCl de TiN e W_2N , [17].

Os picos dominantes da fase TiN, segundo as fichas padrão, situam-se para ângulos 2θ de $36,7^\circ$ e $42,6^\circ$ que correspondem respetivamente aos planos (111), (200) (JCPDS – Ficha nº 87-0633). Os picos dominantes da fase W_2N situam-se para ângulos de 2θ de $37,7^\circ$ e $43,8^\circ$ que correspondem respetivamente aos planos (111) e (200) (JCPDS – Ficha nº 25-1257). No ângulo de 2θ de aproximadamente $38,5^\circ$ e de 45° nota-se a presença de pequenos picos, que provavelmente se devem à intercamada de titânio e ao substrato respetivamente.

Nos difratogramas há um claro desvio dos picos identificados no sentido da fase padrão do TiN, o que é estranho tendo em conta o facto de que existe mais quantidade de tungsténio do que titânio em ambas as amostras. O desvio relativamente à fase W_2N seria de esperar pela presença de átomos de titânio na rede do W_2N , isto porque com maior tamanho, o titânio aumenta a distância interplanar. O maior desvio observado (repare-se que num dos revestimentos o pico está mesmo em cima da posição padrão do TiN) fica a dever-se à presença de tensões residuais de compressão, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica, que têm influência aquando da deposição. Tudo isto leva à expansão do parâmetro de malha e consequentemente o desvio dos picos difratados para um menor ângulo.

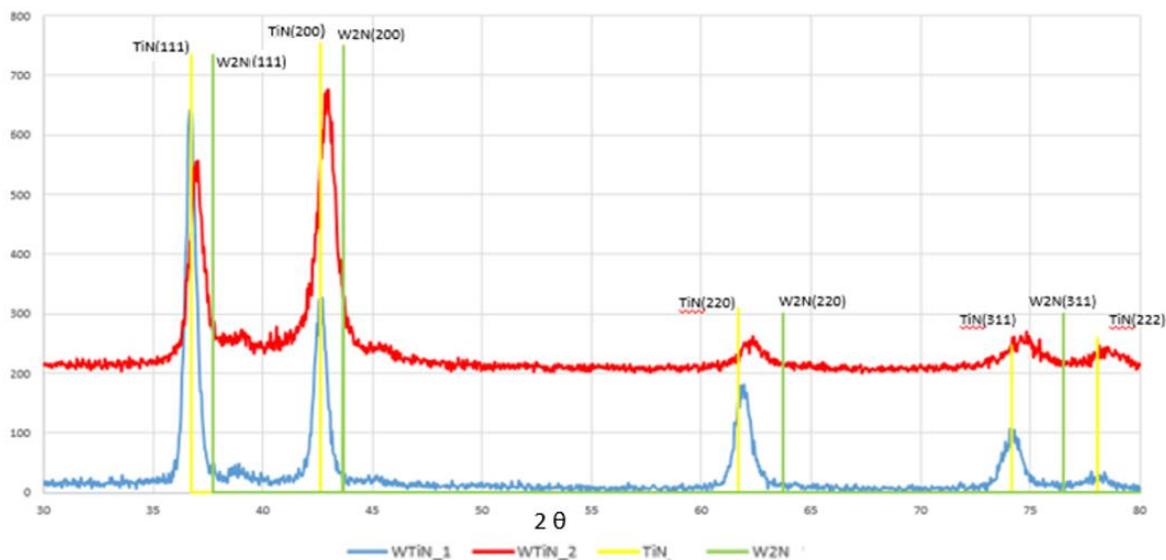


Figura 4-2 Difratogramas de raios-X dos revestimentos de W-Ti-N com a indicação das fases presentes.

4.1.4. Dureza e módulo de elasticidade

O valor de dureza e do módulo de elasticidade, devido à espessura do revestimento, foram determinados por nano indentação, para que o substrato não tivesse influência sobre os valores obtidos. Como se pode verificar na Figura 4-3 e na Figura 4-4 a profundidade máxima foi de aproximadamente 1/10 da espessura total do revestimento.

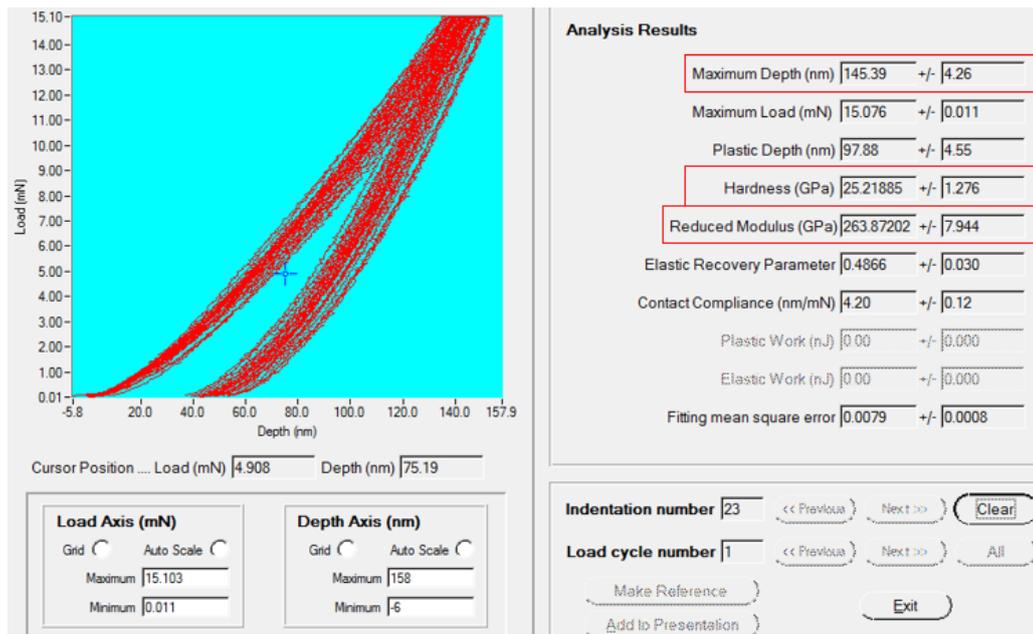


Figura 4-3 Resultados de dureza e módulo de elasticidade do revestimento W-Ti-N 1.

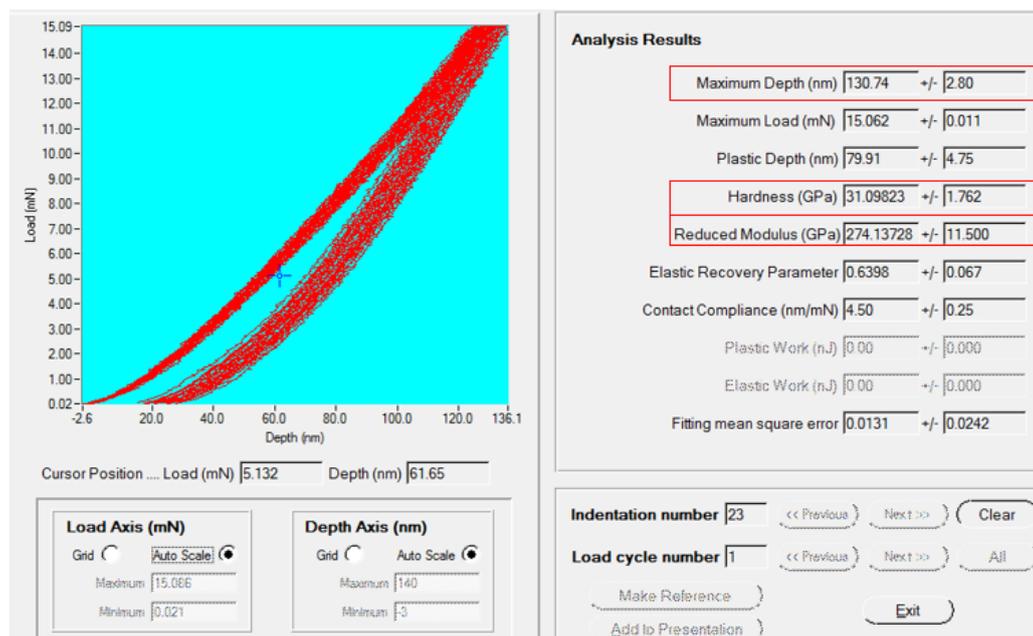


Figura 4-4 Resultados de dureza e módulo de elasticidade do revestimento W-Ti-N 2.

Tanto o valor da dureza como o valor do módulo de elasticidade do revestimento W-Ti-N 2 são maiores do que os valores do revestimento W-Ti-N 1. O revestimento W-Ti-N 1 tem uma dureza de aproximadamente 25 GPa e um módulo de elasticidade de 312 GPa. O revestimento W-Ti-N 2 tem valores de dureza e módulo de elasticidade de 31 GPa e 328 GPa respectivamente. Pode então concluir-se que a diminuição da concentração de azoto

aquando da deposição e conseqüente diminuição do teor de azoto na composição química levaram a um aumento das propriedades mecânicas do revestimento W-Ti-N 2.

4.1.5. Adesão

A adesão é uma propriedade fundamental para a realização dos testes tribológicos, visto que estes só são viáveis no caso em que os revestimentos tenham boa adesão ao substrato. As falhas de adesão resultam da combinação das tensões residuais do revestimento com as tensões introduzidas pelo indentador [18]. Outra explicação possível para os problemas de adesão, é a diferença da energia elástica acumulada. Este fenômeno acontece devido aos diferentes módulos de elasticidade do substrato e do revestimento. Isto leva a que para uma tensão semelhante, as deformações sejam diferentes.

Nas figuras seguintes são apresentadas as imagens observadas ao microscópio ótico das pistas obtidas nos testes de indentação deslizante, bem como os pormenores das respectivas falhas.

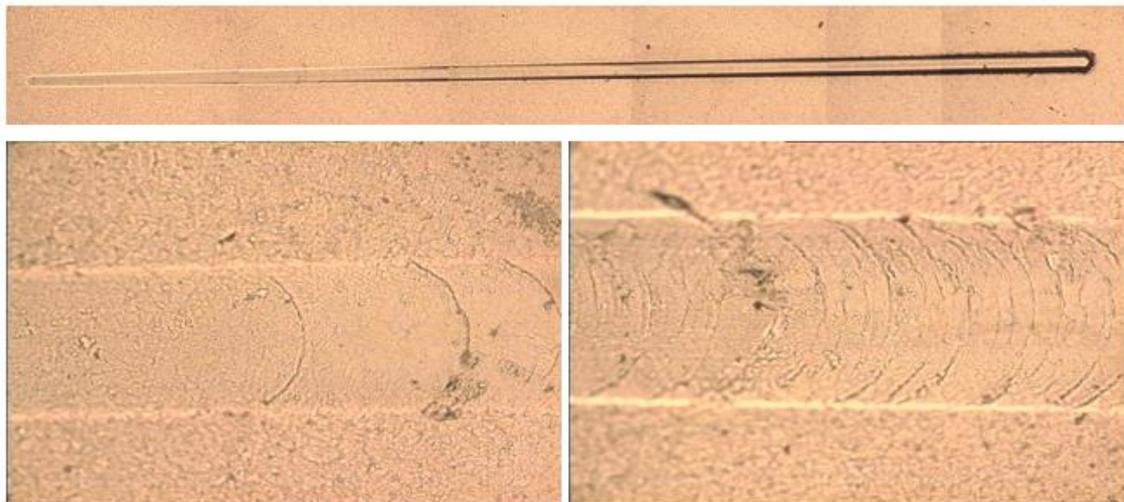


Figura 4-5 Teste 1 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 1.

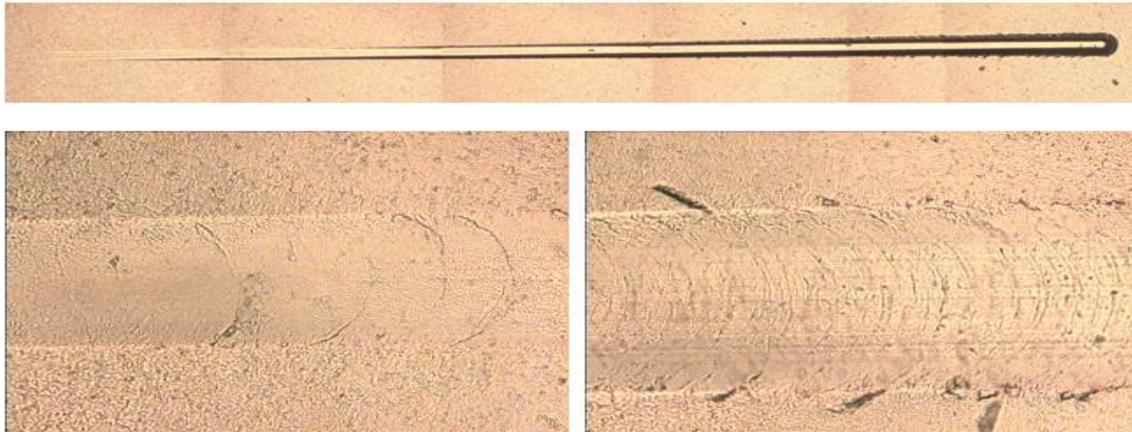


Figura 4-6 Teste 2 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 1.



Figura 4-7 Teste 1 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 2.



Figura 4-8 Teste 2 de indentação deslizante no revestimento W-Ti-N 2.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos ensaios de indentação deslizante.

Tabela 5 Resultados dos ensaios de Indentação deslizante.

	Teste	Falha coesiva (N)	Falha adesiva (N)
Amostra W-Ti-N 1	1	28	50
Amostra W-Ti-N 1	2	25	44
Amostra W-Ti-N 2	1	25	52
Amostra W-Ti-N 2	2	27	51

Como se pode ver na tabela anterior, os valores nos quais ocorrem as falhas de adesão variam ligeiramente no revestimento W-Ti-N 1, provavelmente se fossem efetuados mais testes, estes valores tenderiam a igualar-se. Comparando os dois revestimentos verifica-se que o revestimento W-Ti-N 2, embora tenha maior dureza e módulo de elasticidade, apresenta uma adesão semelhante à do revestimento W-Ti-N 1.

4.2. Comportamento tribológico

O comportamento tribológico de um revestimento é determinado pelas propriedades mecânicas, físicas, químicas e pelo substrato no qual foi depositado. Os filmes finos estudados neste trabalho, como referido anteriormente, tem como objetivo a aplicação em “touches” de válvulas de motores de combustão interna. Os ensaios do tipo SRV, tendo em conta a sua metodologia e as condições que permite simular, foi considerado um equipamento adequado para avaliar a evolução dos valores de atrito ao longo do tempo e a resistência ao desgaste do revestimento.

De forma a ter um termo de comparação, foram também realizados ensaios nos quais o par tribológico é aço-aço. Desta forma é possível retirar-se conclusões sobre a vantagem ou não da utilização deste revestimento nesta aplicação.

4.2.1. Atrito

São apresentados seguidamente, os resultados dos coeficientes de atrito registados pelo sistema de aquisição do equipamento de SRV. A Figura 4-9 e a Figura 4-10 apresentam os resultados nos quais a esfera é o elemento revestido do par tribológico. A Figura 4-11 e a Figura 4-12 apresentam os resultados nos quais o elemento revestido do par

tribológico é o disco. A Figura 4-13 apresenta a evolução do coeficiente de atrito ao longo do tempo no caso do contacto aço-aço.

De seguida a Figura 4-14 e a Figura 4-15 apresentam a evolução do coeficiente de atrito médio em função da temperatura para as amostras de W-Ti-N 1 e W-Ti-N 2 respetivamente, comparado com o valor obtido para as amostras não revestidas.

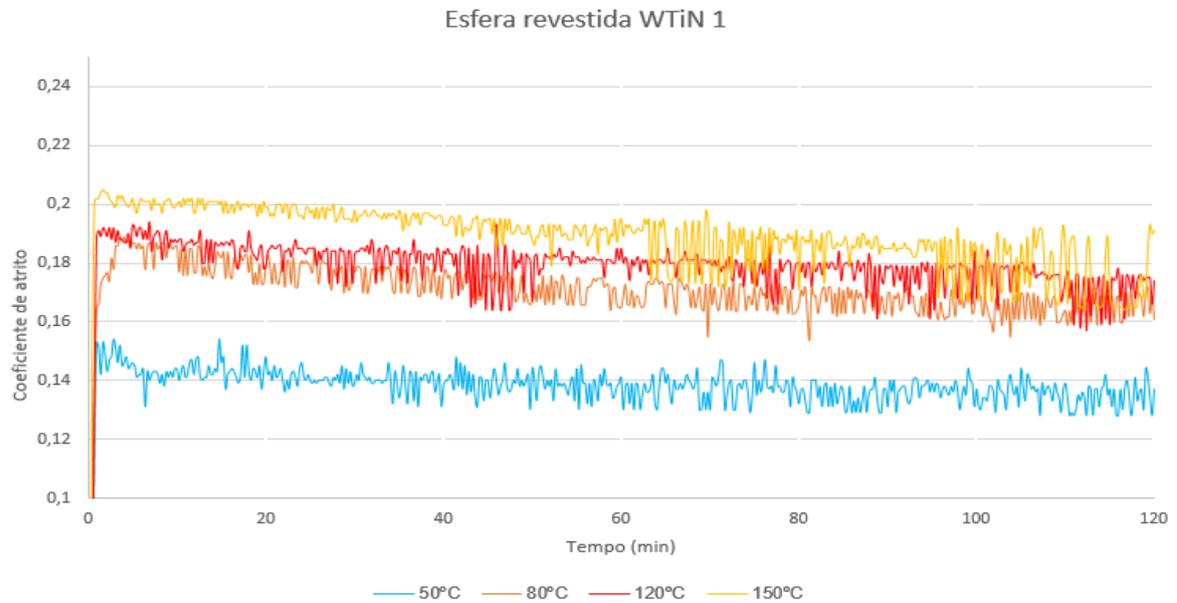


Figura 4-9 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 1, ao longo do tempo para o caso de esferas revestidas.

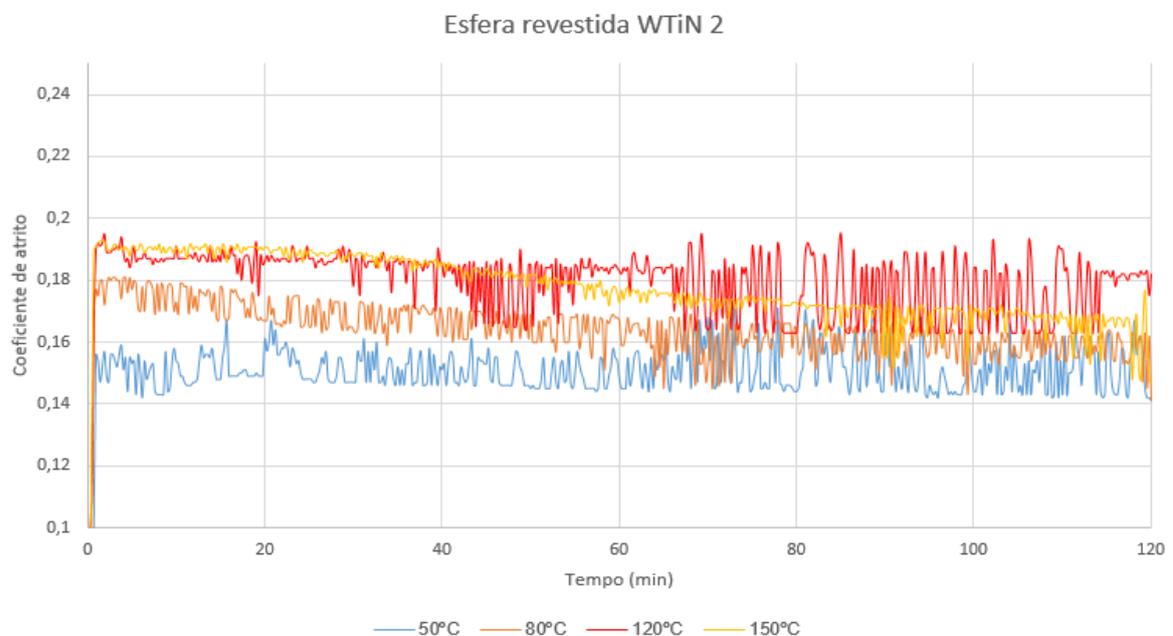


Figura 4-10 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 2, ao longo do tempo para o caso de esferas revestidas.

No caso das esferas revestidas pode-se verificar pelos gráficos anteriores que o valor do coeficiente de atrito na maior parte dos casos é bastante instável, variando significativamente em pequenos intervalos de tempo. Isto deve-se, provavelmente, ao arrancamento de pequenos fragmentos do revestimento da esfera que ficam retidos na pista de desgaste por algum tempo. O coeficiente de atrito de uma maneira geral aumenta com o aumento da temperatura. Este fenómeno é, provavelmente, devido à diminuição da viscosidade do óleo o que leva a que a película de lubrificação seja mais fina, aumentando a probabilidade de contacto entre as superfícies. Este comportamento indica que possivelmente estaremos em condições de *mixed lubrication*, no qual uma diminuição da viscosidade do óleo leva a um aumento do coeficiente de atrito. A evolução dos regimes de lubrificação são representadas na curva de Stribeck, Anexo A.

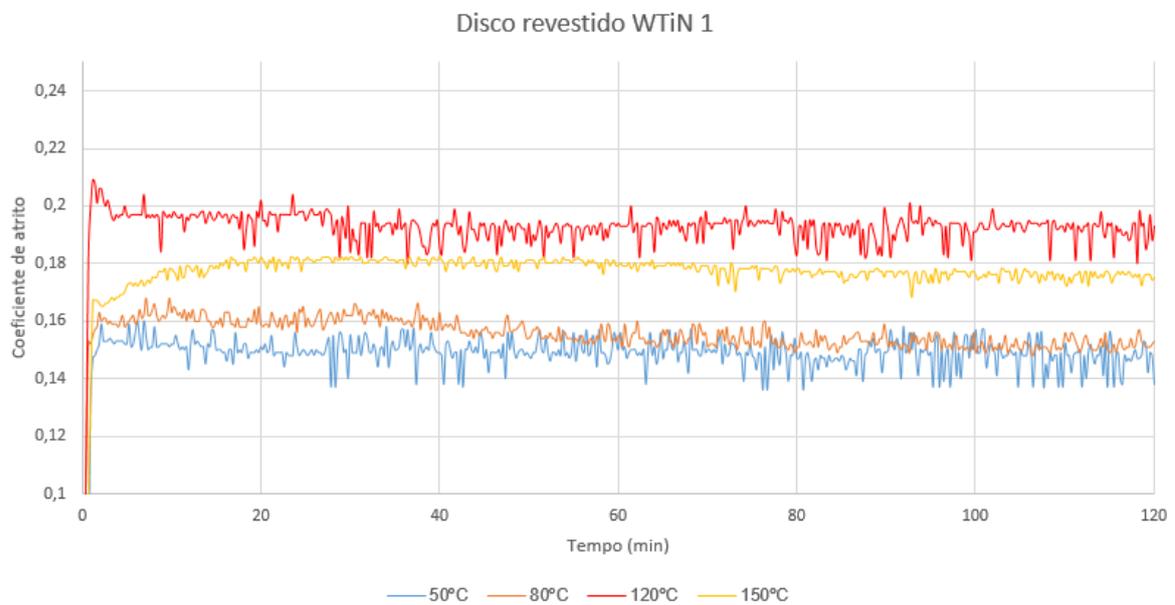


Figura 4-11 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 1, ao longo do tempo para o caso de discos revestidos.

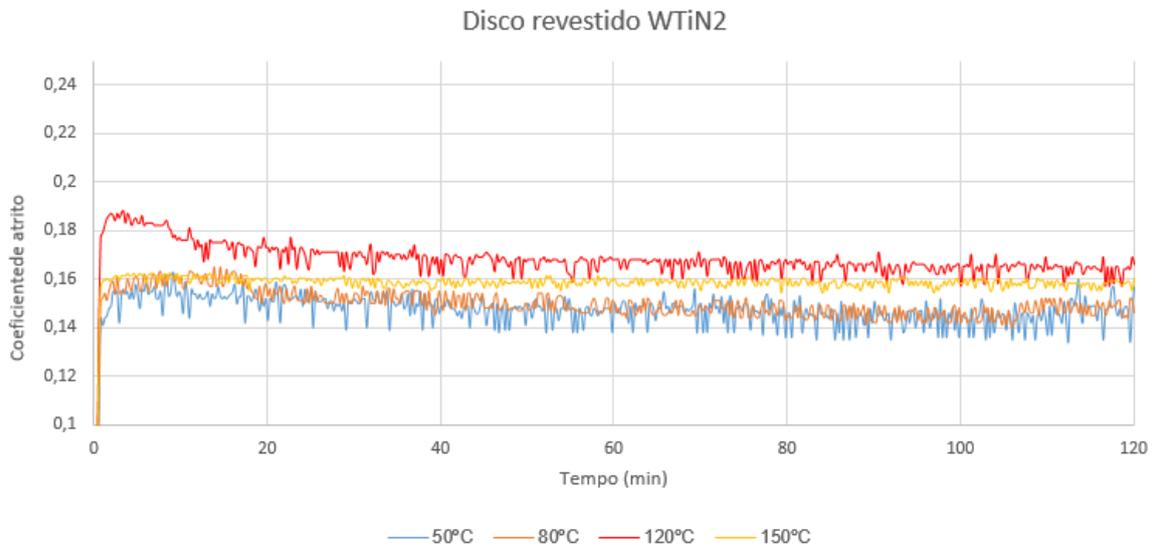


Figura 4-12 Evolução dos coeficientes de atrito do revestimento W-Ti-N 2, ao longo do tempo para o caso de discos revestidos.

No caso em que os elementos revestidos são os discos, ao contrário do que se verifica para as esferas revestidas, o coeficiente de atrito é bastante mais estável o que leva a crer que o arrancamento de pequenas partículas de revestimento não acontece. É normal que assim, seja já que a zona de contacto no disco é bastante maior. Desta forma a solitação do revestimento é menos severa no caso dos discos revestidos. Os valores obtidos nos diferentes casos são ligeiramente diferentes, situando-se entre 0,14 e 0,2 no revestimento W-Ti-N1 e entre 0,14 e 0,18 no revestimento W-Ti-N 2. A evolução do coeficiente de atrito com a temperatura nos primeiros três casos é semelhante ao caso das esferas revestidas nas três primeiras temperaturas, o que leva a crer que se encontram numa condição de lubrificação semelhante à das esferas. Na temperatura de 150 °C, em ambos os casos, o coeficiente de atrito baixou em relação à temperatura anterior. Este fenómeno é difícil de explicar uma vez que pela análise dos espectros de Raman, Anexo B, verifica-se que não existe a formação de camada de transferência, ou terceiro corpo, em nenhum dos casos e além disso não está disponível qualquer informação acerca das propriedades do óleo utilizado. Este óleo foi desenvolvido pela Otimol Instruments para ser utilizado em superfícies de aço a elevadas temperaturas. É possível que na sua composição estejam presentes aditivos, que em condições de maior temperatura, reajam quimicamente com a superfície criando de alguma forma um mecanismo de redução de atrito [19]. Repare-se que neste caso o elemento não revestido é a esfera de aço, sendo de esperar que as condições

locais de temperatura sejam mais agressivas devido ao contacto permanente na zona de deslizamento.

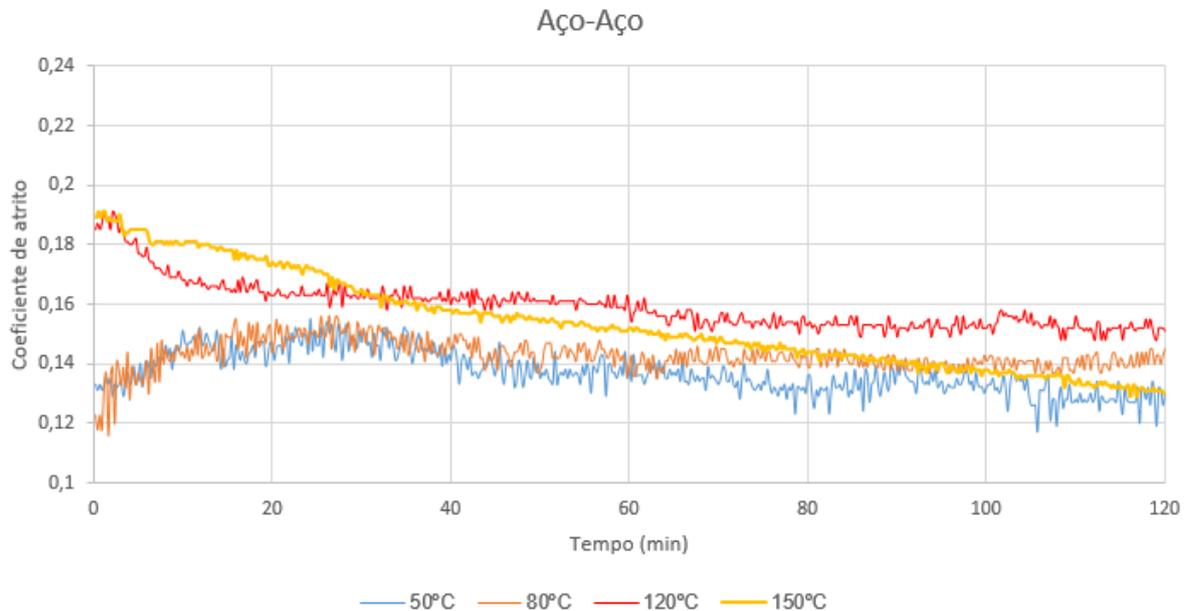


Figura 4-13 Evolução dos coeficientes de atrito ao longo do tempo no caso das amostras não revestidas.

A evolução dos coeficientes de atrito nas amostras não revestidas apresenta um comportamento bastante diferente ao do encontrado nas amostras revestidas. Nas primeiras duas temperaturas observa-se um comportamento oscilante, principalmente na temperatura mais baixa. Por outro lado nas temperaturas mais elevadas verifica-se um decréscimo do coeficiente de atrito ao longo do ensaio. Este fenómeno é mais evidente na temperatura mais elevada, o que corrobora a hipótese apresentada anteriormente em relação ao comportamento do óleo a elevadas temperaturas.

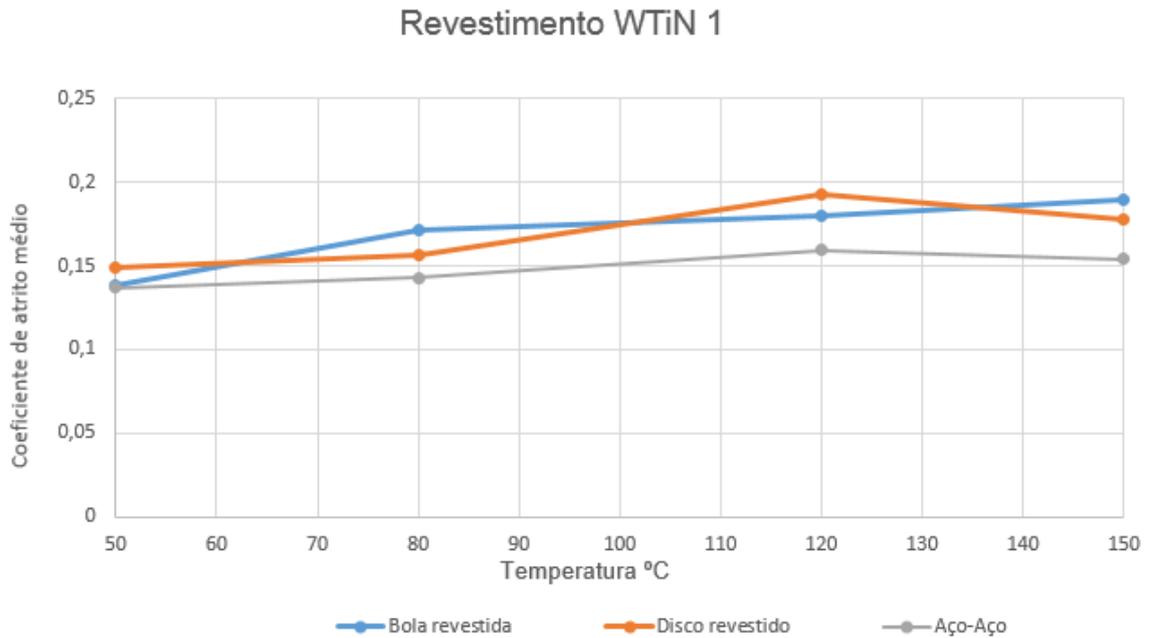


Figura 4-14 Evolução do coeficiente de atrito médio em função da temperatura do revestimento W-Ti-N 1 e das amostras não revestidas.

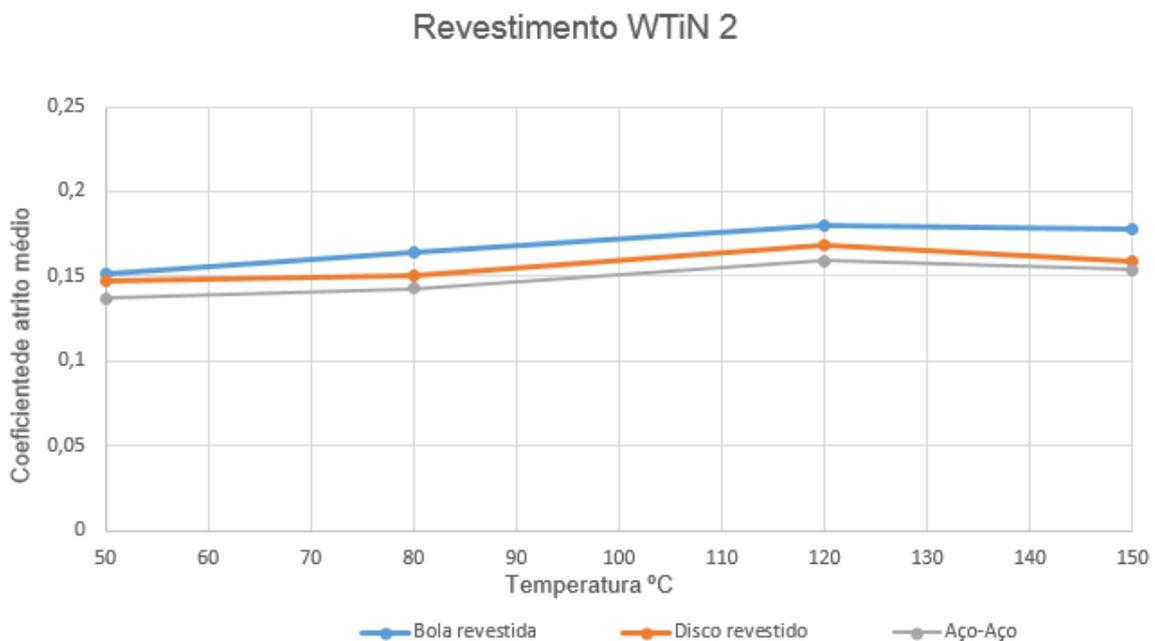


Figura 4-15 Evolução do coeficiente de atrito médio em função da temperatura do revestimento W-Ti-N 2 e das amostras não revestidas.

Os gráficos que relacionam o coeficiente de atrito médio com a temperatura permitem comparar os resultados de uma forma mais clara. No revestimento W-Ti-N 1 os valores de coeficiente de atrito entre as esferas e os discos não variam consideravelmente, sendo mais alto ora na esfera revestida, ora no disco revestido nas diferentes temperaturas.

No revestimento W-Ti-N 2 também se verifica uma grande similitude nos valores entre as esferas revestidas e os discos revestidos, embora neste caso os valores de coeficiente de atrito médio dos discos sejam sempre inferiores ao das esferas. Comparando os dois revestimentos, verifica-se que os valores de coeficiente de atrito médio do revestimento W-Ti-N 2 são ligeiramente inferiores. Este fenómeno pode ser explicado pela maior dureza deste revestimento [6].

No entanto ao contrário do que seria esperado, o coeficiente de atrito médio das amostras não revestidas é sempre inferior (embora apenas ligeiramente) aos valores das amostras revestidas. Este fenómeno pode ter várias explicações: Uma explicação é que óleo utilizado, como referido anteriormente, foi projetado para ser utilizado em contactos do tipo aço-aço o que explica o bom comportamento das amostras não revestidas. Outra explicação possível é o facto de as superfícies revestidas terem energias de superfície mais elevadas (no momento da colocação do lubrificante nas amostras, verifica-se um espalhamento do óleo muito superior na superfície revestida do que na não revestida) o que leva a que durante o ensaio, a espessura de lubrificante diminua. Este fenómeno faz com que o regime de lubrificação seja diferente nos ensaios das amostras revestidas. Provavelmente se fosse possível garantir que as condições de lubrificação permanecessem iguais em todos os ensaios, o coeficiente de atrito médio das amostras revestidas seria inferior ao das amostras não revestidas.

4.2.2. Desgaste

Os valores da taxa de desgaste estão representados na Figura 4-16 e na Figura 4-17. Estas representam a taxa de desgaste das esferas e dos discos, respetivamente. A legenda dos gráficos indica qual dos elementos do par tribológico é revestido.

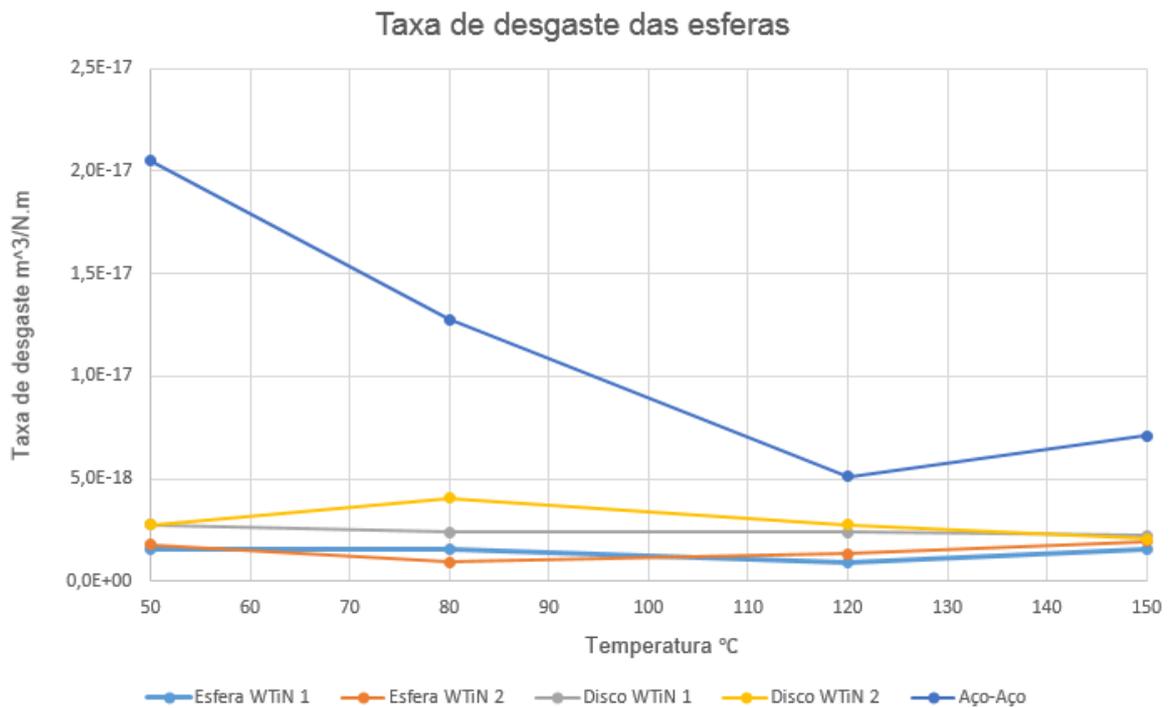


Figura 4-16 Taxa de desgaste das esferas.

Por análise do gráfico do desgaste das esferas, verifica-se uma diferença significativa no desgaste entre as amostras não revestidas e as amostras nas quais um dos elementos do par tribológico é revestido, ao contrário do que acontecia com o coeficiente de atrito. Principalmente em temperaturas mais baixas, as diferenças da taxa de desgaste são grandes, mas à medida que se aumenta a temperatura esta discrepância diminui. Em relação às amostras nas quais um dos elementos do par tribológico é revestido, verifica-se que, como seria de esperar, a taxa de desgaste das esferas revestidas é ligeiramente inferior à taxa de desgaste das esferas não revestidas. As taxas de desgaste não variam significativamente com a temperatura principalmente nas esferas revestidas. Isto é mais uma prova do bom comportamento térmico deste tipo de revestimento. Nas esferas não revestidas verifica-se, principalmente à temperatura de 80 °C, que a taxa de desgaste da esfera ensaiada contra um disco de W-Ti-N 2 é superior ao da ensaiada contra o disco de W-Ti-N 1. Isto pode novamente ser explicado por uma maior dureza do revestimento W-Ti-N 2.

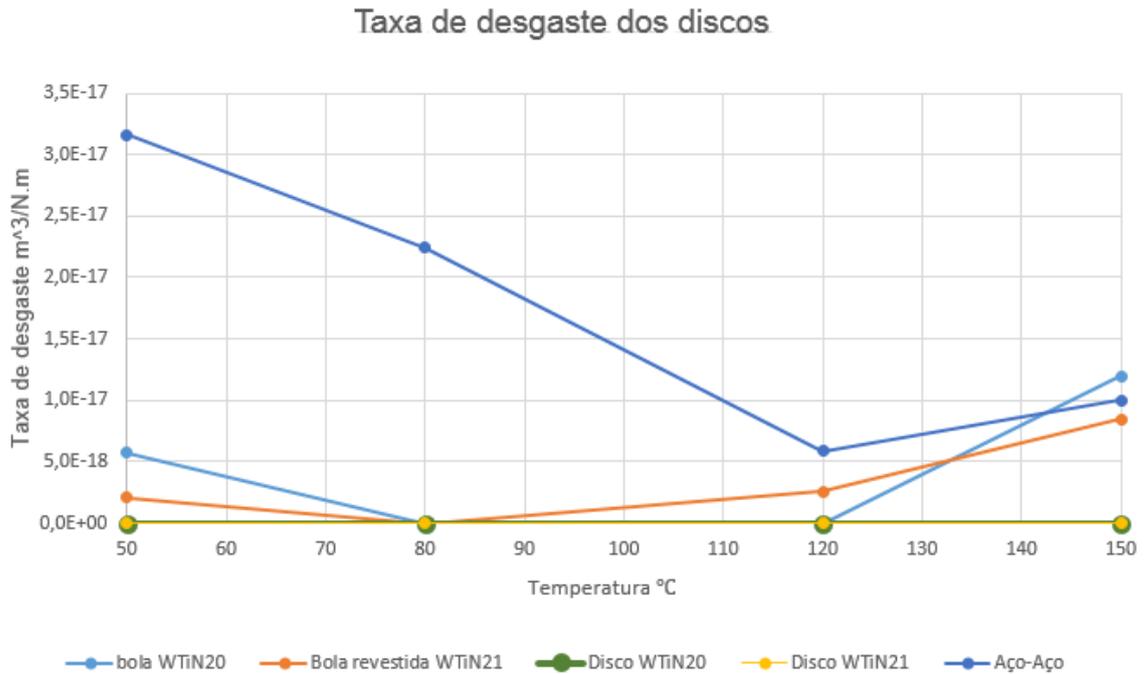


Figura 4-17 Taxa de desgaste dos discos.

À semelhança do ocorrido na taxa de desgaste das esferas, nas temperaturas mais baixas, é visivelmente superior nos discos nos quais nenhum dos elementos do par tribológico é revestido. Da mesma forma, à medida que a temperatura aumenta, esta diferença diminui. No caso em que os discos são revestidos não se verifica desgaste tribológico, apenas uma pequena alteração da superfície. No Anexo C podemos ver alguns perfis da superfície. Na taxa de desgaste dos discos, que foram ensaiados contra esferas revestidas, existe uma pequena alternância de resultados às diferentes temperaturas, exceto à temperatura de 80 °C na qual também não se verifica desgaste tribológico.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho consistiu na avaliação do comportamento tribológico de dois revestimentos do tipo W-Ti-N com diferentes composições químicas. Primeiramente foi feita uma análise preliminar na qual se avaliou a composição química e é feita uma análise estrutural. De seguida foram avaliadas as suas propriedades mecânicas e por fim o comportamento tribológico.

Os revestimentos foram produzidos por pulverização catódica em magnetrão em modo reativo. As diferentes concentrações de azoto durante a deposição permitiram obter diferentes composições químicas.

Em ambas as amostras a estrutura é uma fase, cúbica de faces centradas, do tipo NaCl com uma mistura de Ti-N e W₂-N.

Os revestimentos estudados têm durezas ligeiramente diferentes, um deles com 25 GPa e o outro com 31 GPa, tendência que não se demonstra no caso da adesão. Os resultados de indentação deslizante permitem afirmar que estes revestimentos tem uma boa adesão ao substrato.

A avaliação tribológica dos revestimentos W-Ti-N permitiu concluir que:

- Nas condições ensaiadas não existe vantagem na redução do coeficiente de atrito nas amostras revestidas em relação às amostras não revestidas. No entanto o revestimento com maior quantidade de azoto apresenta um coeficiente de atrito ligeiramente mais baixo;
- Ao contrário do que sucede com o coeficiente de atrito, existe uma diferença considerável na taxa de desgaste, principalmente a temperaturas mais baixas, com vantagem para as amostras revestidas.

Comparando os dois revestimentos em relação às propriedades mecânicas e tribológicas, pode dizer-se que o que contém mais azoto, W-Ti-N 2, apresenta um melhor compromisso. Apesar de ter uma dureza e um módulo de elasticidade superiores, o que se reflete em melhores propriedades tribológicas, não apresenta problemas de adesão, já que se comporta da mesma forma que o revestimento de menor teor em azoto.

Com tudo isto é possível afirmar que provavelmente será vantajoso utilizar este tipo de revestimento em “touches” de válvulas, já que, como verificado nos ensaios tribológicos, o revestimento de apenas um dos elementos do par tribológico leva a uma

diminuição considerável do desgaste em ambos os elementos. Extrapolando, pode-se dizer que revestindo a “touche”, provavelmente verificar-se-á uma diminuição do desgaste, tanto na “touche” como na came. Além do mais, esta diferença de desgaste verificada nos testes é maior nas temperaturas mais baixas. É nestas temperaturas, enquanto o motor não alcança a temperatura ótima de funcionamento, que são mais críticos os problemas de desgaste.

Estes resultados do comportamento tribológico carecem de confirmação estatística, uma vez que só foi realizado um ensaio em cada condição, devido à indisponibilidade do equipamento. Uma proposta futura de trabalho pode ser a repetição destes ensaios para confirmação de resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cavaleiro, A.; Trindade, B.; Vieira, M. T. (2003). Influence of Ti addition on the properties of W–Ti–C/N sputtered films. *Surface & Coatings Technology*, 174-175, 68-75.
- [2] Petrovic, S.; Bundaleski, N.; Perusko, D.; Radovic, M.; Kovac, J.; Mitric, M.; Gakovic, B.; Rakocevic, Z. (2007). Surface analysis of the nanostructured W–Ti thin film deposited on silicon. *Applied Surface Science*, 253, 5196-5202.
- [3] Silva, P. N.; Dias, J. P.; Cavaleiro, A. (2008). Performance of W–Ti–(N) coated pins in lubricated pin-on-disk tests. *Surface & Coatings Technology*, 202, 2338-2343.
- [4] Zorpas, A. A.; Inglezakis, V. J. (2012). Automotive industry challenges in meeting EU 2015 environmental standard. *Technology in Society*, 34, 55-83.
- [5] Gangopadhyay, A.; McWatt, D. G.; Zdrodowski, R. J.; Simko, S. J.; Matera, S.; Sheffer, K.; Furby, R. S. (2012). Valvetrain Friction Reduction through Thin Film Coatings and Polishing. *Tribology Transactions*, 55, 99-108. Recuperado em 2 Julho, 2014, de <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2011.636169>.
- [6] Bhushan, B. (2001). *Modern Tribology Handbook*. Boca Raton: CRC Press.
- [7] Stachowiak, G. W. & Batchelor, A. W. (2001). *Engineering Tribology*. (2ª ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [8] Radi, P. A.; Santos, L. V.; Bonetti, L. F.; Trava-Airoldi, V. J. (2007, Outubro). TRIBOLOGIA, CONCEITOS E APLICAÇÕES. 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA. São José dos Campos, Brazil. Recuperado em 30 Maio, 2014, de <http://www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf>.
- [9] Mattox, D. M. (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Westwood: Noyes Publications.
- [10] Bonache, V.; Rayón, E.; Salvador, M. D.; Busquets, D. (2010). Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Materials Science and Engineering A*, 527, 2935-2941

- [11] CSM Scratch Testers. (2012). CSM Instruments. Recuperado em 11 Junho, 2014, de <http://www.csm-instruments.com/en/Catalogs>.
- [12] Qu, J.; Truhan, J. J. (2006). An efficient method for accurately determining wear volumes of sliders with non-flat wear scars and compound curvatures. *Wear*, 261, 848-855.
- [13] Faria, D. (2011). Química Viva. Recuperado em 12 Junho, 2014, de http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf.
- [14] Dettogni, M. (2010). Principais Mecanismos de Desgaste e Avaliação de Diferentes Ligas para Corpos Moedores. Pós-Graduação, Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brazil.
- [15] Kovaříková , I.; Szewczykóvá,B.; Blaškoviš, P.; Hodúlová, E.; Lechovič,E.(2009) Study and Characteristic of Abrasive Wear Mechanisms. Recuperado em 15 Junho, 2014, de http://www.mtf.stuba.sk/docs/internetovy_casopis/2009/1/kovarikova.pdf
- [16] Norma ASTM D 6425-99. (1999). Standard Test Method for Measuring Friction and Wear Properties of Extreme Pressure (EP) Lubricating Oils Using SRV Test Machine.
- [17] Silva, P. N.; Dias, J. P.; Cavaleiro, A. (2005). Tribological behaviour of W–Ti–N sputtered thin films. *Surface & Coatings Technology*, 200, 186-191.
- [18] Bull, S. J. (1997). Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology International*, 30, 491-498.
- [19] Fitch, E. C. (2002). Temperature Stability of Lubricants and Hydraulic Fluids. *Machinery Lubrication*. Recuperado em 7 Julho, 2014, de <http://www.machinerylubrication.com/Read/367/temperature-stability>.
- [20] Stribeck Curve. Imagem. Recuperada em 8 Julho, 2014, de <http://www.uakron.edu/engineering/CE/TESL/capabilites.dot>.
- [21] Hardcastle, F. D. (2011). Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65, 43-48.
- [22] Chen, C. C.;Liang, N. T., Tse, W. S.; Chen, I. Y.; Duh, J. G. (1994). Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. *Chinese Journal of Physics*, 32, 205-210
- [23] Lübbe, M.; Gigler, A. M.; Stark, R. W.; Moritz, W. (2010). Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0 0 0 1) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Surface Science*, 604, 679-685.

ANEXO A

Na Figura A 1 [20] está representada a curva de Stribeck.

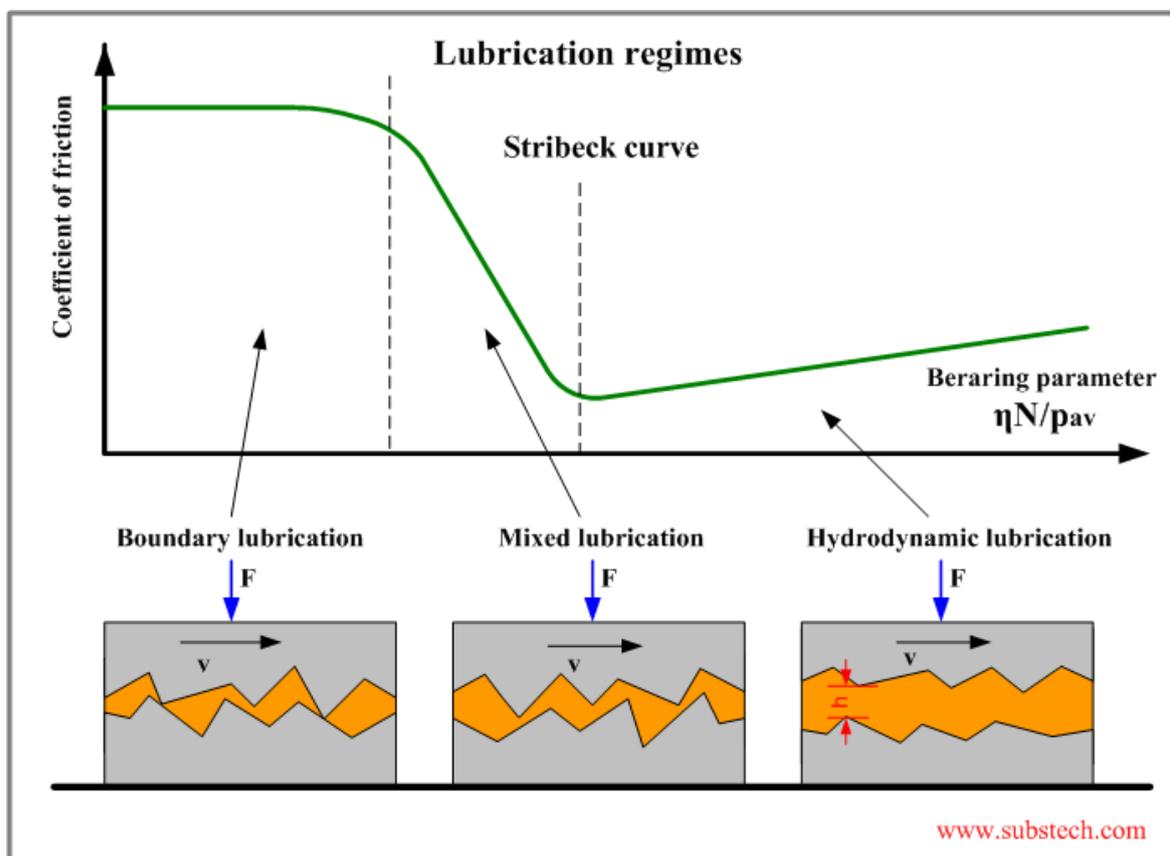


Figura A 1 Curva de Stribeck.

ANEXO B

O gráfico da Figura B 1 apresenta os espectros de Raman obtidos da amostra de disco revestido, W-Ti-N 1 ensaiada a 150 °C. Cada espectro corresponde aos locais de ensaio indicados na Figura B 2.

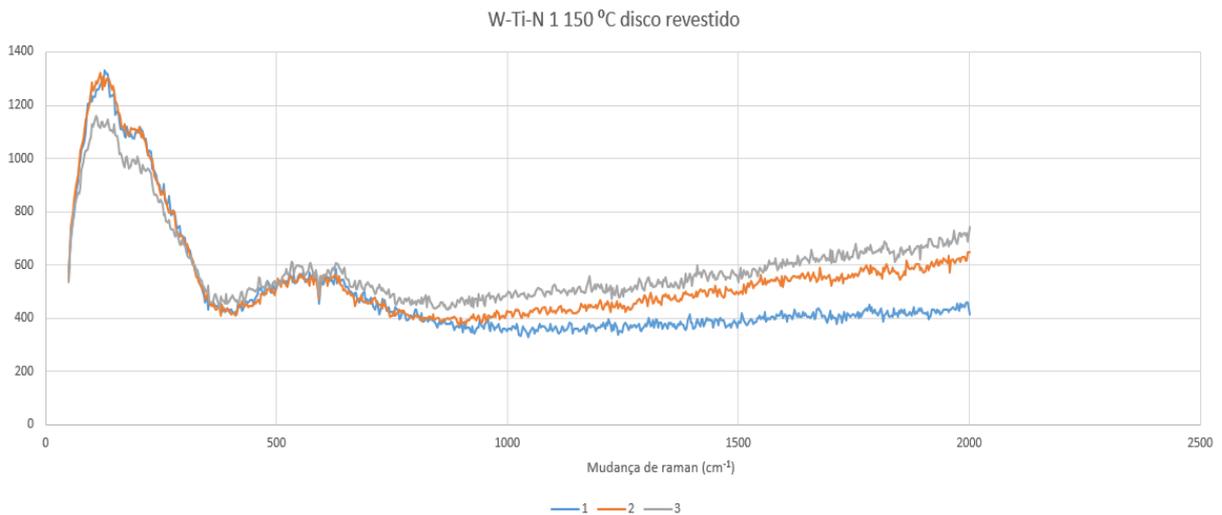


Figura B 1 Espectros de Raman da amostra W-Ti-N 1 ensaiada a 150 °C.

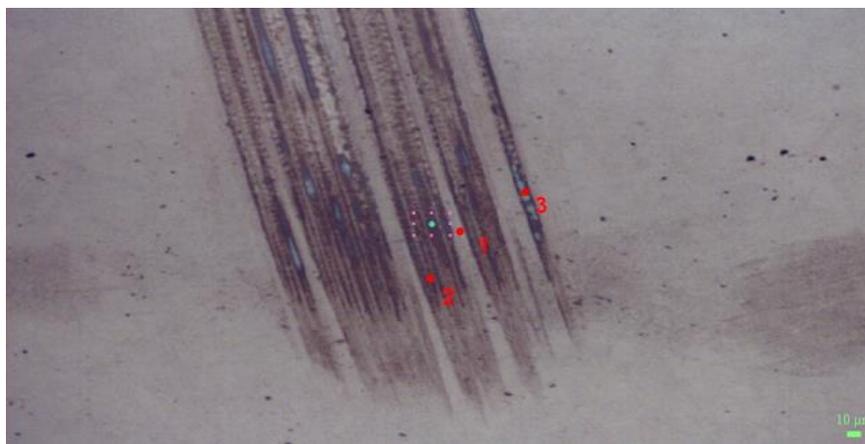


Figura B 2 Locais onde foram efetuados os testes de Raman.

Os primeiros dois picos a aproximadamente 140 e 220 cm^{-1} e o quarto pico a aproximadamente 635 cm^{-1} são de TiO_2 [21]. A aproximadamente 540 cm^{-1} deve tratar-se de nitreto de titânio [22]. Não existe nenhum pico na zona dos 700 cm^{-1} , que corresponde a óxidos de ferro[23],o que significa que não se criou camada de transferência ou terceiro corpo.

ANEXO C

Os perfis apresentados na Figura C 1, Figura C 2 e Figura C 3 demonstram a grande diferença entre o desgaste das amostras revestidas e não revestidas.

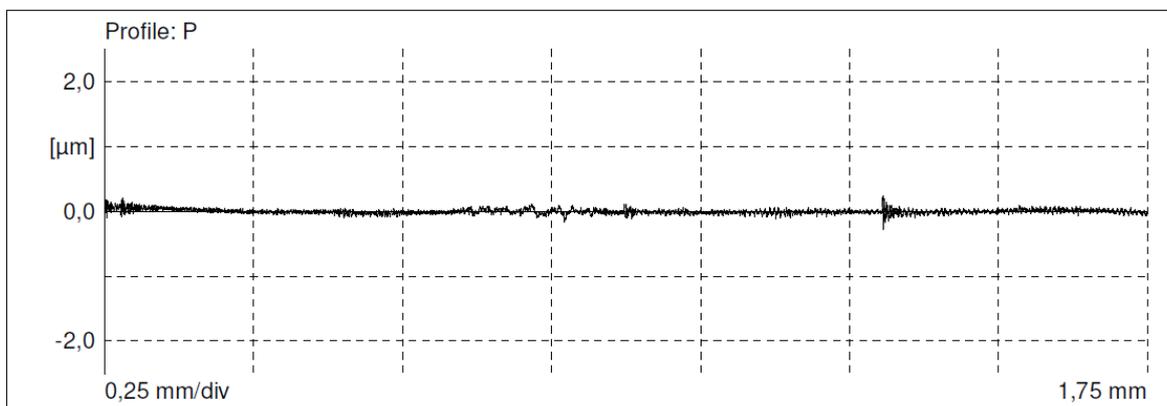


Figura C 1 Perfilometria da pista de desgaste do disco revestido W-Ti-N 1 a 150 °C.

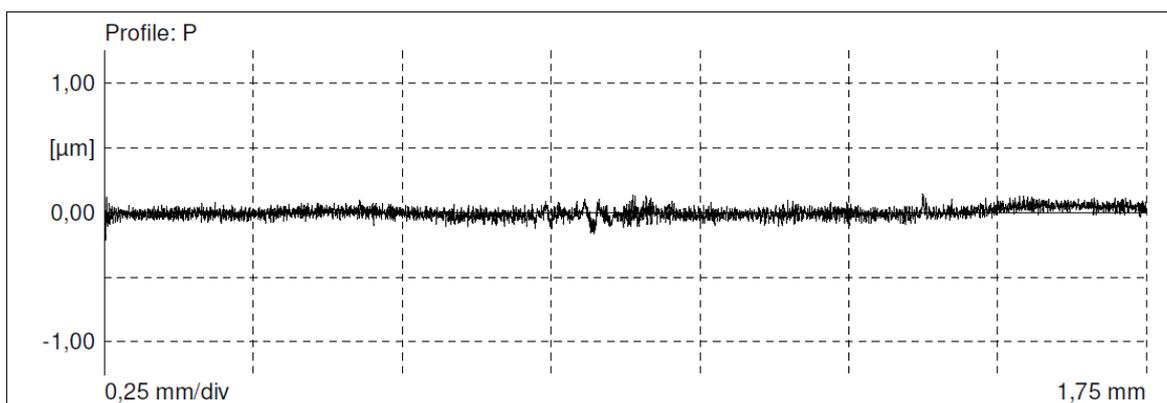


Figura C 2 Perfilometria da pista de desgaste do disco revestido W-Ti-N 2 a 80 °C.

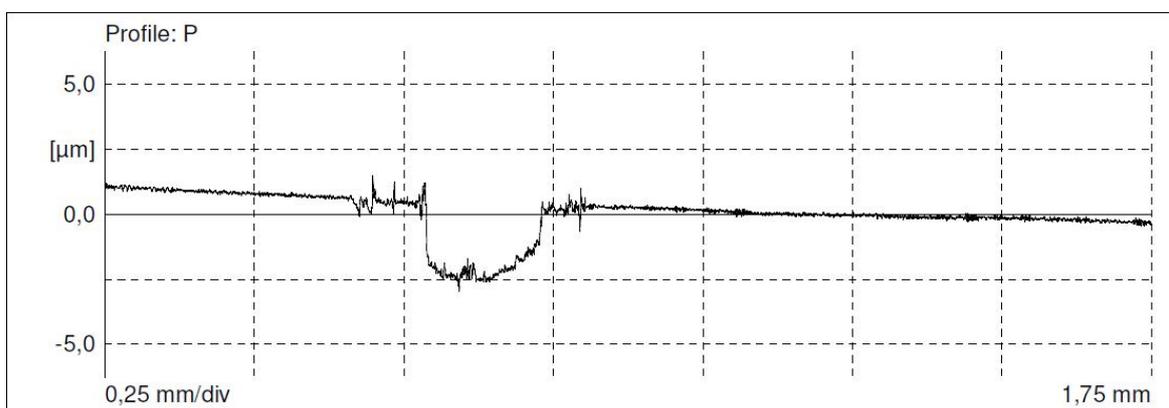


Figura C 3 Perfilometria da pista de desgaste do disco do ensaio aço-aço a 80 °C.