



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DOS MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO DO DESGASTE E POSTERIOR CORROSÃO DO
SISTEMA DUPLEX AISI 4140 NITRETADO/CrN EM BIOETANOL
COMBUSTÍVEL**

Aline Luísa Bandeira

Caxias do Sul

2012

ALINE LUÍSA BANDEIRA

COMPORTAMENTO DO DESGASTE E POSTERIOR CORROSÃO DO SISTEMA
DUPLEX AISI 4140 NITRETADO/CrN EM BIOETANOL COMBUSTÍVEL

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Co-orientador(a): Prof^a. Dra. María Cristina Moré
Farias

Caxias do Sul, 21 de setembro de 2012

Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico (CNPq)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B214c Bandeira, Aline Luísa, 1986-
Comportamento do desgaste e posterior corrosão do sistema duplex AISI 4140 nitreto/CrN em bioetanol combustível / Aline Luísa Bandeira. - 2012.
136 p. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.
“Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa, co-orientadora
Prof.^a. Dr.^a Maria Cristina Moré Farias

1. Filmes finos - Nitreto de cromo. 2. Corrosão e anticorrosivos 3.
Revestimentos. 4. Materiais - Testes. 5. Biocombustíveis.

I. Título

CDU 2.ed.: 621.794:661.56

Índice para catálogo sistemático:

1. Filmes finos – Nitreto de Cromo	621.794:661.56
2. Corrosão e anticorrosivos	620.19
3. Revestimentos	621.793
4. Materiais - Testes	620.178.1
5. Biocombustíveis	620.952:58

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado – CRB 10/1355

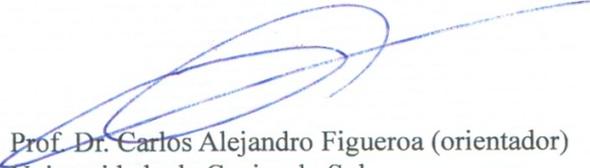
**"Comportamento do desgaste e posterior corrosão do sistema duplex AISI 4140
nitretado/CrN em bioetanol combustível".**

Aline Luisa Bandeira

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 21 de setembro de 2012.

Banca Examinadora:



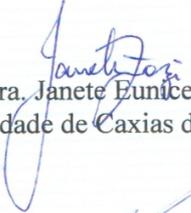
Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dra. Maria Cristina Moré Farias (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Amilton Sinatora
Universidade de São Paulo



Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares
Universidade de Caxias do Sul

Aos meus pais, Maria e Airto

Meus irmãos, Marina e Tiago

Ao meu amor, André

“Você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais...”

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre em meu caminho.

Ao meu orientador Prof. Carlos Figueroa, pela oportunidade, orientação, dedicação do desenvolvimento deste trabalho e por contribuir com meu crescimento profissional.

À minha co-orientadora Prof^a Maria Cristina Moré Farias, pelos ensinamentos, dedicação, contribuição para o andamento deste trabalho e pela profissional que és.

Aos amigos Lílian Rossa Beltrami, Rosiana Boniatti, Tatiana Pacheco, Ana Claudia Rangel, Israel Kringdes, Felipe Cemin e Ronaldo Trentin pelos momentos de estudo, descontração e grande amizade. A todos vocês e ao Patrick Conte, obrigada por me dar motivação nesta caminhada.

Ao Coordenador do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais Prof. Israel Baumvol pelos ensinamentos.

Ao Prof. César Aguzzoli pela ajuda inicial deste trabalho no laboratório LESTT.

À Cíntia, sempre prestativa no auxílio das análises de DRX.

A secretária do PGMAT Margarida Hens Borges pela atenção com que nos atende sempre e pela amizade criada nestes anos.

A todos os professores do PGMAT pelos conhecimentos passados durante suas aulas.

Aos colegas de mestrado pelo companheirismo de todos os dias.

Ao Prof. Marcos Vasconcellos e ao técnico Júlio Schoffen do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, onde foram realizados os ensaios de desgaste.

À Escola Politécnica de São Paulo pela realização dos ensaios de microesclerometria linear.

À PUC-RJ e ao Prof. Marcelo Maia da Costa, onde foram feitas as análises de Raman.

Enfim a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada!!!

SUMÁRIO

Capítulo I	14
1 INTRODUÇÃO	14
Capítulo II	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Tratamento duplex.....	19
2.2 Filmes de nitreto de cromo	23
2.3 Tribologia: abordagem conceitual.....	23
2.3.1 Atrito	25
2.3.2 Desgaste	33
2.4 Tribologia de filmes finos	39
2.5 Corrosão de aços em bioetanol	41
2.6 Técnicas de caracterização	43
2.6.1 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	43
2.6.2 Difração de Raios X (DRX).....	44
2.6.3 Ensaio de Dureza	46
2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
2.6.5 Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	51
2.6.6 Microscopia Óptica	51
2.6.7 Microesclerometria linear.....	52
2.6.8 Perfilometria	53
2.6.9 Espectroscopia Raman.....	54
Capítulo III	57
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
3.1 Obtenção das amostras.....	58
3.1.1 Preparação das amostras.....	59
3.1.2 Nitretação a plasma.....	60
3.1.3 Deposição dos filmes finos de CrN.....	61
3.2 Caracterização inicial dos materiais.....	61
3.2.1 Estequiometria e espessura do filme.....	61
3.2.2 Fases cristalinas nos substratos e filme	62
3.2.3 Dureza do substrato e filme	62
3.2.4 Caracterização microestrutural do substrato, camada nitretada e filme	63
3.2.5 Adesão do filme ao substrato	63
3.3 Caracterização do desgaste e do atrito	63
3.3.1 Ensaio de desgaste por deslizamento	63
3.3.2 Coeficiente de atrito.....	64

3.3.3	Taxa de desgaste	65
3.3.4	Mecanismos de desgaste	65
3.3.5	Dureza das trilhas de desgaste.	66
3.4	Caracterização da corrosão.....	66
3.4.1	Ensaio de imersão	66
3.4.2	Comportamento frente à corrosão	67
Capítulo IV.....		68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO		68
4.1	Caracterização inicial do substrato e revestimento.....	68
4.1.1	Microestrutura inicial do substrato	68
4.1.2	Taxa de deposição, estequiometria e espessura do filme	70
4.1.3	Análise das fases cristalinas.....	72
4.1.4	Adesão dos filmes finos de CrN	75
4.1.5	Dureza do substrato e filme	77
4.2	Caracterização tribológica	78
4.2.1	Coeficiente de Atrito	78
4.2.2	Taxa de desgaste	79
4.2.3	Desgaste: análise morfológica e química	81
4.2.1	Dureza das trilhas de desgaste	106
4.3	Corrosão.....	109
4.3.1	Corrosão antes do desgaste.....	109
4.3.2	Corrosão após o desgaste.....	113
4.4	Discussão final.....	118
CAPÍTULO V.....		124
5 CONCLUSÕES.....		124
CAPÍTULO VI.....		127
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das camadas de nitretação.....	21
Figura 2 - Processo de deposição por <i>Magnetron Sputtering</i>	22
Figura 3 – Dureza em função da distância da superfície de aço com tratamento de nitretação a plasma (NP), revestimento de PVD e combinação de NP e PVD; CZ: Zona de Compostos, DZ: Zona de Difusão. Adaptado de [11].	23
Figura 4 – Elementos do tribossistema. Adaptado de [27].	24
Figura 5 - Parâmetros envolvidos no contato tribológico. Adaptado de [29].	25
Figura 6 - Estudos de Leonardo da Vinci: (a) força de atrito entre superfícies horizontais e planos inclinados; (b) influência da área de contato aparente sob a força de atrito; (c) força de atrito em um plano horizontal por meio de roldana; (d) torque de atrito em uma seção semicircular [33].	27
Figura 7 - Diagrama esquemático ilustrando o modelo de Coulomb para o atrito de deslizamento. Adaptado de [31].	28
Figura 8 - Configurações atômicas geradas pela simulação de dinâmica molecular [36].	30
Figura 9 - Representação da medida do raio atômico médio.	31
Figura 10 - Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico [37].	32
Figura 11 - Correlação entre potencial iônico e coeficiente de atrito para vários óxidos [37].	32
Figura 12 - Descrição dos termos importantes do desgaste [35].	34
Figura 13 – Formação de partículas de desgaste no mecanismo de desgaste adesivo. Adaptado de [46].	36
Figura 14 – Formação de ranhuras e sulcamento durante o desgaste adesivo. [30]	36
Figura 15 – Mecanismo de desgaste oxidativo adaptado	37
Figura 16 – (a) Desgaste abrasivo a dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três corpos [27].	38
Figura 17- Mecanismos de desgaste abrasivo. Adaptado de [27].	39
Figura 18 – Taxa de desgaste do anel em diferentes tratamentos superficiais. Adaptado de [53].	40
Figura 19 – Adaptação do esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X [65].	45
Figura 20 – Geometria rasante num experimento de difração de raios X. A intensidade I_0 dos raios X incidentes é reduzida para $I(z)$ após atravessar uma distância z dentro do material [66].	46
Figura 21 – Sequência de operações de dureza Rockwell [67].	48
Figura 22 – Representação esquemática: (a) carregamento/descarregamento e (b) seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. [70].	49
Figura 23 – Esquema de funcionamento da microesclerometria linear.	53
Figura 24 – Características topográficas de uma superfície. Adaptado de [35]	54

Figura 25 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh (elástico) e Raman (inelástico).	55
.....	
Figura 26 – Organograma do procedimento experimental	57
Figura 27 – Micrografia do aço AISI 4140 temperado e revenido (ToTo).....	69
Figura 28 – Micrografia transversal da amostra nitretada com filme fino de CrN (Duplex).	69
Figura 29 – Espectro de RBS para um filme fino de CrN sobre carbono.	71
Figura 30 – Taxa de deposição do CrN.....	72
Figura 31 – Difratomogramas (a) aço AISI 4140 tratado termicamente (b) aço nitretado.	74
Figura 32 – Difrátograma do filme fino de CrN.	75
Figura 33 – Ensaio de microesclerometria linear para (a) Aço AISI 4140 temperado e revenido com revestimento de CrN (ToTo_CrN), (b) Duplex sem têmpera e revenimento e (c) Condição duplex.....	76
Figura 34 – Evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio de desgaste por deslizamento em ambientes (a) a seco e (b) em EHC.....	78
Figura 35 - Trilha de desgaste (a) ToTo, (b) NiT e (c) Duplex em EHC, (d) Duplex em EHC com óleo lubrificante e (e) Duplex em óleo.....	80
Figura 36 - Taxa de desgaste para diferentes ensaios	81
Figura 37 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado a seco (a) 80x e (b) detalhe da trilha 1200x.....	82
Figura 38 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado a seco.....	83
Figura 39 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 temperado e revenido desgastado em EHC.	84
Figura 40 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado ensaiado a seco (a) 80x e (b) detalhe da trilha 5000x.	85
Figura 41 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 nitretado ensaiado a seco.....	86
Figura 42 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 nitretado desgastado a seco. ..	87
Figura 43 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado a seco (a) 100x e (b) detalhe da trilha 3000x.	88
Figura 44 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha $K\alpha$), (b) do Fe (linha $K\alpha$) e (c) do O (linha $K\alpha$) para o aço duplex ensaiado a seco.	89
Figura 45 - Espectros de Raman para a condição duplex desgastado a seco.....	90
Figura 46 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC (a) 80x e (b) detalhe da trilha 3000x.....	92
Figura 47 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC.....	93
Figura 48 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 temperado e revenido desgastado em EHC.....	93
Figura 49 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado e ensaiado em EHC (a) 80x e (b) detalhe da trilha 3000x.	94

Figura 50 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 nitretado e ensaiado em EHC.....	95
Figura 51 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 nitretado desgastado em EHC.	96
Figura 52 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado em EHC (a) 100x e (b) detalhe da trilha 4000x.	97
Figura 53 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha $K\alpha$), (b) do Fe (linha $K\alpha$) e (c) do O (linha $K\alpha$) para o aço duplex ensaiado em EHC.	98
Figura 54 - Espectros de Raman para a condição duplex desgastado em EHC.....	99
Figura 55 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado em EHC com agregado de óleo lubrificante (a) 80x e (b) detalhe da trilha 5000x. ...	101
Figura 56 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha $K\alpha$), (b) do Fe (linha $K\alpha$) e (c) do O (linha $K\alpha$) para o aço duplex ensaiado em EHC com agregado de óleo lubrificante.....	102
Figura 57 - Espectros Raman para a condição duplex desgastado em EHC com agregado de óleo lubrificante.....	103
Figura 58 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado óleo lubrificante (a) 120x e (b) detalhe da trilha 3500x.	104
Figura 59 – Mapeamento de raios X por EDS (a) do Cr (linha $K\alpha$), (b) do Fe (linha $K\alpha$) e (c) do O (linha $K\alpha$) para o aço duplex ensaiado em óleo lubrificante.....	105
Figura 60: Espectros Raman para a condição duplex desgastado em óleo lubrificante.....	106
Figura 61 – Dureza das superfícies desgastadas das condições ToTo, NiT e duplex em EHC e da condição duplex em mistura de EHC com óleo lubrificante.....	107
Figura 62 – Taxa de desgaste, razão da dureza e índice de plasticidade das superfícies desgastadas das condições ToTo, Nit e duplex em EHC e da condição duplex em mistura de EHC com óleo lubrificante.....	108
Figura 63 – AISI 4140 temperado e revenido em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.....	110
Figura 64 – ToTo_Nit em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.	111
Figura 65 – Substrato após tratamento duplex em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.	112
Figura 66 – ToTo_CrN em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.....	113
Figura 67 – Aço AISI 4140 tratado termicamente em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.	114
Figura 68 – Aço AISI 4140 nitretado em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.....	116
Figura 69 – Sistema duplex em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.....	117
Figura 70 – Mapa das relações tribológicas e mecanismos de desgaste dos diferentes tratamentos superficiais e meios de lubrificação.	122

Figura 71 - Mecanismo de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC.	123
Figura 72 - Mecanismo de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado em EHC.	123
Figura 73 - Mecanismo de desgaste para a condição duplex ensaiado em EHC. ..	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições das amostras de aço AISI 4140.....	58
Tabela 2 – Composição do aço AISI 4140	59
Tabela 3 – Parâmetros de nitretação a plasma.....	60
Tabela 4 – Parâmetros da deposição dos filmes finos de CrN.....	61
Tabela 5 – Composição etanol hidratado combustível simulado, baseado no Regulamento Técnico nº3/2011.....	66
Tabela 6 - Resumo dos resultados de desgaste ensaiados a seco e em EHC.....	119
Tabela 7 – Resumo dos resultados de desgaste para a condição duplex.	120

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do comportamento tribológico e corrosivo do aço AISI 4140 temperado e revenido, nitretado a plasma e posteriormente revestido com filme fino de CrN, em contato com etanol hidratado combustível. A caracterização das diferentes condições da superfície foi feita por meio das análises de RBS, MEV, DRX, microesclerometria linear e nanoindentação. O coeficiente de atrito foi determinado por meio de ensaios de desgaste por deslizamento tipo esfera-sobre-disco, em diferentes condições de tratamento do aço AISI 4140 (temperado e revenido, nitretado e duplex) e de lubrificação (a seco, em etanol, em mistura de etanol com óleo lubrificante e em óleo lubrificante). A taxa de desgaste foi estimada por medidas de perfilometria nas trilhas de desgaste. Os mecanismos de desgaste foram determinados com auxílio das técnicas de MEV e EDS, para avaliação microestrutural e química em termos qualitativos das superfícies desgastadas, e da espectroscopia Raman para análise dos compostos químicos presentes. A corrosão foi avaliada por meio de ensaios de imersão em etanol hidratado combustível seguindo a norma NBR 8265, antes e após os ensaios de desgaste. O aço AISI 4140 com tratamento duplex (nitretado/CrN) ensaiado em óleo lubrificante apresentou os menores valores de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste. Esse comportamento está associado à formação de um tribofilme composto de óxido de cromo, com elevado potencial iônico, resultante da interação do filme de CrN com o óleo lubrificante durante o contato por deslizamento. A condição duplex apresentou maior resistência à corrosão em relação ao aço AISI 4140 temperado e revenido e ao aço AISI 4140 nitretado.

Palavras-chave: Bioetanol, Revestimentos de CrN, Tribologia, Corrosão.

ABSTRACT

This work shows a study of the tribological and corrosive behaviour of AISI 4140 steel previously quenched and tempered, plasma nitrided and then coated with CrN thin film, in contact with hydrated ethanol fuel. The surface characterization was performed by means of RBS, SEM, XRD, linear microscratch and nanoindentation techniques. The friction coefficient was determined by ball-on-disc sliding wear tests, under different treatment conditions of the AISI 4140 steel (quenched and tempered, nitrided and duplex), as well as different lubrication conditions (dry, with ethanol, with a mixture of ethanol and lubricant oil and with lubricant oil). Wear rate was estimated with profilometry measurements on the wear tracks. Wear mechanisms were determined by SEM and EDS techniques in order to evaluate the microstructure and qualitative elemental composition of the worn out surfaces, and by Raman spectroscopy in order to determine the type of chemical compounds. Corrosion was evaluated by immersion tests in accordance with NBR 8265, before and after the wear tests. AISI 4140 steel with duplex treatment (nitrided/CrN) tested in lubricant oil displayed the lowest values of friction coefficient and wear rate. This behaviour is associated with the formation of a chromium oxide tribofilm, with high ionic potential, originated from the interaction of the CrN film and oil in sliding contact. The material treated in the duplex condition showed a higher corrosion resistance than AISI 4140 steel after heat treatment or plasma nitriding process.

Key-words: Bioethanol, CrN coatings, Tribology, Corrosion.

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é pioneiro na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar em larga escala e na posterior aplicação em larga escala deste combustível renovável na frota automobilística. O uso do etanol diminui a dependência por combustíveis procedentes de fontes não renováveis tais como petróleo e gás e, ainda diversifica a matriz energética nacional. Este destaque foi devido ao programa Pró-Alcool, implantado na década de 70 no Brasil [1]. Recentemente, a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) classificou o etanol brasileiro como o biocombustível menos poluente do planeta. Sendo assim, o etanol já reconhecido no mercado interno, passa a ter reconhecimento no mercado internacional [2].

A utilização do etanol no lugar da gasolina significa compensar 85% de emissão de gases do efeito estufa, implicando na redução de resíduos poluentes e melhoria na qualidade do ar [3]. E ao contrário da gasolina, o etanol não é nocivo ao meio ambiente no caso ocorram derramamentos ou vazamentos. Por possuir estes atributos, o etanol é denominado como combustível alternativo ou combustível adicional para motores de combustão interna, conhecidos como motores *flex fuel*.

Os motores com a tecnologia *flex fuel* permitem o funcionamento do veículo com álcool e/ou gasolina, onde os dois combustíveis podem ser misturados em qualquer proporção. Esta flexibilidade na escolha ou mistura dos combustíveis é possível devido ao sistema eletrônico de gerenciamento do motor. Porém, existem modificações físicas presentes num motor *flex fuel*, tais como: pistões adequados às

variações na taxa de compressão e cargas térmicas e pressões maiores; anéis de pistão em aço devido ao maior desgaste, condições de funcionamento menos lubrificadas e temperaturas mais elevadas, bicos injetores com maior vazão para atender o funcionamento em álcool e unidade de controle eletrônico do motor com mapeamento adaptado para as diversas proporções de mistura entre os combustíveis [1]. Além disso, em condições normais de funcionamento, a lubrificação dos componentes do motor se dá pelo uso de óleos lubrificantes automotivos. Porém, podem ocorrer vazamentos do combustível para esses componentes que introduzem uma interação lubrificante e combustível que produz alterações físicas, químicas, mecânicas e tribológicas das superfícies em contato, devido ainda às diferenças entre combustíveis hidrocarbonetados e oxigenados.

A utilização do etanol como combustível automotivo resulta em seu contato com os mais diversos materiais metálicos que constituem os sistemas veiculares, de transporte e armazenamento, o que pode ocasionar a corrosão dos componentes metálicos. Este tipo de dano está diretamente relacionado com a qualidade do etanol, visto que ele puro não ocasiona corrosão [4].

Revestimentos de filmes finos têm se tornado uma das alternativas para aumento da vida útil de peças metálicas veiculares. Por exemplo, filmes finos de CrN aplicados por Deposição Física de Vapor (PVD) são amplamente utilizados em anéis de pistão, por sua excelente resistência à corrosão e ao desgaste [5].

Dada a grande necessidade de se controlar o desgaste, o atrito e a lubrificação dos sistemas automotivos, a importância econômica da tribologia vem sendo reconhecida nas últimas décadas. O atrito, que pode resultar em desgaste, é responsável por 15% das perdas da potência do motor, um valor maior do que o

repassado para as rodas do carro (12%). Considerando uma melhoria de 20% das propriedades tribológicas, poderia se alcançar uma economia de 300 milhões de reais por ano em consumo de combustível, reduzindo a emissão de CO₂ em 37.500 toneladas, apenas na região de São Paulo [6].

O uso do etanol traz algumas diferenças tribológicas não muito bem compreendidas, como a diluição de combustível em óleo lubrificante, principalmente na partida a frio e o ambiente corrosivo em que o motor está submetido. Em condições específicas de uso, falhas como fragmentação em anéis de pistão nitretados, têm sido observadas com o uso de etanol combustível. Além disso, motores *flex* apresentam maior pico de pressão de combustão, o que aumenta o desgaste do anel por *scuffing* [5].

Vários esforços têm sido dedicados no entendimento dos problemas de corrosão, comumente encontrados em ambientes de combustível bioetanol hidratado. Para o aço carbono, a corrosão por pites, em vários ambientes aquosos, tem sido completamente entendida [7,8]. Porém, há relativamente poucos trabalhos na literatura que mostram o comportamento da corrosão em ambientes alcoólicos não-aquosos [9]. Além do mais, existem poucos estudos da interação de bioetanol em superfícies modificadas a plasma utilizadas em peças automotivas.

Por conseguinte, o objetivo geral deste trabalho é o estudo do comportamento de desgaste e atrito e posterior corrosão em sistemas duplex AISI 4140 nitretado/CrN em contato com bioetanol hidratado combustível simulado (EHC). Os objetivos específicos se consistem em: depositar filmes finos de CrN sobre diferentes condições de substrato de aço AISI 4140 com e sem tratamento térmico e, após modificação a plasma via nitretação, e caracterizar físico, químico e

mecanicamente os sistemas resultantes; avaliar os mecanismos de desgaste em tribossistema a seco e em três condições de lubrificação (EHC, em mistura EHC com óleo lubrificante e em óleo lubrificante) e o estudo da corrosividade dos sistemas antes e após terem sido desgastados.

Para a realização do trabalho, foram depositados filmes finos de nitreto de cromo em substratos previamente nitretados a plasma, utilizando equipamentos do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos da Universidade de Caxias do Sul (LESTT- UCS). Na caracterização inicial se fez uso das técnicas de: Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) para avaliar a estequiometria e taxa de deposição do revestimento; Difração de Raios X (DRX) para identificar a estrutura cristalina; Microesclerometria linear para avaliar a adesão do filme no aço AISI 4140; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a microestrutura das amostras, nanoindentação para medir a dureza dos materiais. O estudo do desgaste e atrito foi realizado utilizando um tribômetro com contato esfera-sobre-disco, na qual os mecanismos de desgaste foram avaliados por MEV e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) para análise microestrutural e química, Perfilometria para avaliação da taxa de desgaste e por Espectroscopia Raman para identificar os compostos presentes na superfície antes e após ensaios de desgaste. A avaliação da corrosão foi realizada em imersão em EHC e a avaliação foi realizada por Microscopia Ótica (MO) e MEV.

A estrutura do trabalho está organizada da seguinte forma: a revisão bibliográfica é dividida em seis tópicos (tratamento duplex, filmes de nitreto de cromo, conceitos gerais de tribologia, tribologia de filmes finos, corrosão em bioetanol e técnicas de caracterização). O procedimento experimental é organizado em quatro itens (obtenção das amostras, caracterização inicial dos materiais,

caracterização do desgaste e do atrito e caracterização da corrosão). Os resultados e discussão são apresentados em quatro tópicos (caracterização inicial, caracterização tribológica, corrosão e discussão). Por fim é exibida a conclusão deste trabalho.

Capítulo II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tratamento duplex

Nos tratamentos que envolvem tecnologias de engenharia de superfície, a combinação de dois tratamentos diferentes, como por exemplo, a nitretação seguida de deposição de revestimento, recebe o nome de processo duplex. O principal atributo desta combinação é o aumento da capacidade de suporte de carga do substrato [10,11], devido ao endurecimento deste substrato pelo processo de nitretação a plasma. Como resultado direto deste endurecimento prévio do substrato, tem-se o aumento da adesão do par filme-substrato e, conseqüentemente, uma melhora das propriedades tribológicas e mecânicas [12,13].

A nitretação a plasma é uma técnica empregada na modificação de superfícies metálicas com a finalidade de aumentar a dureza, a resistência ao desgaste e à fadiga de materiais metálicos ferrosos e não ferrosos [11,14]. Este processo de nitretação consiste na incorporação de nitrogênio na superfície do material e posterior difusão do mesmo na peça. Tanto na superfície quanto na zona de difusão, o nitrogênio forma ligações com o ferro presente no substrato, conduzindo a formação de compostos das fases γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N, além de formar nitretos com os outros elementos de liga [15].

No processo de nitretação a plasma, a peça que será tratada é confinada em uma câmara evacuada na qual é conservado um fluxo controlado de uma mistura

gasosa, comumente de N_2-H_2 onde é produzido o plasma. O plasma é alcançado num regime de descarga normal aplicando-se uma tensão elétrica da ordem de 500 a 1000 V entre a peça (cátodo) e o ânodo que é, normalmente, a própria parede interna da câmara. A peça é aquecida durante o processo pelo bombardeamento iônico, a temperaturas suficientes para provocar a difusão dos átomos de nitrogênio no material. Concomitantemente ao processo, ocorre uma série complexa de reações químicas na interface sólido-plasma que permitem a incorporação do nitrogênio nas primeiras nanocamadas do material [16].

Dependendo dos parâmetros utilizados no processo de nitretação no ferro ou aço carbono/baixa liga, podem ser produzidas duas camadas ou zonas superficiais como mostradas na Figura 1. Identifica-se a camada de compostos que é a camada mais externa, constituída por uma ou duas fases de nitretos de ferro $\gamma'-Fe_4N$ e/ou $\epsilon-Fe_{2-3}N$ e outros nitretos de elementos de liga presente. Esta camada pode, também, ser denominada de “camada branca” devido à sua coloração característica quando observadas em ensaios metalográficos, após ataque com Nital. E a zona de difusão, que é a região do substrato sob a camada anterior e que, metalurgicamente, é uma ferrita saturada em nitrogênio com precipitados de nitretos dispersos. A concentração de nitrogênio decai à medida que se afasta da superfície, em direção ao interior do metal [17].

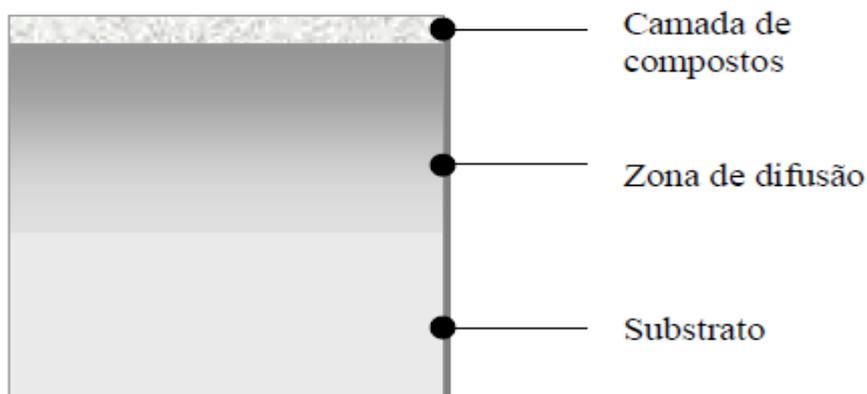


Figura 1 - Representação esquemática das camadas de nitretação

O processo PVD (Deposição Física de Vapor/ *Physical Vapor Deposition*) permite a deposição de revestimentos ainda mais resistentes ao desgaste e com outras funções, como menor coeficiente de transmissão de calor e eletricidade [11]. Neste processo umas das técnicas mais utilizadas na deposição de filmes finos é a técnica de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*), que permite o controle de grande parte dos parâmetros de deposição, possui alta reprodutibilidade, permite o trabalho em baixas temperaturas e utiliza gases inertes (argônio e nitrogênio). Este processo praticamente não gera resíduos, sendo, portanto, ecologicamente limpo [18,19].

A técnica de *magnetron sputtering* consiste no uso de um alvo metálico ou cerâmico (material do revestimento) e uma mistura de gases inertes (geralmente Ar) e reativos (N_2 ou O_2 , NH_2). O processo é iniciado pela aplicação de um campo elétrico e magnético na região próxima ao alvo metálico. As linhas deste campo magnético se fecham diante do alvo, provocando uma maior ionização do gás nesta região, formando-se o plasma. Os cátions de Ar são acelerados em direção ao alvo metálico devido à presença de um potencial elétrico negativo, fazendo com que átomos do alvo sejam ejetados. Se entre os gases que formam o plasma houver

espécies reativas (N_2 ou O_2), podem ocorrer reações químicas originando diferentes compostos, como por exemplo, o CrN [20]. Na Figura 2 tem-se uma imagem ilustrativa do interior da câmara onde ocorre o processo de *magnetron sputtering* descrito a cima.

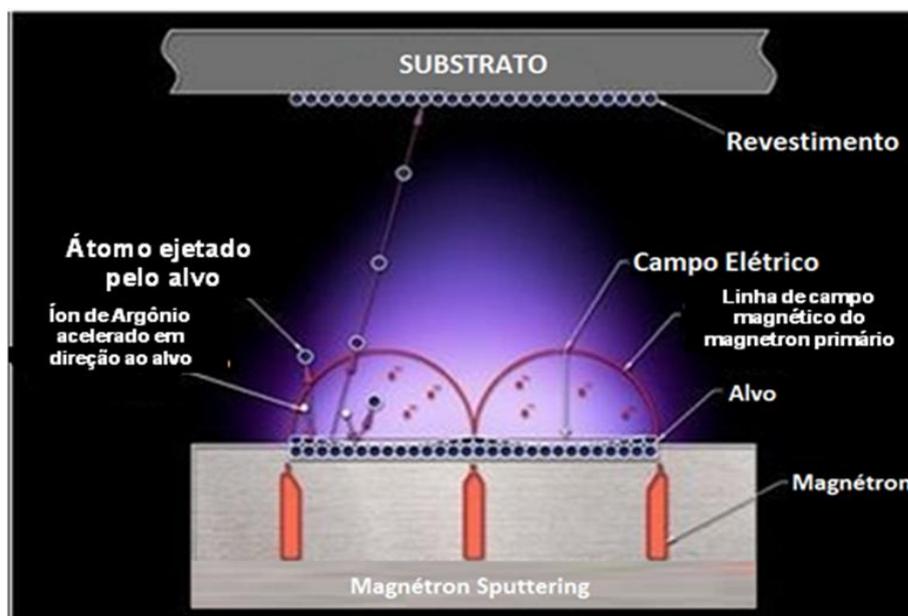


Figura 2 - Processo de deposição por *Magnetron Sputtering* [21].

A Figura 3 mostra esquematicamente, a variação de dureza em função da distância da superfície, para os tratamentos individuais e combinados de nitretação por plasma e PVD [11]. Somente com o revestimento tem-se uma dureza superior quando comparado com o material apenas nitretado, porém quando o revestimento é desgastado a dureza cai bruscamente chegando ao valor do substrato. Na combinação dos dois tratamentos, quando há o desgaste do revestimento, a dureza encontrada a seguir será da camada de compostos e a seguir a camada de difusão, provenientes da nitretação. Como resultado, o uso da nitretação antes da deposição gera um gradiente de dureza.

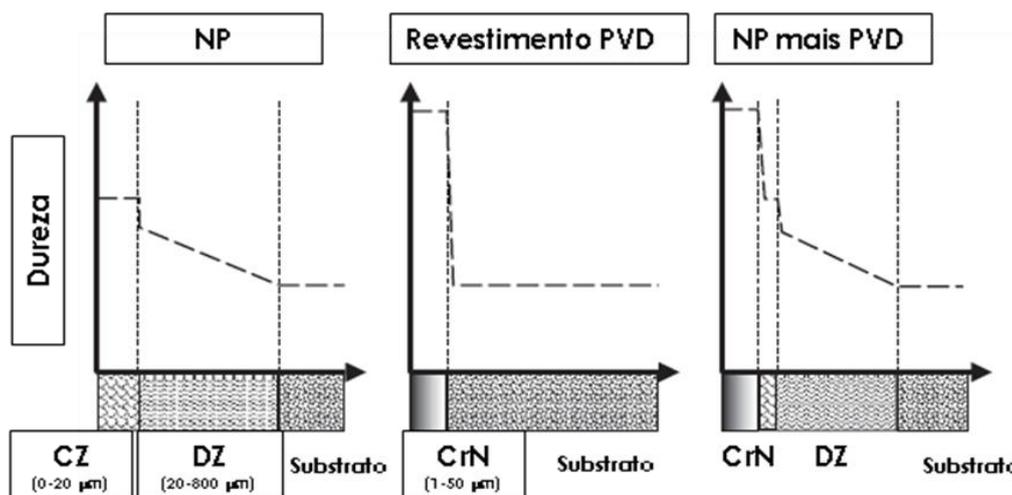


Figura 3 – Dureza em função da distância da superfície de aço com tratamento de nitretação a plasma (NP), revestimento de PVD e combinação de NP e PVD; CZ: Zona de Compostos, DZ: Zona de Difusão. Adaptado de [11].

2.2 Filmes de nitreto de cromo

Filmes finos de CrN têm sido extensivamente investigados dentro das aplicações de revestimentos protetores, devido aos seus níveis elevados de dureza, de resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, assim como baixos níveis de coeficiente de atrito [22,23,24]. Devido às estas características, nas últimas décadas, estes filmes têm sido amplamente aplicados em componentes de engenharia, como ferramentas de estampagem e partes de motores, onde se incluem os anéis de pistão [25].

2.3 Tribologia: abordagem conceitual

Tribologia, derivada das palavras grega *tribos* que significa tribo (roçar, esfregar) e *logos* que significa estudo, é definida como “ciência e tecnologia das superfícies que interagem entre si mediante um movimento relativo”. A palavra tribologia, em sua atual conotação, surgiu pela primeira vez na Inglaterra, em 1966,

em um relatório do Departamento de Educação e Ciência [26]. A tribologia abrange o estudo de atrito, desgaste e lubrificação.

Atrito e desgaste são resultados das características de um tribossistema (ou sistema tribológico), composto basicamente de quatro elementos, como mostrado na Figura 4. A estrutura do tribossistema é determinada pelos elementos ou corpos em contato (corpo e contracorpo), suas propriedades e interações entre eles [27].

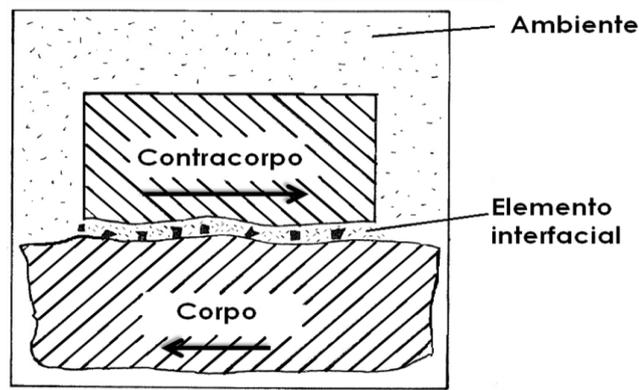


Figura 4 – Elementos do tribossistema. Adaptado de [27].

O corpo sólido é o material que sofre as interações dos outros elementos. O contracorpo pode ser um sólido, um líquido, um gás ou uma mistura destes. Já os lubrificantes e resíduos nos estados sólidos, líquidos, gasosos ou uma combinação entre estes, atuam como elemento interfacial.

A ação dos elementos ou a interação entre eles varia amplamente dependendo da estrutura do tribossistema. As interações físicas e químicas que ocorrem entre esses elementos podem resultar em destacamento de material da superfície do corpo sólido e/ou do contracorpo na forma de resíduos ou partículas de desgaste. O modo como esses resíduos de desgaste se formam determina os mecanismos de desgaste atuantes [28].

O contato tribológico é determinado por variáveis operacionais e estruturais, mudanças em níveis macro, micro e nano, que resultam em atrito, desgaste e mudanças no contato [29]. Os principais parâmetros que influenciam no processo tribológico são mostrados na Figura 5.

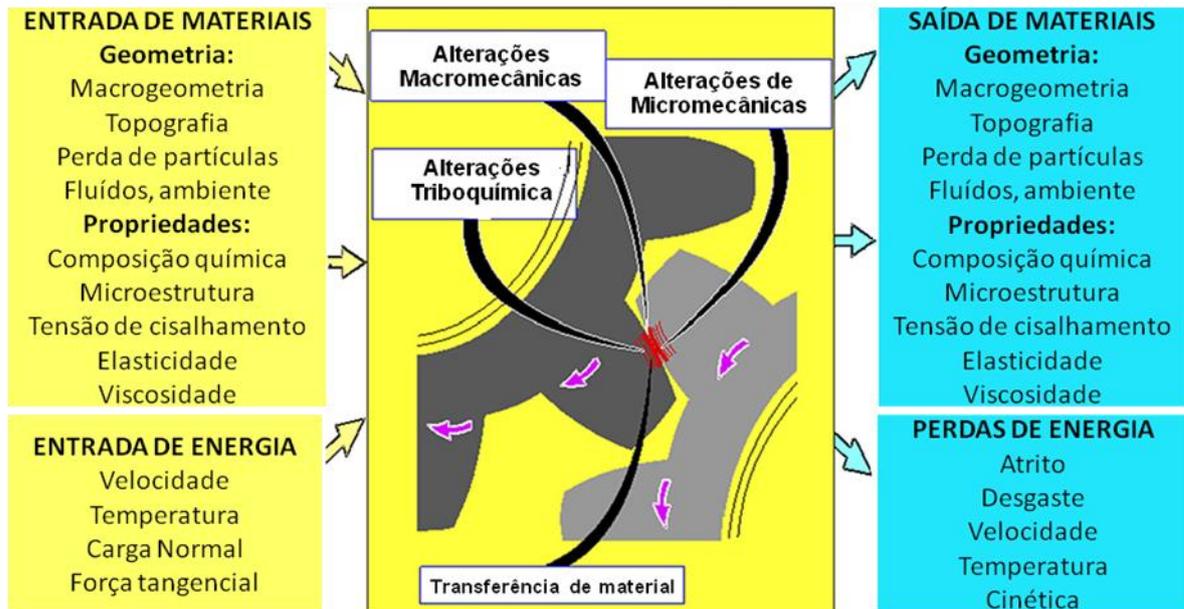


Figura 5 - Parâmetros envolvidos no contato tribológico. Adaptado de [29].

Durante o contato no deslizamento alguns destes parâmetros podem ser alterados, pois são formadas camadas superficiais, aparecimento de encruamento, ocorrência de aumento da temperatura local, e portanto, depois de um evento de deslizamento pode-se ter um novo conjunto de parâmetros que irão influenciar no atrito e o desgaste.

2.3.1 Atrito

Uma das definições atribuídas ao atrito diz que este é a dissipação de energia entre dois corpos deslizantes [30]. Sua magnitude é descrita como coeficiente de

atrito (μ), que é a razão entre a força de atrito (F_t) e a força normal (F_N) que pressiona os corpos entre si.

O atrito é descrito em três leis, sendo que as duas primeiras Leis do Atrito, usualmente aceitas, são atribuídas a Amontons (Guillaume Amontons, 1663-1706) ou a Amontons e Coulomb (Charles August Coulomb, 1736-1806):

1ª Lei do Atrito: A força de atrito é proporcional à carga normal;

2ª Lei do Atrito: A força de atrito é independente da área de contato aparente.

A terceira Lei do atrito é atribuída ao Coulomb e afirma que:

3ª Lei do Atrito: a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento [31].

Além destas, há registro de da Vinci (Leonardo di ser Piero da Vinci, 1452-1519) indicando que: (1) a força de esfregamento depende da natureza dos materiais em contato; (2) a força de esfregamento depende do grau de acabamento das superfícies em contato; (3) a força de esfregamento depende da presença de um fluido ou outro material interposto entre as superfícies; e (4) a força de esfregamento aumenta com a pressão aplicada por um corpo contra o outro [32].

Da Vinci realizou estudos sobre a força de atrito entre superfícies horizontais e inclinadas e também mostrou interesse pelos estudos da influência da área de contato aparente na resistência ao atrito (Figura 6) [33].

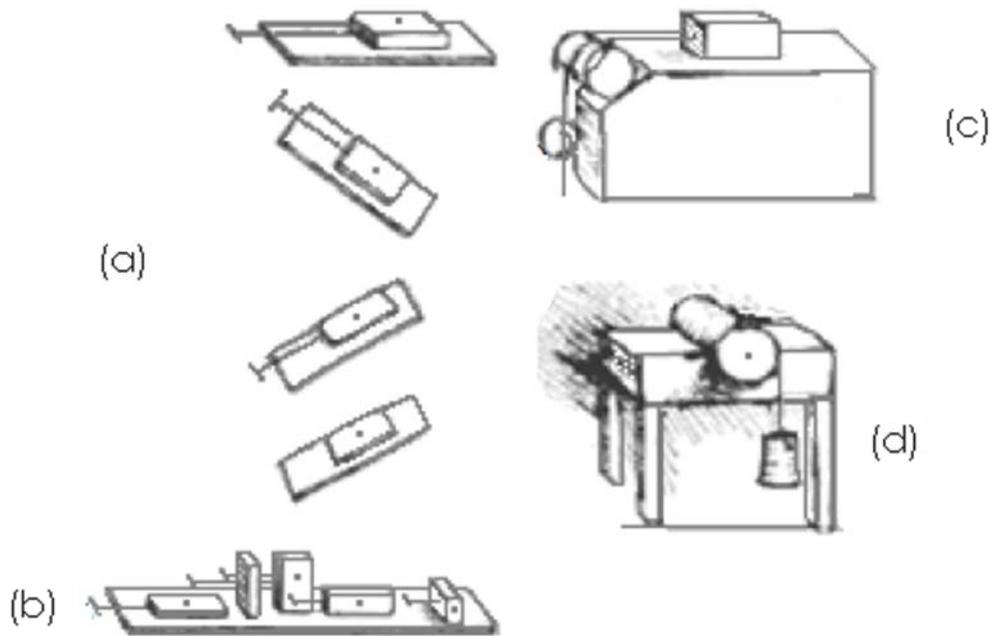


Figura 6 - Estudos de Leonardo da Vinci: (a) força de atrito entre superfícies horizontais e planos inclinados; (b) influência da área de contato aparente sob a força de atrito; (c) força de atrito em um plano horizontal por meio de roldana; (d) torque de atrito em uma seção semicircular [33].

O atrito entre superfícies deslizantes se deve a vários efeitos combinados, como a adesão entre as superfícies planas e a abrasão de partículas ou de asperezas duras. A contribuição relativa destes componentes depende dos materiais utilizados, a topografia da superfície e as condições de escorregamento interfacial [34].

Dentro das teorias clássicas de atrito se destacam o Modelo de Coulomb e o Modelo de Bowden e Tabor.

O Modelo de Coulomb considera o deslizamento entre duas superfícies a partir do contato entre as asperezas. Na Figura 7 está representado este modelo, onde a ação das asperezas das superfícies promove a separação das mesmas durante o deslizamento da posição A para a posição B. Da análise do trabalho realizado pela força de atrito (F_r) contra o da carga normal (W), obtém-se que o coeficiente de atrito

(μ) é igual à $\operatorname{tg}\theta$. No movimento que ocorre de B para C, a carga normal realiza o mesmo trabalho, ou seja, toda energia potencial armazenada na primeira fase é recuperada. Desta forma não ocorre dissipação de energia no ciclo completo, não havendo assim força de atrito [31].

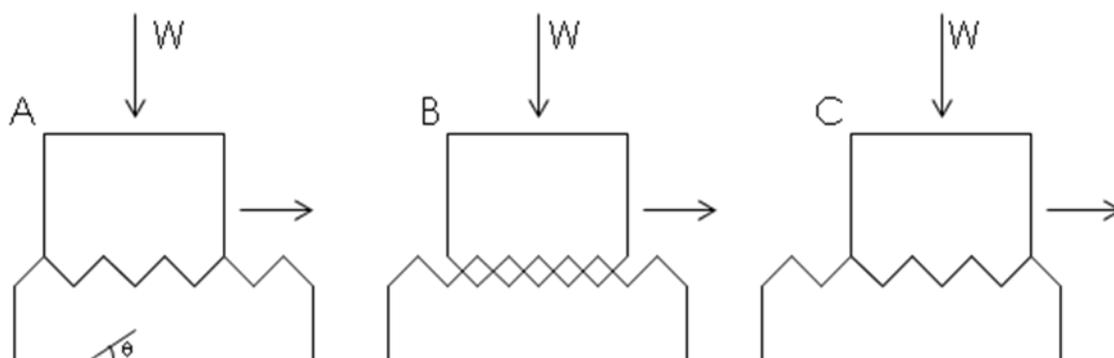


Figura 7 - Diagrama esquemático ilustrando o modelo de Coulomb para o atrito de deslizamento. Adaptado de [31].

O modelo desenvolvido por Bowden e Tabor, de atrito no deslizamento, considera a força de atrito devido à força de adesão entre as asperezas (junções entre asperezas) em contato, e devido à força de deformação necessária para provocar o sulcamento de uma superfície mais mole pelas asperezas de uma superfície mais dura [31].

Em escala microscópica todas as superfícies são rugosas, sendo assim, as asperezas de duas superfícies promovem interações físicas ou químicas que resultam no contato adesivo. Quando estas duas superfícies estão em movimento relativo, a formação e a ruptura das junções entre asperezas são governadas por uma força lateral considerada como a força de atrito devida à adesão. A componente de adesão tem origem nas forças de atração interatômica presentes no contato entre asperezas. A ocorrência de adesão e de transferência significativa de material é

favorecida por superfícies limpas, ou seja, livres de óxidos e livres de gases ou filmes adsorvidos, por condições de ultra-alto vácuo (pressões menores que 10^{-8} Pa) e por metais moles e dúcteis [31,35].

Estes fatos em microescala podem ser visualizados também em nanoescala, como na Figura 8, que mostra as configurações atômicas geradas pela simulação de dinâmica molecular entre uma ponteira de Ni e uma superfície plana de Au. Na Figura 8a é mostrado o sistema logo depois do contato, onde se observa a curvatura da superfície de Au sob a ação da ponteira de Ni e a cobertura parcial das bordas da ponteira pelo Au. A Figura 8b mostra este sistema após a separação do contato, ilustrando a aderência de camada de Au na ponteira de Ni e a formação de um pescoço de conexão muito fino. Já a Figura 8c apresenta a deformação da superfície do Au no ponto máximo de penetração da ponteira de Ni. Quando observada a Figura 8d, nota-se o afastamento da ponteira, o cobertura da mesma pelos átomos de Au e a formação de um pescoço maior. Por fim, a Figura 8e mostra a estrutura cristalina do pescoço formado e a extensão de deformações estruturais da superfície do Au [36].

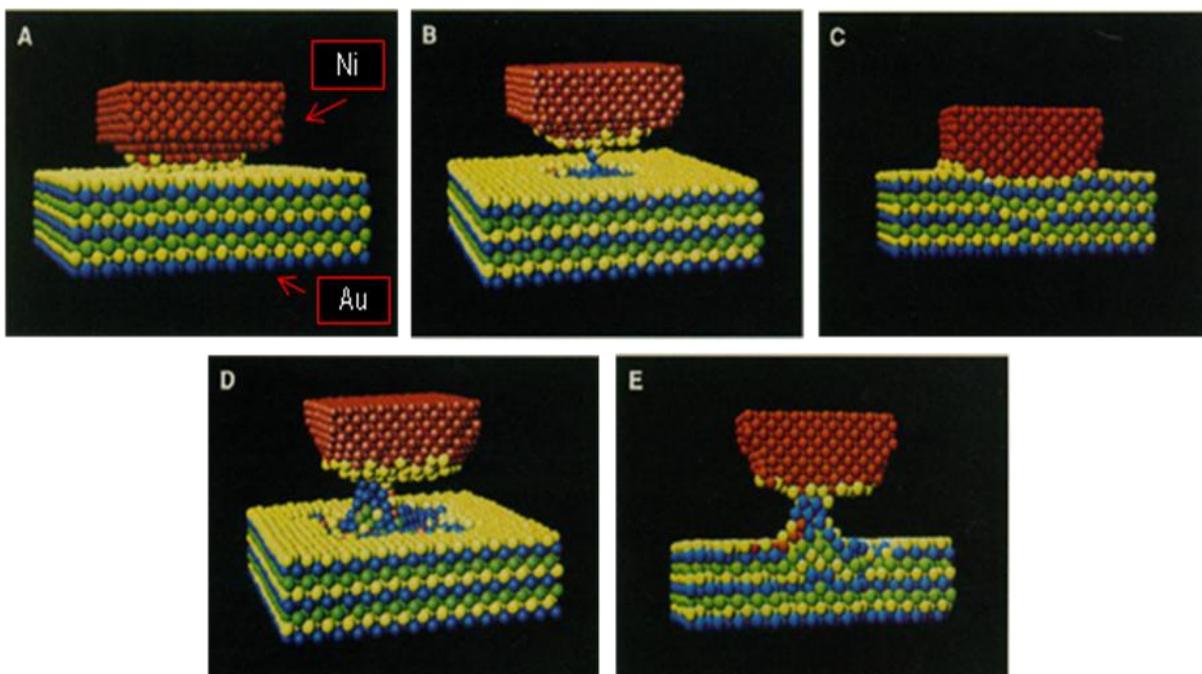


Figura 8 - Configurações atômicas geradas pela simulação de dinâmica molecular [36].

Modelo cristalino químico de Erdemir

O modelo cristalino químico (*crystal-chemical model*) proposto por Erdemir correlaciona o comportamento dos óxidos lubrificantes com o atrito. Este modelo propõe uma correlação entre o potencial iônico (φ) e o coeficiente de atrito [37,38].

O potencial iônico é definido como $\varphi = Z/r$, onde Z representa a carga do cátion, ou seja, o número de valência e o r é o raio do cátion [37]. Este modelo pode ser estendido aos sistemas de óxidos e nitretos, adotando a densidade de carga, situada no centro do cátion, em vez da medida do número de valência utilizado em Z . [39].

O raio atômico é definido como a meia distância entre dois centros de átomos vizinhos de um mesmo elemento. Na tabela periódica, geralmente o raio atômico aumenta com o período e decresce com o aumento do número do grupo. Quanto maior for o período do elemento maior será também a distância do último elétron até

o núcleo. Desta forma este elétron encontra-se mais "solto", aumentando o tamanho do raio [40]. O raio é calculado conforme mostrado na Figura 9:

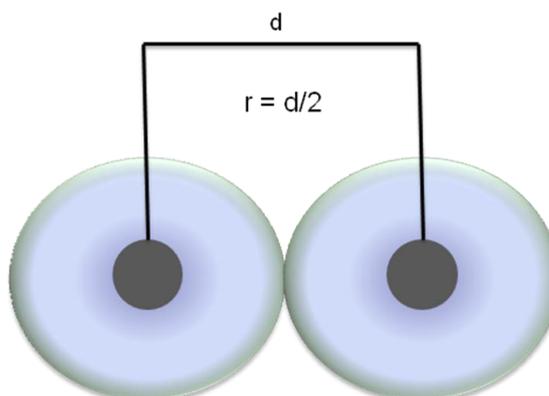


Figura 9 - Representação da medida do raio atômico médio.

A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo do conceito de potencial iônico em relação ao coeficiente de atrito. São exibidos dois óxidos com mesmo número atômico (Z), porém com raio atômico diferentes, fato adquirido pela diferença de tamanho dos cátions. Deste modo, para raios pequenos, obtém-se um potencial iônico elevado. Os óxidos com potencial iônico elevado (cátions com carga elevada e/ou menor raio) apresentam baixo coeficiente de atrito, pois são mais moles e têm menor resistência ao cisalhamento. Isto se deve a que os cátions menores são impedidos pelos ânions que os rodeiam de reagir com outros cátions, evitando, assim, a formação de ligações iônicas ou covalentes fortes e a formação de compostos mais duros com maior resistência ao cisalhamento a elevadas temperaturas [37].



Figura 10 - Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico [37].

A Figura 11 apresenta uma correlação linear entre potencial iônico e coeficiente de atrito de vários óxidos, em que se observa que, quanto maior o potencial iônico, menor o coeficiente de atrito [37].

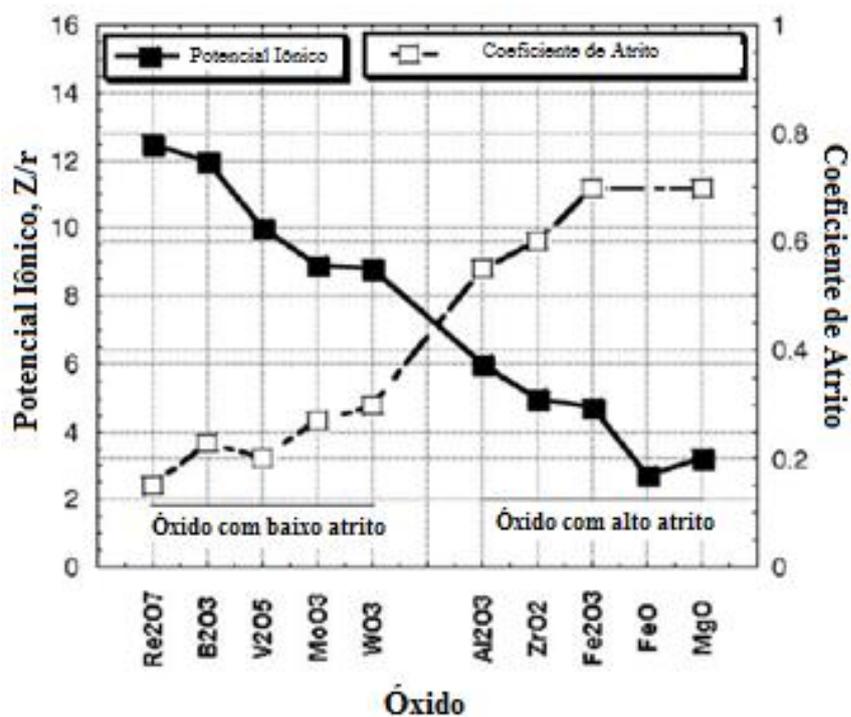


Figura 11 - Correlação entre potencial iônico e coeficiente de atrito para vários óxidos [37].

2.3.2 Desgaste

O desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido, devido à ação mecânica, ou seja, ao contato e movimento relativo contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [27,28]. O desgaste ocorre por causa de falha mecânica localizada em zonas interfaciais altamente tensionadas e o modo de falha é influenciado pelas condições de operação e fatores ambientais, além das propriedades dos materiais [28].

São muitas as variáveis no processo de desgaste, tais como: os materiais envolvidos, o lubrificante, a temperatura, a carga, o tipo de movimento, a velocidade relativa, o meio ambiente, o acabamento superficial. Cada uma delas tem um efeito significativo no tipo de desgaste e a taxa de desgaste de um componente [30,27,28].

Tendo em consideração essas variáveis, existem diferentes termos para se descrever e classificar o desgaste, como mostra o diagrama da Figura 12. O desgaste se divide em quatro principais mecanismos, que são os processos de remoção de material das superfícies e que levam à formação das partículas ou resíduos de desgaste (debris): desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por fadiga e desgaste corrosivo (ou por reação triboquímica). Nesses mecanismos, a deformação no contato é plástica. No mecanismo de fadiga superficial ocorre, também, por deformação elástica do contato. No desgaste de adesivo, abrasivo e por fadiga, agem tensões mecânicas, que separam fisicamente os corpos por fratura, e efeitos térmicos devido ao aquecimento por atrito. No mecanismo de desgaste triboquímico tem-se uma dissolução química proveniente de oxidação e difusão. O desgaste também pode ser classificado de acordo com os tipos de contato: desgaste por deslizamento, rolamento, impacto, *fretting* e abrasão. [35].

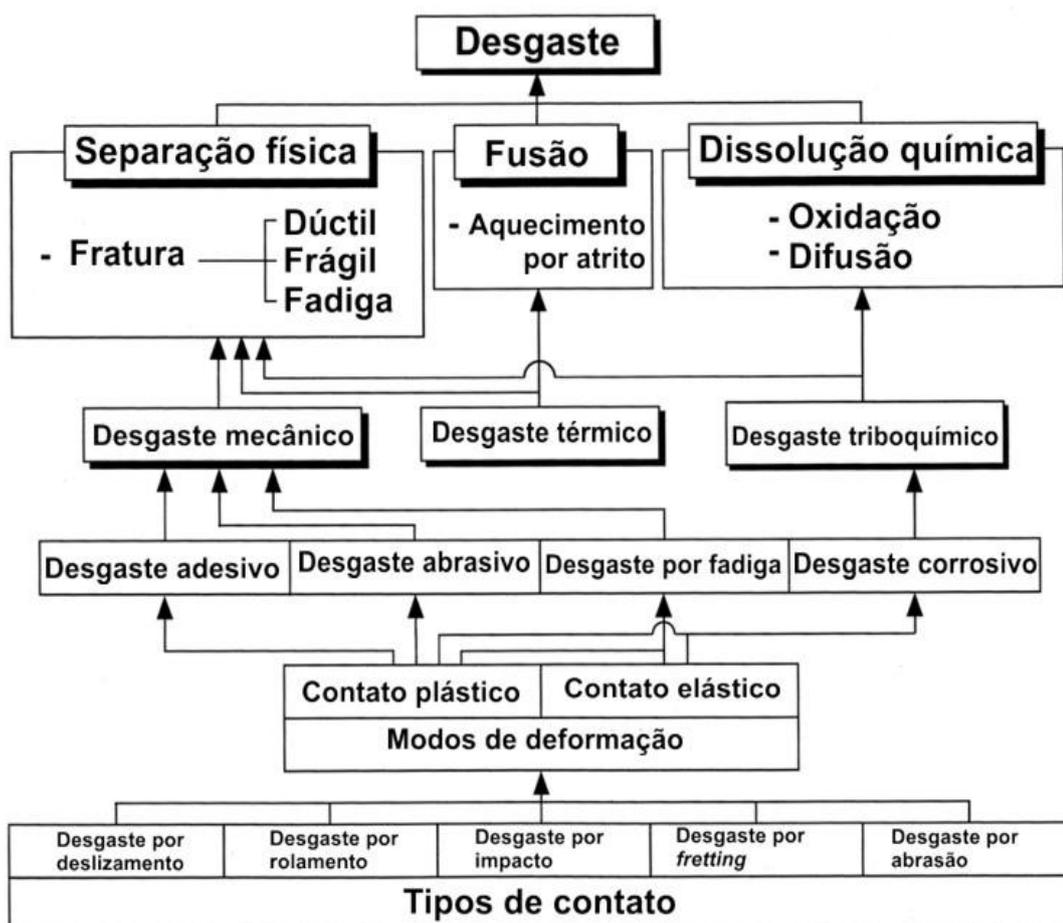


Figura 12 - Descrição dos termos importantes do desgaste [35].

Por causa da complexidade dos processos de desgaste, não é possível formular uma equação universal de desgaste. Muitos autores (41,42,43,44) têm desenvolvido equações para diferentes modos de desgaste, porém todas são bastante limitadas na sua validação. Uma das equações de desgaste de ampla aceitação por sua simplicidade é a proposta por Archard, formulada no Modelo de Archard para o desgaste por deslizamento [31,45]. Essa equação indica que o volume gasto por unidade de distância de deslizamento (Q) é diretamente proporcional à carga normal (W) e inversamente proporcional à dureza (H) dos materiais. O modelo considera as principais variáveis que afeta o desgaste por

deslizamento e descreve a severidade do desgaste. O mesmo foi adaptado para o desgaste abrasivo e segue pela Equação 1:

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (1)$$

O coeficiente K representa o coeficiente de desgaste e é um valor adimensional menor que um, indicando a severidade do desgaste em diferentes tribossistema. O coeficiente dimensional de desgaste, $k = K/H$, expresso em $\text{mm}^3 \cdot (\text{Nm})^{-1}$ representa o volume de material removido pelo desgaste por unidade de distância de deslizamento (em m), por unidade de carga normal de contato (em N) e permite comparar as taxas de desgaste de diferentes materiais [31].

2.3.1.1 Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando dois corpos deslizam entre si e fragmentos de uma superfície aderem na outra. Subsequentemente, esses fragmentos podem se soltar e aderir novamente na superfície original ou também formar partículas de desgaste. De um modo geral este tipo de desgaste envolve a deformação plástica das superfícies e sub-superfícies, a formação de trinca na sub-superfície e a transferência de material.

Uma das teorias de ampla aceitação, que explica o mecanismo de desgaste adesivo, considera que as partículas de desgaste não são produzidas diretamente a partir dos fragmentos de material desprendidos das superfícies que estão em deslizamento. Conforme mostrado esquematicamente na Figura 13, pequenas partículas se aderem nas superfícies e se juntam com outras ficando cada vez maiores, sofrendo também oxidação e encruamento pela deformação plástica, até

que em determinado momento são removidas do contato como fragmentos de desgaste [46].

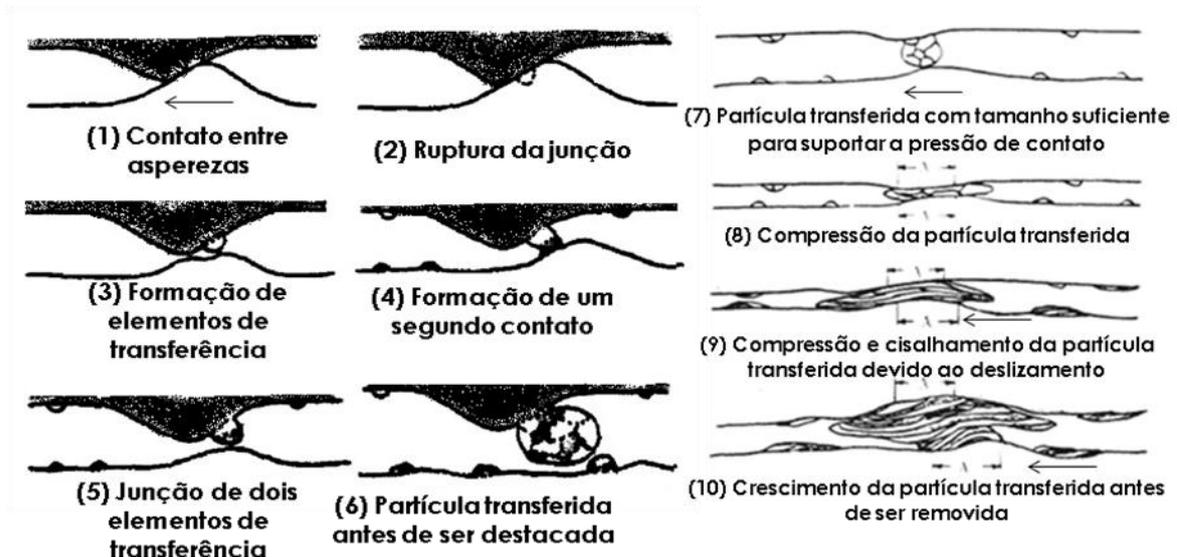


Figura 13 – Formação de partículas de desgaste no mecanismo de desgaste adesivo. Adaptado de [46].

No desgaste adesivo também é comum a formação de ranhuras e sulcamento na superfície pela ação de partículas ou asperezas mais duras que o corpo ou contracorpo, que pode acarretar, também, a formação de trincas na superfície como resultado de forças de tração [30], conforme pode ser observado na Figura 14. Estes eventos são característicos do desgaste abrasivo que será abordado mais adiante.

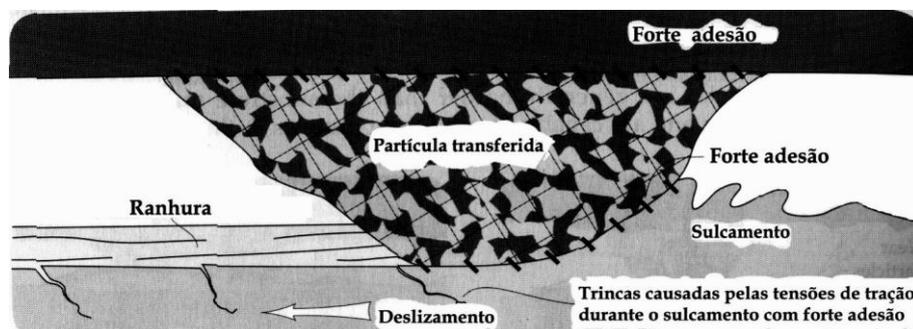


Figura 14 – Formação de ranhuras e sulcamento durante o desgaste adesivo. [30]

2.3.1.2 Desgaste oxidativo

Quase todos os metais são termodinamicamente instáveis ao ar e tendem a reagir com o oxigênio. Durante o deslizamento o processo de oxidação pode ser acelerado pelas altas temperaturas geradas nos pontos de contato entre as asperezas das superfícies ou pela exposição da superfície ao ar [47].

A Figura 15 mostra as etapas do desgaste oxidativo. Este é caracterizado por um período inicial de desgaste severo, chamado de desgaste oxidativo severo, em que há remoção da camada de óxido formada inicialmente na superfície e consequente aumento de desgaste (Figura 15a). Subsequentemente, há a proteção das superfícies pela sua re-oxidação, iniciando o chamado período de desgaste oxidativo moderado (Figura 15b). Ocorre o aumento da espessura do filme de óxido e, por consequência, a redução da taxa de desgaste (Figura 15c). Quando o filme de óxido atinge uma espessura crítica (Figura 15d), este é removido da superfície por não suportar a tensão de cisalhamento do contato [47]).

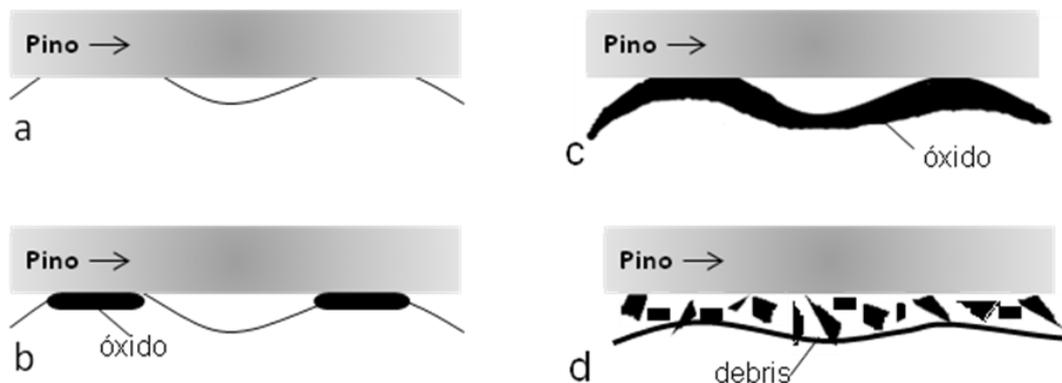


Figura 15 – Mecanismo de desgaste oxidativo adaptado [48].

2.3.1.3 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é definido como a perda de massa resultante da interação entre partículas ou asperezas duras que são forçadas contra uma superfície, ao longo da qual se movem [49].

De acordo com o movimento do material abrasivo, o desgaste abrasivo pode ser subdividido em abrasão a dois corpos e a três corpos [50], como ilustrado na Figura 16. A abrasão a dois corpos acontece quando uma superfície rugosa ou partículas abrasivas fixas deslizam sobre a superfície oposta, produzindo riscos e resíduos de desgaste. A remoção de material ocorre pela ação de deslizamento unidirecional de partículas de outro material. Na abrasão a três corpos as partículas permanecem soltas e se movimentam umas em relação às outras, deslizando e rolando entre as duas superfícies.

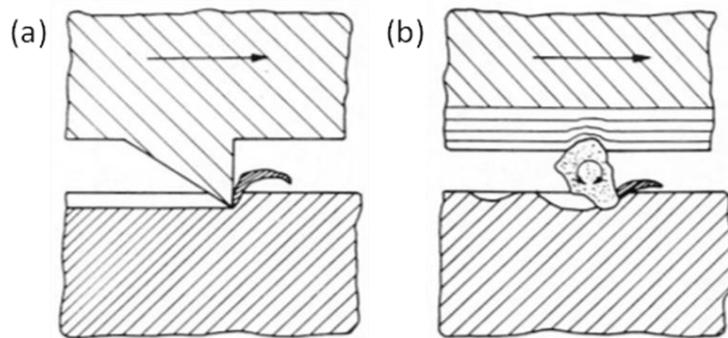


Figura 16 – (a) Desgaste abrasivo a dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três corpos [27].

O desgaste abrasivo a dois corpos pode gerar taxas de desgaste uma ordem de grandeza maior que as observadas no desgaste a três corpos.

O desgaste abrasivo pode ser dividido em diferentes mecanismos como mostrado na Figura 17: (1) microsulcamento que é caracterizado pela deformação plástica sem a perda de material, provocando um sulco com conseqüente formação

de acúmulos laterais e frontais do material. Este último pode ocasionar, em algumas situações, a perda de material, devido a ação simultânea ou sucessiva de muitas partículas abrasivas; (2) microcorte onde ocorre a formação de microcavacos com pequena deformação plástica lateral e (3) trincamento é o processo de fragmentação da superfície frágil, pela formação de crescimento de trincas, devido à ação da partícula abrasiva. Este mecanismo de trincamento ocorre quando as tensões impostas superam as tensões críticas para a formação e propagação de trincas [30,27].

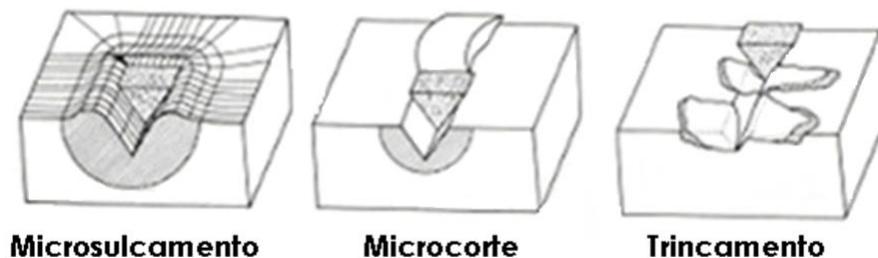


Figura 17- Mecanismos de desgaste abrasivo. Adaptado de [27].

2.4 Tribologia de filmes finos

Um dos parâmetros mais importantes que influenciam o comportamento tribológico de uma superfície revestida é a dureza do revestimento e a sua relação com a dureza do substrato. A camada dura sobre um substrato mais mole dará uma melhor proteção contra desgaste abrasivo, por exemplo, protegendo o substrato de debris formados durante o desgaste [45].

Quando a superfície de um material do tribossistema possui um revestimento mais duro do que o substrato, o desgaste tende a diminuir, desde que este esteja aderido à superfície [51].

O sistema de um motor possui diversos componentes deslizantes, formando um tribossistema, nos quais este movimento se dá por contato direto ou na presença do lubrificante e/ou combustível interposto entre as superfícies. No sistema de um motor tem-se o contato anel/cilindro onde diversas variáveis estão envolvidas: topografia das superfícies, esforços normais e cisalhantes, velocidade, atrito, presença de partículas abrasivas, substâncias corrosivas e paradas e partidas de motor [52]. Para uma maior vida útil dos componentes dos motores automotivos faz-se necessário o estudo de revestimentos protetores como uma solução na redução de desgaste e das perdas por atrito dos mesmos.

A Figura 18 mostra os resultados de um dos estudos da variação da taxa de desgaste corrosivo de anéis com diferentes tratamentos superficiais em altas temperaturas. Observa-se que tecnologias como o PVD na deposição do filme de CrN se mostraram mais eficientes frente ao desgaste deste componente automotivo [53].

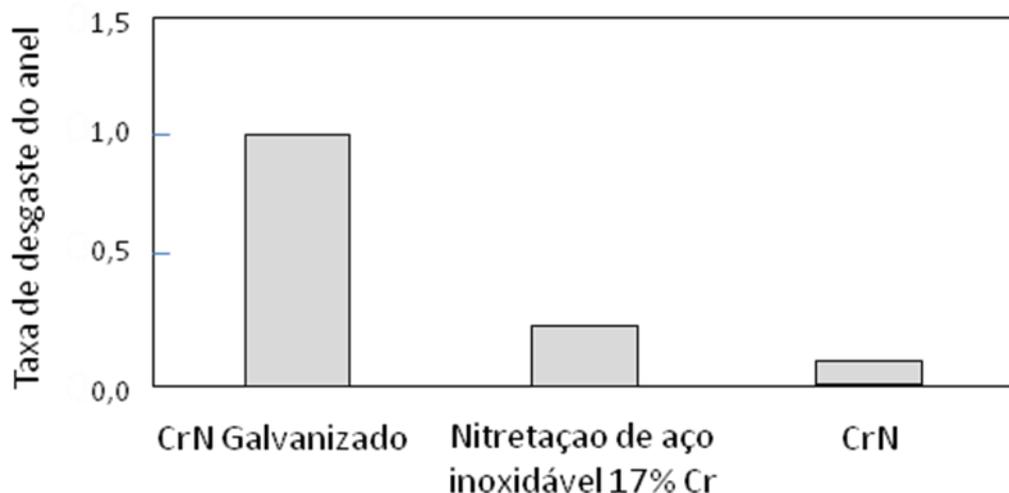


Figura 18 – Taxa de desgaste do anel em diferentes tratamentos superficiais. Adaptado de [53].

Outros estudos mostraram que, comparados com os filmes finos de TiN, os filmes de CrN depositados em aço-carbono levaram a valores inferiores de coeficiente de atrito. No revestimento de CrN houve a formação do tribofilme de óxido de cromo na superfície, devido a reação triboquímica. Este filme atua como protetor reduzindo o coeficiente de atrito. No revestimento de TiN a formação deste tribofilme ocorre em menor proporção, isto porque há uma transferência maior do Fe contido no contracorpo (esferas de aço inoxidável) para o revestimento de TiN em relação ao revestimento de CrN. O que dificulta a ocorrência da ligação entre o titânio e o oxigênio, formando óxido de ferro na superfície [54].

Estudos anteriores, já indicavam que a resistência ao desgaste dos revestimentos duros de nitretos de certos metais aumenta significativamente na presença de interfaces composta por água ou álcool, diminuindo, também, seu coeficiente de atrito [55]. Resultados do comportamento do atrito, em mistura com 85% de etanol e 15% de gasolina, em anéis de pistão de aço inoxidável com superfícies modificadas por nitretação a plasma e por revestimentos de CrN e DLC, na presença de diferentes lubrificantes, mostraram menores coeficientes de atrito com o uso de lubrificantes (óleo mineral com Mo) nos substratos revestidos com CrN e DLC quando comparados com os nitretados [25].

2.5 Corrosão de aços em bioetanol

Por definição, corrosão é a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, ligado ou não a esforços mecânicos. Isto porque os metais que não são nobres reagem em contato com ar, transformando-se em hidróxidos e óxidos. De uma maneira geral a corrosão pode se

manifestar como generalizada ou localizada. Na generalizada toda a superfície do material, sem favorecimento de alguma região, é afetada pela corrosão. Na corrosão localizada ou por pite a manifestação ocorre em regiões propícias, ocorrendo grande concentração de tensões e induzindo o material à perda de propriedades mais rapidamente em relação à corrosão generalizada [56].

Em relação ao bioetanol, estudos recentes apontam que no estado puro não causa corrosão, porém impurezas, como cloretos, água e sais, decorrentes do transporte e armazenamento inadequados e de processos de produção, podem afetar a qualidade do combustível, ocasionando a corrosão metálica dos componentes do motor [57]. Estudos realizados com aço AISI 1010 mostraram que, quando imersos em etanol puro, não é detectado corrosão na superfície, porém, com a adição à solução de água e de sulfetos há uma diminuição da resistência à corrosão, ocasionando a formação de pites na superfície [58].

Neste sentido, a literatura vem mostrando que a presença de água, ácido acético, cloreto e o nível de oxigênio no bioetanol são fatores determinantes para a formação de corrosão de aço baixo carbono, mesmo em baixas concentrações. Isto provoca maior probabilidade de corrosão por pite nas superfícies metálicas em etanol contaminado em relação à corrosão em água [9]. Ambrozim e colaboradores analisaram a evolução da corrosão em etanol combustível e observaram uma maior suscetibilidade nas soluções com maior concentração de água e impurezas [3]. O aumento da corrosão pela presença de impurezas também foi observado em misturas de gasolina com bioetanol [59].

Porém, não existem trabalhos que estudem tribo-corrosão ou corrosão de superfícies metálicas modificadas a plasma após desgaste. Este tipo de estudo é de

vital importância para o entendimento do comportamento tribológico dos componentes de motores *flex fuel*.

2.6 Técnicas de caracterização

2.6.1 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford é uma técnica de análise de superfícies não destrutiva. Permite determinar a composição atômica de materiais em função da profundidade em regiões próximas à superfície, normalmente para espessuras não maiores que 1 μm [60].

Nesta técnica, partículas monoenergéticas de um feixe de íons, geralmente He^+ , são aceleradas contra os átomos da amostra. Estas partículas ao colidirem com átomos (alvo) da amostra são retroespalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, parte da energia da partícula incidente é transferida para o átomo alvo. A perda de energia da partícula retro espalhada depende da relação das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Assim, é possível determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos. cm^{-2} no filme pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo o número de partículas detectadas A , para um certo número Q de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Por fim, a profundidade do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra [60,61].

Quando um íon se move através do material, ele tende a perder energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no filme, isto porque a dimensão do

núcleo atômico é muito reduzida, sendo assim, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a interação com os elétrons, podendo ser desprezada. Sendo a perda de energia proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes, da qual pode ser extraída a espessura do filme, diante o conhecimento de sua densidade nominal [60,62].

2.6.2 Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica é baseada no fenômeno de interação de raios X incidentes e os elétrons dos átomos componentes do material em estudo. Raios X é o nome dado a um tipo de radiação eletromagnética de elevada energia e de curtos comprimento de onda da ordem de 1 Å. Mesma ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. A técnica de DRX é eficiente para extração de dados de análise da estrutura de materiais cristalinos, mas também pode ser muito útil no estudo de materiais amorfos. Há incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra e na detecção de parte desse feixe que foi espalhado em diversas direções pelos átomos que se encontram na trajetória do feixe. Em um material onde os átomos obedecem a certa periodicidade no espaço, característica das estruturas cristalinas, a difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg mostrada na Equação 2 [63,64].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

sendo que n representa a ordem de reflexão, podendo ser um número inteiro (1, 2, 3,...) que seja consistente com o fato de que $\text{sen}\theta$ não pode exceder a unidade. Dada uma família de índices de Miller $[h\ k\ l]$ de certo material, espaçados por uma distância denotada por d_{hkl} , admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal com um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg [65].

A Figura 19 representa o fenômeno de difração de raios X em um material cristalino.

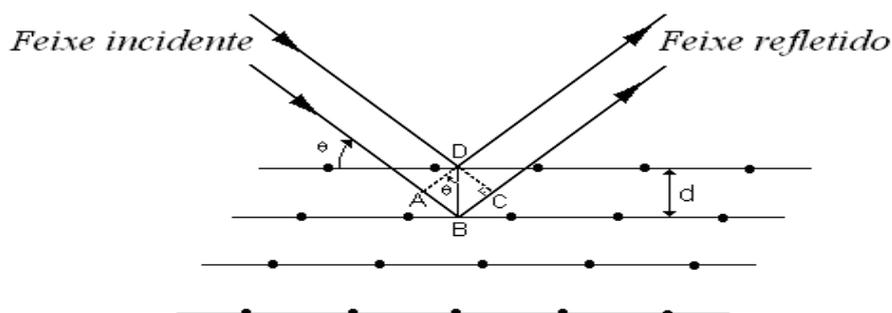


Figura 19 – Adaptação do esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X [65].

Para medidas em filmes finos ou quando se deseja fazer medidas nas camadas superficiais de um material, é utilizada a difração de raios X de incidência rasante. Neste tipo de medida, o feixe de raios X incidente atinge a superfície da amostra em ângulos baixos que podem variar de 1 a 10 graus, fazendo com que a penetração do feixe seja menos profunda, conforme é ilustrado na Figura 20. A difração ocorre numa região mais próxima da superfície, permitindo obter difratograma que fornecem informações sobre os compostos na superfície do material [66].

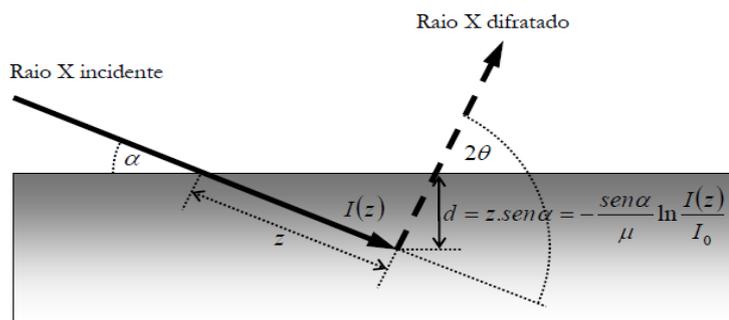


Figura 20 – Geometria rasante num experimento de difração de raios X. A intensidade I_0 dos raios X incidentes é reduzida para $I(z)$ após atravessar uma distância z dentro do material [66].

O ângulo α entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra é fixo, enquanto o ângulo de varredura do detector varia em 2θ . A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente.

2.6.3 Ensaio de Dureza

A propriedade mecânica determinada dureza é largamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais [67]. A dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas, bem como da resistência mecânica. Nos sólidos moleculares, por exemplo, os polímeros, as forças atuantes entre as moléculas (forças de Van der Waals) são baixas, fazendo estes materiais serem relativamente macios. Os sólidos metálicos e iônicos, devido a natureza mais intensa das forças de ligação, são mais duros. Já os sólidos de ligação covalente são os materiais que apresentam maior dureza [68].

Os ensaios de dureza consistem na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração. A

medida da dureza superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de dureza realizado [68].

2.6.3.1 Dureza Rockwell

Esse ensaio recebeu esse nome pelo fato de sua proposta ter sido feita pela indústria Rockwell, dos Estados Unidos, por volta de 1922 [68]. A dureza Rockwell, simbolizada por HR, elimina o tempo necessário para a medição de qualquer dimensão da impressão causada, pois o resultado é lido direta e automaticamente na máquina de ensaio, tornando o ensaio mais rápido e livre de erros pessoais. Este tipo de ensaio de dureza utiliza-se da profundidade da impressão causada por um penetrador sob a ação de uma carga como indicador da medida de dureza, não havendo relação com a área da impressão [67].

O penetrador utilizado tanto pode ser cônico (cone de diamante com ângulo de 120°), bem como do tipo esférico (esfera de aço temperado). O ensaio é baseado na profundidade de penetração de uma ponta, subtraída da recuperação elástica devido a retirada de uma carga maior e da profundidade causada pela aplicação de uma carga menor [67,68]. A Figura 21 mostra a sequência de operações realizadas no ensaio.

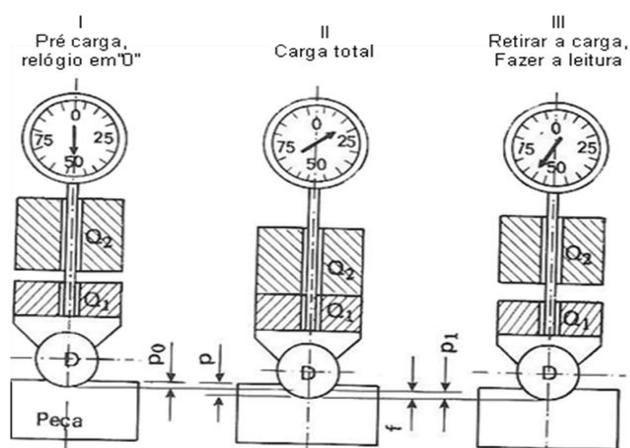


Figura 21 – Sequência de operações de dureza Rockwell [67].

O número de dureza Rockwell é definido pela equação 3 do tipo:

$$HR = (C_1 - C_2) \cdot \Delta p \quad (3)$$

Onde C_1 e C_2 são constantes para cada escala usada e Δp é a diferença em milímetros de profundidade, isto é, a profundidade causada pela aplicação de carga total menos a profundidade causada pela aplicação da carga menor [67].

2.6.3.2 Nanoindentação

A nanoindentação é comumente utilizada nos estudos das propriedades mecânicas de materiais em nanoescala, como a dureza e o módulo de elasticidade [69]. No ensaio de nanoindentação um penetrador com ponta de diamante, tipo Berkovich ou Vickers, é pressionado contra a superfície da amostra, enquanto a força e a profundidade de penetração são controladas e registradas em função do tempo de ensaio.

As propriedades mecânicas das amostras são obtidas a partir da análise de uma curva de carga aplicada (P) *versus* deslocamento (h) (Figura 22a), utilizando, usualmente, o método desenvolvido por Oliver e Pharr. O valor de dureza é calculado a partir da curva carga e descarga como mostra a Figura 22b. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar a amostra. [70].

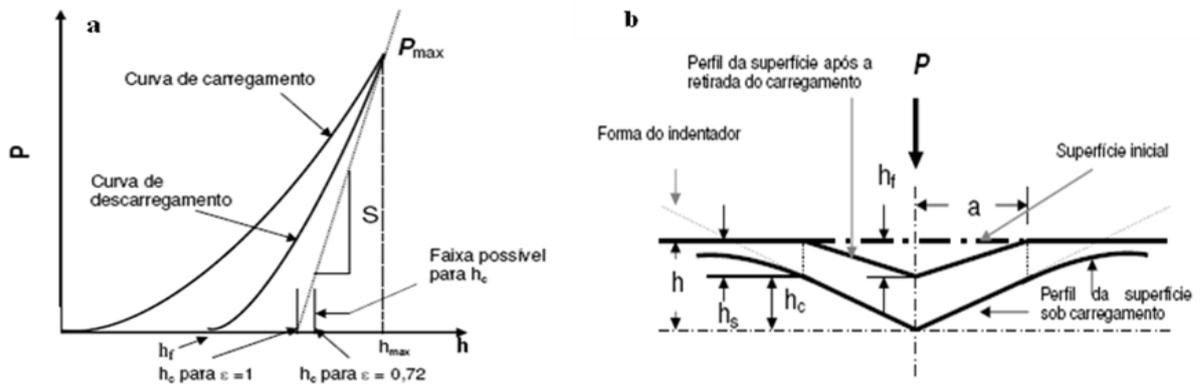


Figura 22 – Representação esquemática: (a) carregamento/descarregamento e (b) seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. [70]

Onde:

h_f : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica);

h_c : profundidade de contato (onde o indentador está realmente em contato com o material);

h_s : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ($h_s = h - h_c$);

h_{max} : profundidade máxima de penetração no indentador;

h_p : profundidade por extrapolação.

Assim, no ensaio de nanoindentação, a dureza é definida como a carga máxima (P_{max}) de penetração dividida pela área de contato (A_c) sob essa carga máxima (Equação 4). É a pressão média que um material pode suportar sob uma determinada carga [69].

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (4)$$

Para uma ponta piramidal perfeita, por exemplo, com três faces tipo Berkovich, a área de contato é dada pela Equação 5:

$$A = 24,5hc^2 \quad (5)$$

2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica utiliza um feixe focalizado de elétrons de alta energia que varre uma área da amostra analisada. Nessa varredura, os elétrons do feixe interagem com a superfície da amostra, ocasionando a produção de elétrons secundários ou retro-espalhados pela amostra. Estes são os sinais de maior interesse para a formação da imagem. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [71].

As imagens são formadas a partir da coleta desses elétrons secundários e/ou retro-espalhados, que são coletados por detectores fixos. Um microscópio eletrônico de varredura típico é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução. As imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do equipamento é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (corrente elétrica) [72]. A informação colhida pelos detectores é depois armazenada na forma de imagem digital.

2.6.5 Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A técnica de EDS é um dos recursos do MEV, uma ferramenta importante de microanálise, que fornece a composição química qualitativa ou semi quantitativa de fases ou regiões da amostra analisada. Nessa técnica, um detector semiconductor é posicionado de tal maneira que uma maior quantidade de raios X emitidos pela amostra seja coletada por ele [73].

O sinal processado pelo detector é proporcional à energia do fóton de raios X incidente. O esquema de detecção consiste basicamente em raios X que atravessam uma janela de berílio e produzem um par elétron-buraco em um cristal de silício dopado com lítio. A corrente gerada (de intensidade proporcional à energia do fóton incidente) é pré-amplificada e processada em um sistema eletrônico. Depois de amplificado, o sinal é encaminhado para um analisador multicanal, onde são acumuladas as contagens correspondentes à energia de cada fóton processado. Esta contagem é representativa da proporção de cada elemento presente e dá origem a um espectro. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da região analisada [74].

2.6.6 Microscopia Óptica

A microscopia óptica oferece uma faixa de ampliação entre 10 a 1000 vezes da superfície focalizada. Com esse equipamento é possível obter imagens que possibilitam analisar propriedades microestruturais e a aparência da superfície deformada e, também, visualizar bordas e contornos de grãos. Para ampliações superiores faz-se necessário o uso do microscópio eletrônico.

O microscópio óptico funciona a partir da emissão da luz por uma fonte luminosa, esta é disposta em dois pontos do aparelho, uma no braço do microscópio (luz refletida) e a outra na base do aparelho (luz transmitida), não podendo-se trabalhar com as duas fontes simultaneamente [75].

Apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que exibe pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que está sendo observado. A ocular, que também é formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva.

2.6.7 Microesclerometria linear

O ensaio de microesclerometria linear é um método utilizado na avaliação da aderência de superfícies e revestimentos de materiais. Além disso, é um tipo de teste muito utilizado como um meio de classificação de materiais para resistência ao desgaste em serviço [76]. Consiste basicamente na aplicação de uma carga normal sobre um penetrador de forma conhecida, movimenta-se este penetrador ao longo da superfície a ser ensaiada de maneira a riscar a superfície. Na determinação da força adesiva de revestimentos, o ensaio pode ser realizado com aplicação de cargas constantes ou com cargas crescentes [28]. A Figura 23 apresenta um esquema de funcionamento do ensaio de microesclerometria linear.

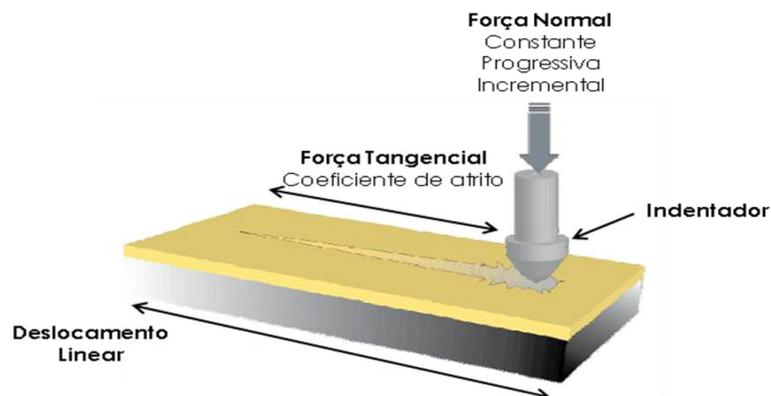


Figura 23 – Esquema de funcionamento da microesclerometria linear.

2.6.8 Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha sobre a superfície da amostra.

Esta agulha está acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (Linear Variable Differential Transformer, LVDT). A alta precisão do equipamento permite o deslocamento horizontal e vertical da agulha em relação à superfície, ocasionando mudanças na posição do núcleo do LVDT, que produzem um sinal proporcional ao deslocamento vertical da agulha e que são associadas às características topográficas (forma, defeitos, ondulação e rugosidade) da superfície (Figura 24). O sinal correspondente ao percurso da agulha sobre a superfície é armazenado para posterior análise.

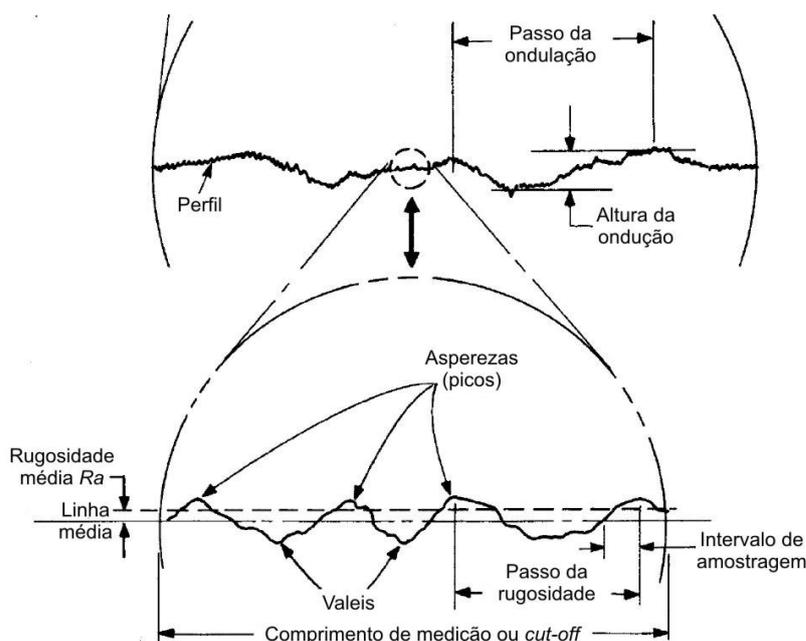


Figura 24 – Características topográficas de uma superfície. Adaptado de [35]

2.6.9 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman, causado prioritariamente pela estrutura da molécula, é extremamente sensível à sua simetria através das vibrações atômicas. O efeito Raman é o espalhamento inelástico de luz pela matéria, podendo haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro espalhador. De acordo com a teoria clássica, isto ocorre toda vez que uma onda eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um determinado material. A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à da radiação incidente, chamada de espalhamento Rayleigh ou frequências acima ou abaixo, designadas de espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente. As diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material. As emissões Raman por um determinado material podem ser observadas por radiação monocromática excitadas nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho [77].

No espalhamento Rayleigh as moléculas estão em um estado designado fundamental, estado esse no qual as moléculas estão num menor nível de energia. A partir do momento que essas moléculas sofrem colisão com o fóton de energia, a luz incidente, elas passam do estado fundamental para um estado virtual e volta em seguida para o estado fundamental, onde o fóton é espalhado sem alteração de energia.

No espalhamento Raman Stokes as moléculas sofrem colisão com o fóton passando do estado fundamental para o estado virtual, e decai em seguida para um estado vibracional de energia. O fóton espalhado terá energia menor que a radiação incidente. Já no espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já em um estado excitado, levando a molécula a uma energia bem mais alta, quando chega ao estado virtual, a molécula decai para o estado fundamental. O fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente. Podemos observar estes eventos conforme o diagrama da Figura 25.

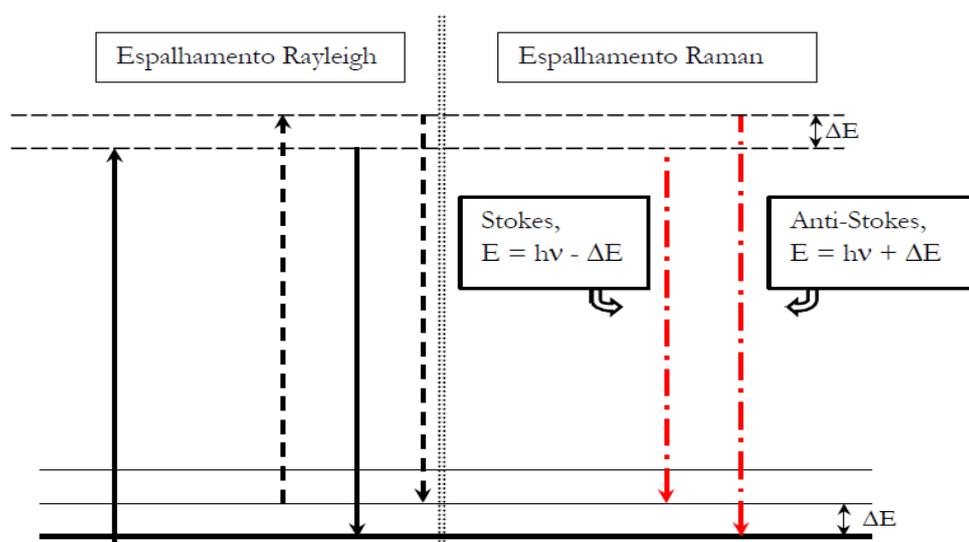


Figura 25 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh (elástico) e Raman (inelástico) [78].

Na microscopia Raman combina-se a espectroscopia Raman com um microscópio óptico, e, graças ao diâmetro muito reduzido do raio laser utilizado (pode ser inferior a 1 μm) permite análises não destrutivas com elevada resolução espacial [79].

O espectro Raman de uma determinada molécula consiste de uma série de picos ou faixas, cada um transferido por uma frequência vibracional característica daquela molécula. Cada molécula tem o seu próprio espectro característico, e dessa forma, o espectro Raman pode fornecer uma “impressão digital” de uma substância da qual a composição molecular pode ser determinada [80]. As linhas espectrais são fornecidas em função de frequências denominadas em deslocamentos Raman (“*Raman shift*”) que são expressas em cm^{-1} .

Capítulo III

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi realizado seguindo as etapas mostradas na Figura 26. Estas etapas serão descritas de forma detalhada nos próximos itens.

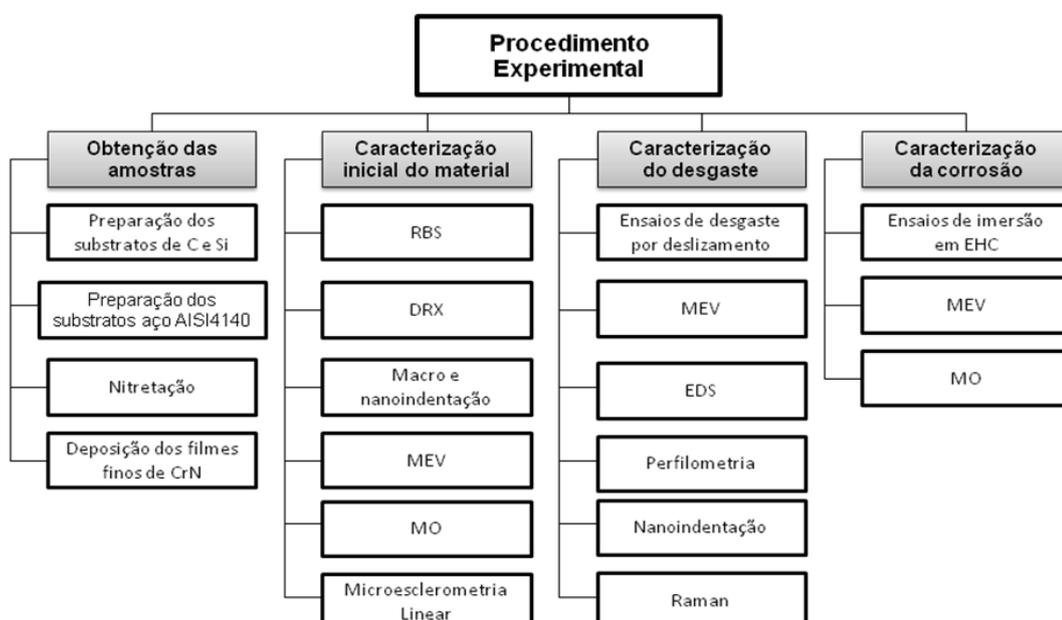


Figura 26 – Organograma do procedimento experimental

Inicialmente, foram preparados os substratos de carbono, silício e aço AISI 4140, sobre os quais foram depositados filmes de CrN, sendo que o aço foi submetido a um pré-tratamento de nitretação a plasma.

A caracterização inicial dos materiais foi realizada utilizando as seguintes técnicas: Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Difração de

Raios X (DRX), ensaios de dureza, Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microesclerometria linear.

Posteriormente, foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento em corpos de prova de aço AISI 4140, após o desgaste os mesmos foram caracterizados por: MEV, DRX, EDS, perfilometria, dureza e Raman.

Para a avaliação da corrosão as amostras foram submetidas ao ensaio de imersão em EHC e, posteriormente, caracterizado por MO e MEV.

3.1 Obtenção das amostras

Para a execução dos ensaios de desgaste e corrosão, as amostras de aço AISI 4140 foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico de têmpera e revenimento, seguido de nitretação a plasma e deposição de um filme de CrN. Na Tabela 1 são mostradas as diferentes condições e respectivas nomenclaturas dessas amostras.

Tabela 1 – Condições das amostras de aço AISI 4140

Nomenclatura	Condição da amostra
ToTo	Com tratamento térmico (têmpera e revenimento)
NiT	Com tratamento térmico e nitretação
ToTo_CrN	Com tratamento térmico e filme fino de CrN
Duplex_s_ToTo	Com nitretação e filme fino de CrN
Duplex	Com tratamento térmico, nitretação e filme fino de CrN

3.1.1 Preparação das amostras

Para a caracterização inicial do filme de CrN, foram utilizados, neste trabalho, substratos de carbono puro e de silício mono cristalino (001), os quais foram limpos com solvente orgânico, prévio ao processo de deposição do CrN. O carbono foi utilizado nas análises de RBS, a fim de se determinar as condições de deposição de um filme estequiométrico. O silício foi submetido à análise de DRX para verificar a estrutura cristalina.

Para a execução dos ensaios de desgaste e corrosão, foram utilizadas amostras do aço de baixa liga AISI 4140. Este aço apresenta temperabilidade relativamente elevada. Apesar de apresentar uma soldabilidade ruim, possui ótima forjabilidade, razoável usinabilidade e boa resistência à fadiga e à torção [81]. O aço AISI 4140 é utilizado na indústria mecânica e automotiva na confecção de componentes que exigem elevada dureza, resistência e tenacidade, tais como engrenagens, anéis, peças para equipamentos de perfuração de petróleo. Sua composição é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do aço AISI 4140

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0,43	0,35	1,00	0,03	0,04	1,10	0,25

Barras de AISI 4140 foram submetidas a tratamento térmico de têmpera a 870°C em óleo durante 30 min e revenimento a 550°C por uma hora. Após serem cortadas com aproximadamente 5 mm de espessura, as mesmas foram lixadas com várias granulometrias (250, 320, 400, 600 e 1200 mesh) e, posteriormente, polidas

com pasta de diamante de 3 μm . Em seguida, as amostras foram limpas em solvente orgânico por ultrassom durante 30 min e secas em ar quente.

Os corpos de prova de aço AISI 4140 para as análises de dureza, microesclerometria e ensaios de corrosão tinham diâmetro de 10 mm e espessura de 3 mm. Já nos ensaios de desgaste, os corpos de prova possuíam diâmetro de 40 mm e espessura de 5 mm e passaram pelo processo de retífica na preparação da superfície.

3.1.2 Nitretação a plasma

Na nitretação a plasma do aço AISI 4140, foi utilizado o equipamento de nitretação a plasma do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento Térmico (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Os parâmetros utilizados neste processo são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de nitretação a plasma

Parâmetros	Valor
Pressão de base (mbar)	5×10^{-2}
Pressão de trabalho (mbar)	2
Tempo de nitretação (h)	5
Fluxo de N_2 (sccm)	10
Fluxo de H_2 (sccm)	90
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	500
Corrente (mA)	300

3.1.3 Deposição dos filmes finos de CrN

As deposições dos filmes de nitreto de cromo foram realizadas pelo processo pulverização catódica magnetrônica utilizando um equipamento também pertencente ao LESTT. Os filmes finos de CrN foram depositados, em uma primeira etapa, sobre os substratos de C e Si para estudo da taxa de deposição e caracterização do filme. Após a definição dos parâmetros de deposição, procedeu-se com a deposição sobre o substrato de aço AISI 4140, com pré-tratamento de tratamento térmico e nitretação. Os principais parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da deposição dos filmes finos de CrN.

Parâmetros	Valores
Alvo Cr (99,95% pureza)	Diâmetro 50,8 mm
Pressão de base (mbar)	4×10^{-7}
Pressão de trabalho (mbar)	1×10^{-2}
Fluxo Ar (sccm)	2,7
Fluxo N ₂ (sccm)	3,3
Potencia DC (W)	50
Temperatura (°C)	300

3.2 Caracterização inicial dos materiais

3.2.1 Estequiometria e espessura do filme

A composição elementar dos filmes de CrN foi determinada por RBS. Para a realização da análise foi utilizado um feixe de íons de He⁺ com uma energia de 2 MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°. O filme de CrN foi

depositado sobre o substrato de C puro durante 10 min de deposição. Na técnica de RBS, não é utilizado substrato de Si, pois o mesmo fornece um o sinal elevado de fundo no espectro, o que dificulta a análise. Foi obtida também a espessura dos filmes por esta técnica diante o conhecimento de sua densidade nominal.

3.2.2 Fases cristalinas nos substratos e filme

O estudo da estrutura cristalina foi feito por meio da técnica de DRX utilizando um difratômetro XRD 600 do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da UCS. Utilizou-se uma faixa de ângulo de 30° a 90° , passo de $0,05^\circ$, ângulo de 2° e tempo de integração de 12 s por ponto, com incidência rasante.

3.2.3 Dureza do substrato e filme

A dureza do aço AISI 4140 revenido e temperado foi medido pelo método Rockwell na escala C, com cone de diamante com ângulo de 120° e carga máxima de 60 kgf e mínima de 10 kgf.

A dureza (H) do filme fino de CrN foi determinada por medidas de nanoindentação, utilizando o nanodurômetro Nano-Test 600 da Micro Materials Ltda do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala da UCS, o qual está equipado com um penetrador de diamante tipo Berkovich. Nos ensaios foi utilizada uma profundidade máxima de indentação de 80 nm e taxa de carregamento de 0,1 mN/s. Para o cálculo da dureza média foi aplicado o método de Oliver e Pharr [70], utilizando no mínimo 20 curvas de carga-deslocamento resultantes do ensaio de nanoindentação.

3.2.4 Caracterização microestrutural do substrato, camada nitretada e filme

A microestrutura do aço AISI 4140 foi analisada por MEV utilizando o microscópio Shimadzu SuperScan SSX-550 do Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS. Esta técnica também foi utilizada para a avaliação da espessura e morfologia da camada nitretada e do filme de CrN.

3.2.5 Adesão do filme ao substrato

Pela análise de microesclerometria linear verificou-se a adesão do filme ao substrato em três condições (ToTo_CrN, Duplex_s_ToTo e Duplex). Foi utilizado o equipamento Esclerômetro linear instrumentado CETR, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), com ponta de diamante tipo Rockwel C de 200 μm de diâmetro e ângulo de 120° . As medições foram realizadas com carga crescente até 30 N taxa de carregamento de 1 N/s em um comprimento de medição de 5 mm.

3.3 Caracterização do desgaste e do atrito

3.3.1 Ensaio de desgaste por deslizamento

O estudo do desgaste e atrito foi realizado utilizando um tribômetro multi-axial TE79 da Plint&Partnes do Laboratório de Conformação Nanométrica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Neste equipamento foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento com geometria de contato tipo esfera-sobre-disco, carga normal de 10 N, velocidade de deslizamento de 0,01 m/s e

tempo de 2 h, em ambiente a seco e lubrificado. Os ensaios lubrificados foram executados com três condições: (i) com etanol (EHC), (ii) com óleo lubrificante SAE 5W40 e (iii) com mistura de óleo e etanol, com proporção de 5% de etanol.

Foram ensaiados discos (corpos) de aço AISI 4140 com 40 mm de diâmetro e 5 mm de espessura nas em três condição de tratamento superficial do aço AISI 4140: (i) temperado e revenido (ToTo), (ii) nitretado a plasma (NiT) e (iii) temperado e revenido, nitretado a plasma e revestido com CrN (Duplex). Estas condições foram ensaiadas em ambiente seco e com EHC. Para as condições de lubrificação com óleo e mistura óleo-EHC, foi utilizado o corpo de prova apenas na condição duplex. Desta forma, foram realizados oito ensaios individuais de desgaste por deslizamento.

Como contra-corpo, foram utilizadas esferas de Si_3N_4 com diâmetro de 6 mm. O Si_3N_4 tem excelentes propriedades, como baixa densidade, dureza elevada, resistência à oxidação e corrosão, resistência a choques térmicos, baixa expansão térmica, isolamento térmico, isolamento elétrico, é auto-lubrificante, entre outros. A temperatura e umidade do ambiente de cada ensaio foram mantidas constantes, em torno de 20°C e 50%, respectivamente.

Nos ensaios com óleo lubrificante, utilizou-se óleo sintético SAE 5W40, composto de óleos básicos sintéticos com aditivo detergente, antioxidante, dispersante, antidesgaste, anticorrosivo e antiespumante.

3.3.2 Coeficiente de atrito

O comportamento do atrito das oito condições de estudo foi avaliado a partir dos valores médios do coeficiente de atrito, obtido com os valores dos últimos 60

minutos de cada ensaio (regime estacionário), pois no início do ensaio se tem a etapa de assentamento, onde há mudanças no coeficiente de atrito.

3.3.3 Taxa de desgaste

Foram realizadas medidas de perfilometria nas amostras desgastadas para determinação da profundidade e volume da trilha de desgaste. Mediu-se a trilha em quatro pontos utilizando um perfilômetro de contato Ambios XP2, com uma ponteira de diâmetro 2,5 μm e uma força normal de 0,1 mg. Com os valores de profundidade e de largura da trilha de desgaste, foi possível estimar o volume de desgaste. A taxa de desgaste foi estimada a partir dos valores do volume de desgaste (V) e da distância percorrida no ensaio ($S = 188,4 \text{ m}$), segundo a Equação 6 [31].

$$Q = \frac{V}{S} \quad (6)$$

3.3.4 Mecanismos de desgaste

Os mecanismos de desgaste foram determinados por meio da avaliação das trilhas de desgaste em termos morfológicos e químicos. A morfologia foi avaliada por MEV. A composição química das trilhas foi determinada pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia por raios X e os compostos presentes por espectrometria Raman (espectrômetro NT-MDT integraSpectra do laboratório Van de Graaff da PUC-Rio)

3.3.5 Dureza das trilhas de desgaste.

A dureza nas trilhas de desgaste foi determinada a fim de se verificar a influência do desgaste na dureza das amostras, nas diferentes condições de estudo. Os ensaios foram realizados aplicando cargas de penetração de 50, 100, 250 e 500 mN e com profundidades de 400, 200 e 100 nm com o equipamento Nano-Test 600.

3.4 Caracterização da corrosão

3.4.1 Ensaio de imersão

A resistência à corrosão foi avaliada pelo ensaio de imersão em meio alcoólico (EHC) seguindo a norma NBR 8265 [82], a 22°C. A solução do EHC foi simulada seguindo o Regulamento Técnico nº3/2011 da Resolução ANP N°7 [83]. A composição do bioetanol simulado é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição etanol hidratado combustível simulado, baseado no Regulamento Técnico nº3/2011.

Etanol (%vol.)	Metanol (%vol.)	Água (% vol.)	Ácido acético (mg/L)	Cloreto (mg/kg)	Sulfato (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Sódio (mg/kg)	pH
94,5	1,0	4,5	30,0	1,0	4,0	5,0	2,0	6,19

A avaliação da corrosão foi realizada em duas etapas: antes e após os ensaios de desgaste. Antes do desgaste, os substratos de aço AISI 4140 foram imersos em etanol nas condições ToTo, Duplex_s_ToTo, ToTo_CrN e Duplex. Em outra etapa foi avaliado o comportamento da corrosão das amostras desgastadas em EHC nas condições ToTo, NiT e Duplex.

3.4.2 Comportamento frente à corrosão

O controle da evolução da corrosão nas amostras foi realizado com o auxílio de microscópio óptico (MO), modelo A1, marca Zeiss Axio Scope e, também, com um microscópio eletrônico de varredura. O monitoramento das amostras (antes e após desgaste) foi feito a cada 7 dias.

Capítulo IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização inicial do substrato e revestimento

4.1.1 Microestrutura inicial do substrato

A microestrutura inicial do aço AISI 4140 após o tratamento térmico é mostrada na Figura 27. Observa-se a fase da martensita revenida, típica deste aço quando submetido a tempera e posterior revenimento.

A Figura 28 apresenta a amostra após tratamento duplex em corte transversal. O filme de CrN depositado sobre o aço AISI 4140 apresenta uma espessura em torno de 1 μm . Observa-se, também, a camada de difusão somente em torno de 5 μm devido ao processo de nitretação. Tem-se então uma estrutura sem camada branca favorecendo uma melhor adesão do filme ao substrato devido à maior tenacidade e composição química adequada da superfície nitretada nestas condições [84].

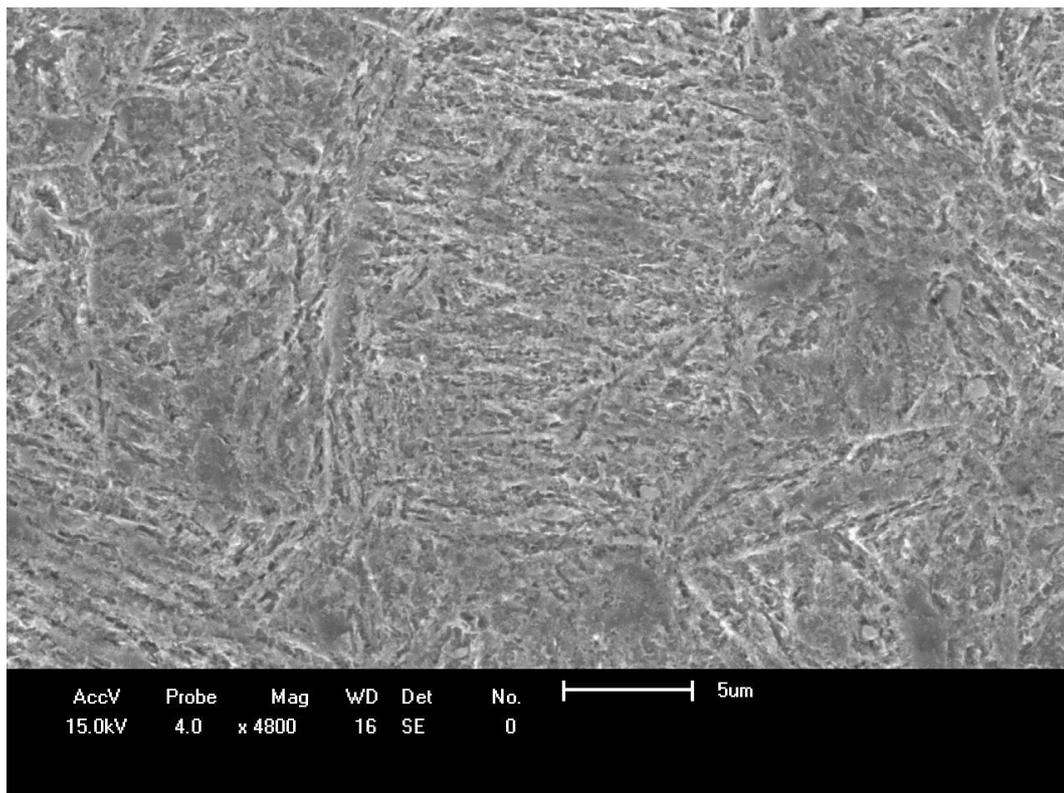


Figura 27 – Micrografia do aço AISI 4140 temperado e revenido (ToTo).

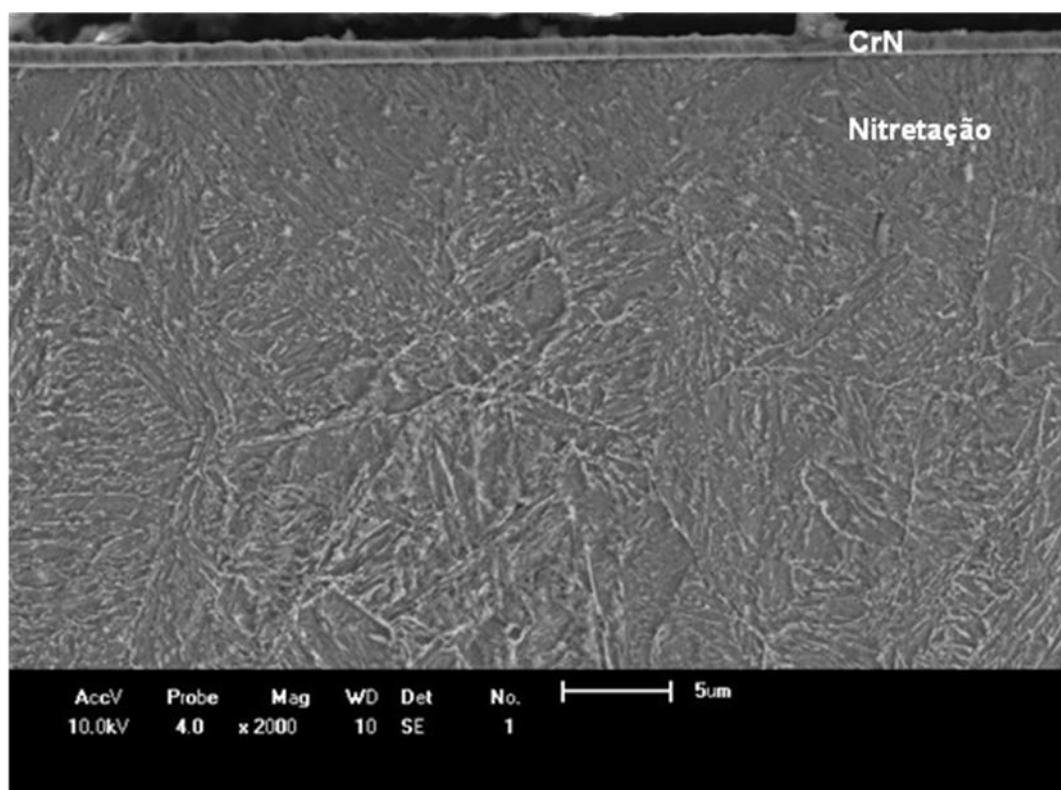


Figura 28 – Micrografia transversal da amostra nitretada com filme fino de CrN (Duplex).

4.1.2 Taxa de deposição, estequiometria e espessura do filme

A análise dos filmes de CrN por RBS permitiu determinar os átomos presentes no filme, bem como a sua quantidade e distribuição ao longo da espessura do filme. O espectro de RBS do filme de CrN depositado sobre o substrato de C puro é mostrado na Figura 29. Podem ser observados neste espectro os sinais dos picos de superfície de N e Cr, característicos do composto. A energia em que inicia o sinal do oxigênio é correspondente ao oxigênio da superfície. O espectro mostra também que os filmes são, na sensibilidade da técnica de RBS, livres de contaminantes, como S e Fe, que poderiam modificar várias de suas propriedades, como dureza e adesão [85]. A estequiometria encontrada foi de $Cr/N=1,01$, considerando que o valor teórico é $Cr/N=1$ e se tendo um erro experimental de 5 a 10%, os filmes de CrN são considerados estequiométricos.

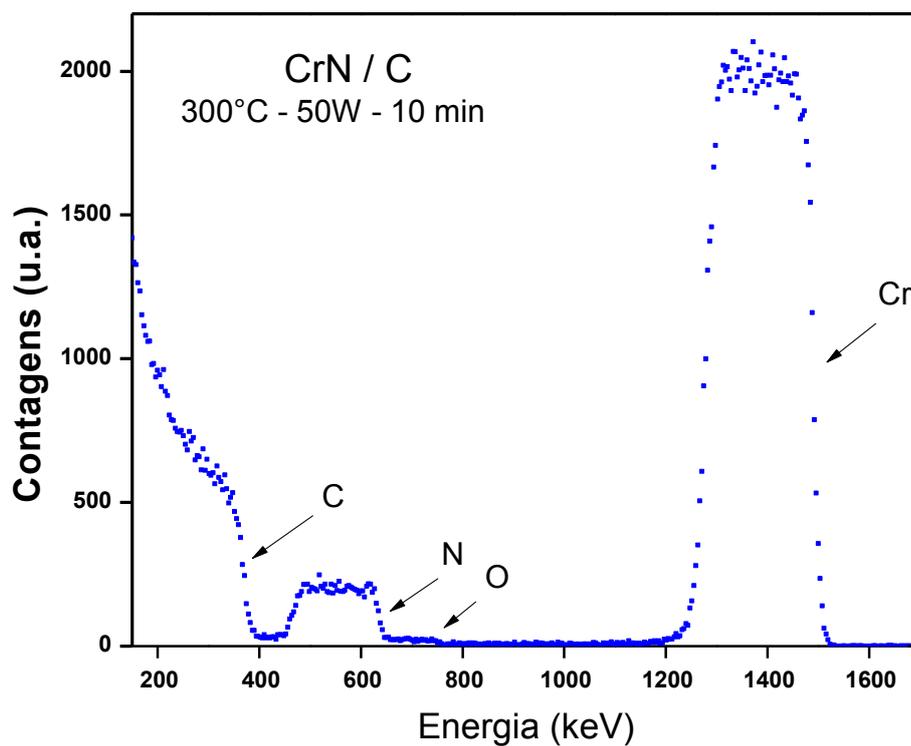


Figura 29 – Espectro de RBS para um filme fino de CrN sobre carbono.

A espessura do filme foi obtida por meio da sua densidade de massa ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) nominal de CrN. Na Figura 30 apresentam-se os valores da espessura em função do tempo de deposição, a partir do qual obteve-se uma taxa de deposição de $15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os filmes finos de CrN obtidos sobre o aço AISI 4140 foram depositados durante 1h, o que representa, aproximadamente, $1 \mu\text{m}$ de espessura total. O valor da espessura do filme foi verificada por meio da análise de MEV, mostrado na Figura 28.

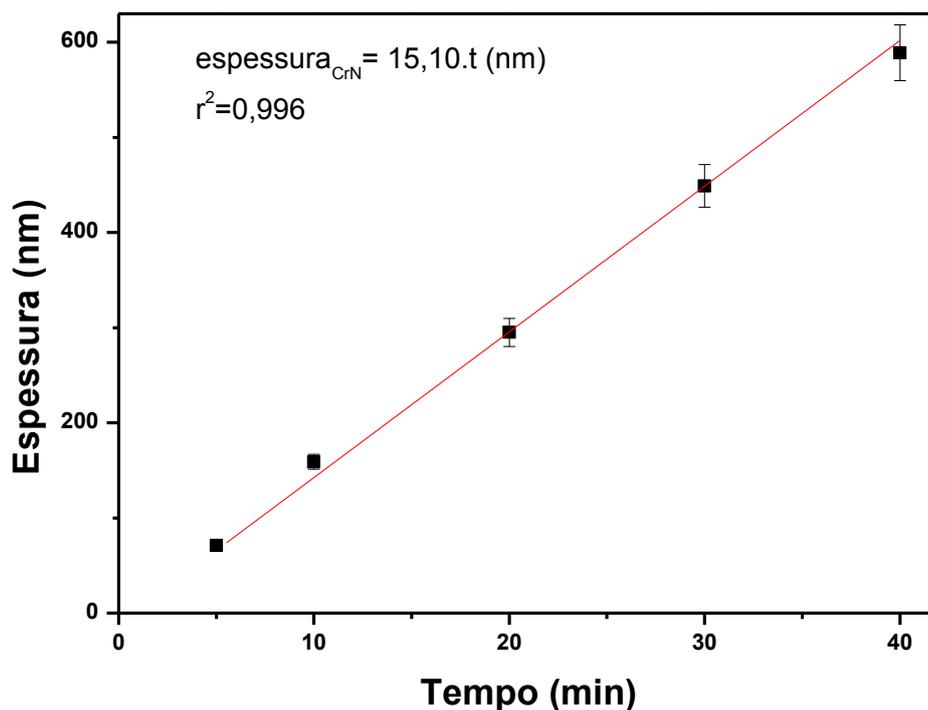


Figura 30 – Taxa de deposição do CrN.

4.1.3 Análise das fases cristalinas

O difratograma de raios X da Figura 31(a) corresponde ao aço AISI 4140 tratado termicamente, em que se observam os picos de ferrita (α -Fe) característicos da microestrutura deste aço com têmpera e revenimento. Na Figura 31(b) é apresentado o difratograma do aço nitretado a plasma. Pode-se notar a existência de só uma fase de nitreto de ferro, a fase gama (γ' -Fe₄N) [86,87]. Considerando a imagem de MEV da amostra com tratamento duplex (vide Fig. 26) e devido a que este experimento foi realizado em geometria rasante, este nitreto pode ser a soma de contribuições de camadas de espessuras nanométricas na superfície e precipitados tipo agulhas na camada de difusão mais superficial [88]. Em ambos os casos, considera-se que a amostra nitretada é isenta de camada branca em termos metalúrgicos.

A Figura 32 mostra o difratograma de raios X do revestimento de CrN sobre o aço nitretado (amostra com tratamento duplex). Observa-se que o filme cobre toda a superfície da amostra, pois não são observados os picos do aço 4140 e do mesmo nitretado. Os picos de difração nos ângulos (2θ) de $43,73^\circ$ e $37,54^\circ$, que correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (200) e (111) são típicos do filme de nitreto de cromo. O filme apresenta uma típica estrutura cúbica de face centrada (CFC) [23,54,55].

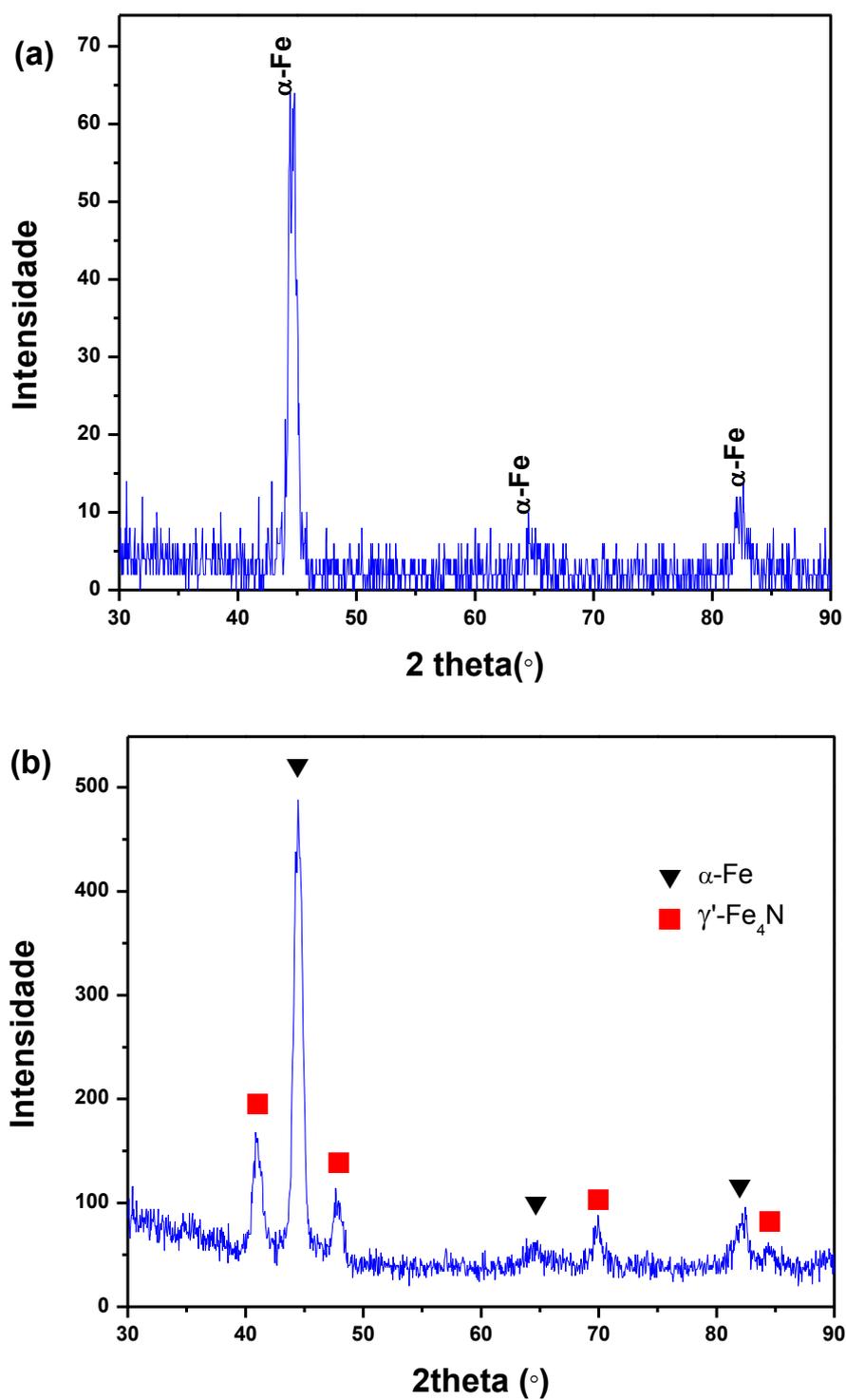


Figura 31 – Difratoformas (a) aço AISI 4140 tratado termicamente (b) aço nitretado.

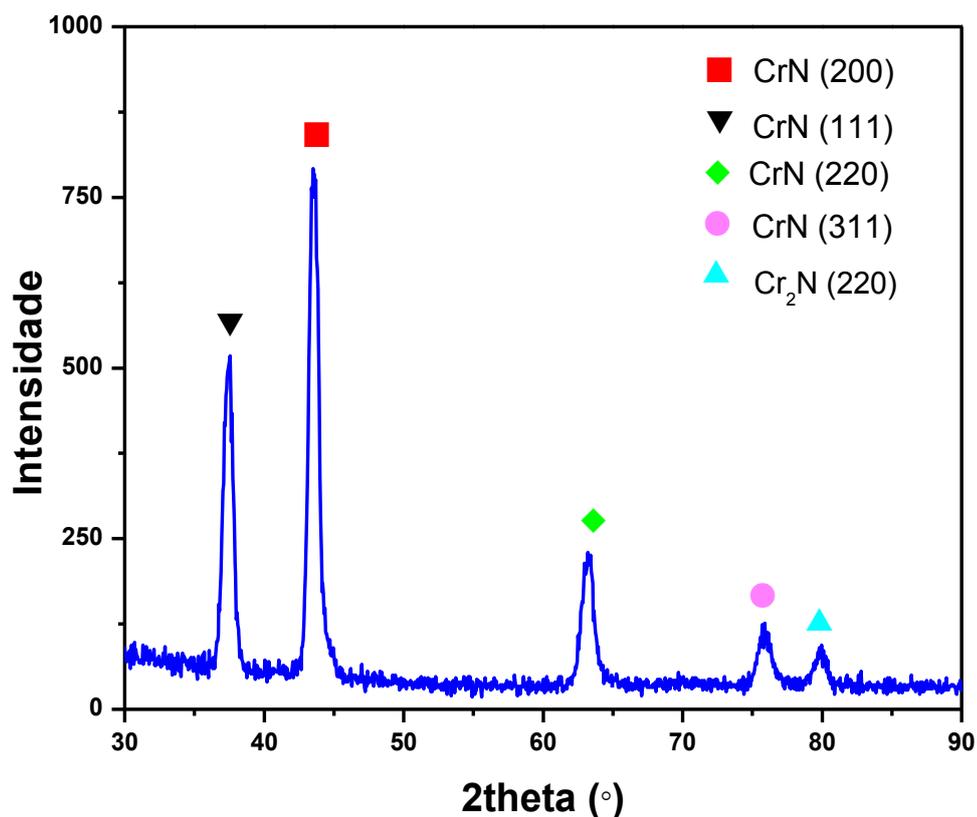
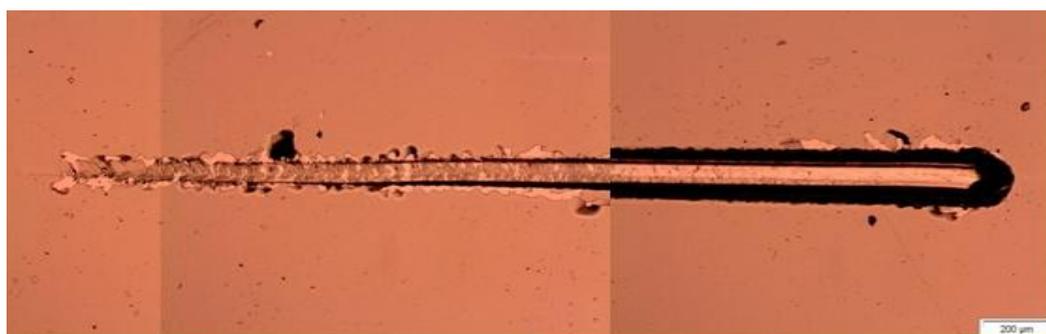


Figura 32 – Difratoograma do filme fino de CrN.

4.1.4 Adesão dos filmes finos de CrN

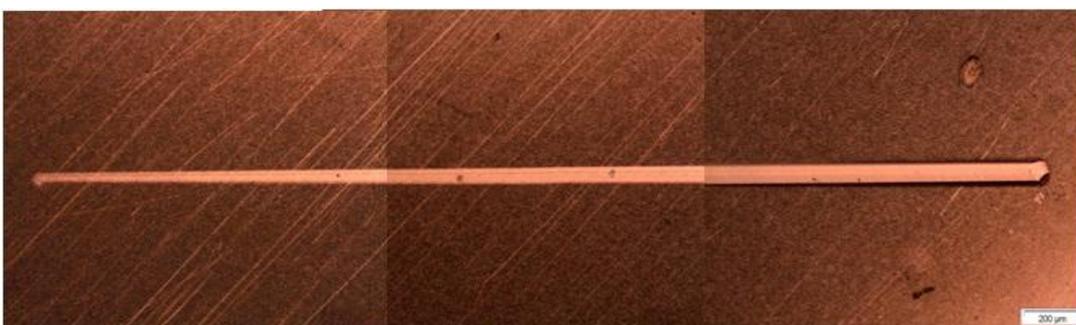
Nos ensaios de microesclerometria linear foi possível analisar a adesão do filme ao substrato nas diferentes condições. Quando depositado sobre o aço AISI 4140 apenas temperado e revenido (ToTo_CrN) a carga crítica de falha adesiva (L_c) do filme apresentou valor de 2,8 N, sofrendo delaminação desde o início da trilha com a formação de trincas. Estas interpretações são evidenciadas na Figura 33(a).



(a)



(b)



(c)

Figura 33 – Ensaio de microesclerometria linear para (a) Aço AISI 4140 temperado e revenido com revestimento de CrN (ToTo_CrN), (b) Duplex sem têmpera e revenimento e (c) Condição duplex.

O filme fino de CrN depositado sobre o aço apenas nitretado e sem tratamento térmico (Duplex_s_ToTo), nomenclaturas vide Tabela 1, apresentou L_c igual a 7,5 N. Nota-se na Figura 33(b) a delaminação do filme apenas no final da trilha, que, juntamente com o maior valor de L_c mostra que o pré-tratamento de nitretação a plasma antes da deposição melhora a aderência do filme ao substrato.

A análise de microesclerometria mostrou que o filme de CrN apresentou uma adesão superior ao aço na condição duplex (substrato com tratamento térmico), onde a carga crítica para falha adesiva ficou em torno de 16 N. Analisando a trilha na Figura 33(c) observa-se a ausência de trincas e de deslocamento do filme em sua extensão. Como se obteve melhor adesão para a condição duplex com tempera e revenimento, a condição duplex que não possui tempera e revenimento não foi estudada nos ensaios de desgaste.

4.1.5 Dureza do substrato e filme

A amostra com da condição duplex apresentou maior dureza, em torno de 21 GPa. Este valor está de acordo com o encontrado na literatura [89,90] e foi superior aos obtidos, tanto para o aço AISI 4140 nitretado (6,4 GPa) quanto para o aço temperado e revenido (3,9 GPa). A amostra de CrN sobre o aço apenas nitretado, sem tratamento térmico, apresentou dureza na ordem de 12 GPa e sobre o aço apenas temperado e revenido sem nitretação com revestimento de CrN 18 GPa. Estes dois últimos valores foram inferiores ao da condição duplex, confirmando, portanto, que o tratamento combinado de nitretação a plasma e deposição de filme CrN favorece a adesão do filme fino ao substrato com tratamento térmico e o aumento de dureza deste sistema.

4.2 Caracterização tribológica

4.2.1 Coeficiente de Atrito

A evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio de deslizamento é mostrada na Figura 34 (a), para os corpos de prova ensaiados a seco (ToTo, NiT, Duplex) e na Figura 34 (b), para os ensaiados em EHC (ToTo, Nit, Duplex), em mistura EHC-óleo (Duplex) e em óleo lubrificante SAE 5W40 (Duplex).

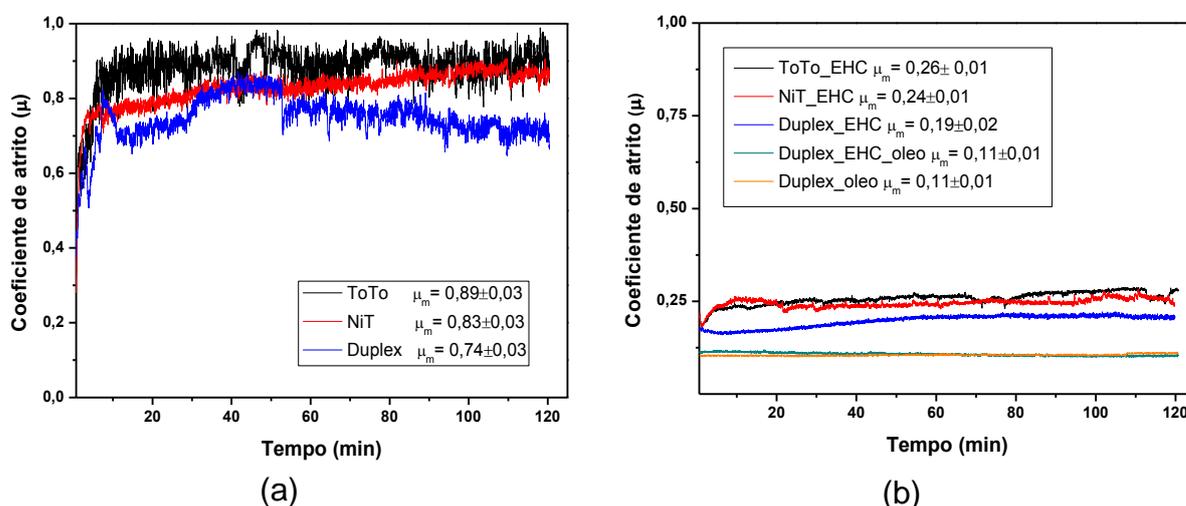


Figura 34 – Evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio de desgaste por deslizamento em ambientes (a) a seco e (b) em EHC.

Comparando os ensaios de deslizamento a seco e em EHC, observa-se que, nestas condições, os coeficientes de atrito médio (μ_m) foram menores para os três corpos de provas ensaiados do grupo em EHC, seguindo a mesma tendência em ambos os grupos: substrato só temperado e revenido > nitretado > duplex. As flutuações do coeficiente de atrito em função do tempo foram menores nos ensaios em EHC.

Avaliando a condição duplex, o ensaio com mistura de EHC-óleo apresentou coeficiente de atrito $\mu_m \approx 0,11$, o mesmo valor que no ensaio realizado apenas com

óleo. Estes valores são inferiores ao do ensaio com EHC ($\mu_m \approx 0,19$) e a seco ($\mu_m \approx 0,74$). Ensaio realizado por Zhang e colaboradores em aço AISI 304 apresentam μ_m próximos de 0,8, confirmando que os nossos resultados da condição a seco se encontram próximos daqueles já publicados [91].

4.2.2 Taxa de desgaste

As medições realizadas por meio da técnica de perfilometria permitiram determinar a profundidade e a largura da trilha de desgaste dos corpos de prova e, posteriormente, estimar a taxa de desgaste do aço AISI 4140, (i) temperado e revenido, nitretado e duplex ensaiado em EHC, (ii) em mistura EHC com óleo lubrificante e (iii) com óleo lubrificante.

Na Figura 35 mostra-se o perfil das trilhas de desgaste, em que se observa que o aço com tratamento duplex apresentou, visivelmente e em princípio, a menor quantidade de material removido, quando comparado aos substratos na condição temperado e revenido e nitretado.

Na Figura 36 são apresentados os valores da taxa de desgaste, que confirmam que a condição duplex ensaiada em óleo lubrificante e em mistura EHC-óleo apresentaram as menores taxas de desgaste ($Q_{\text{Duplex_oleo}} \approx 2,95 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^3/\text{m}$ e $Q_{\text{Duplex_EHC+oleo}} \approx 4,51 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^3/\text{m}$). Nos ensaios realizados apenas com EHC, o corpo de prova temperado e revenido apresentou a maior taxa de desgaste ($Q_{\text{ToTo}} \approx 1,64 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3/\text{m}$) e maior profundidade da trilha de desgaste (Figura 35a). O corpo de prova nitretado apresentou taxa de desgaste inferior ao da condição ToTo, com $Q_{\text{NIT}} \approx 1,18 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3/\text{m}$. O menor desgaste foi encontrado na condição duplex, com taxa de desgaste igual a $4,14 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^3/\text{m}$. Finalmente, vale remarcar

que todos os casos com as menores taxas de desgastes apresentaram os menores valores de coeficiente de atrito.

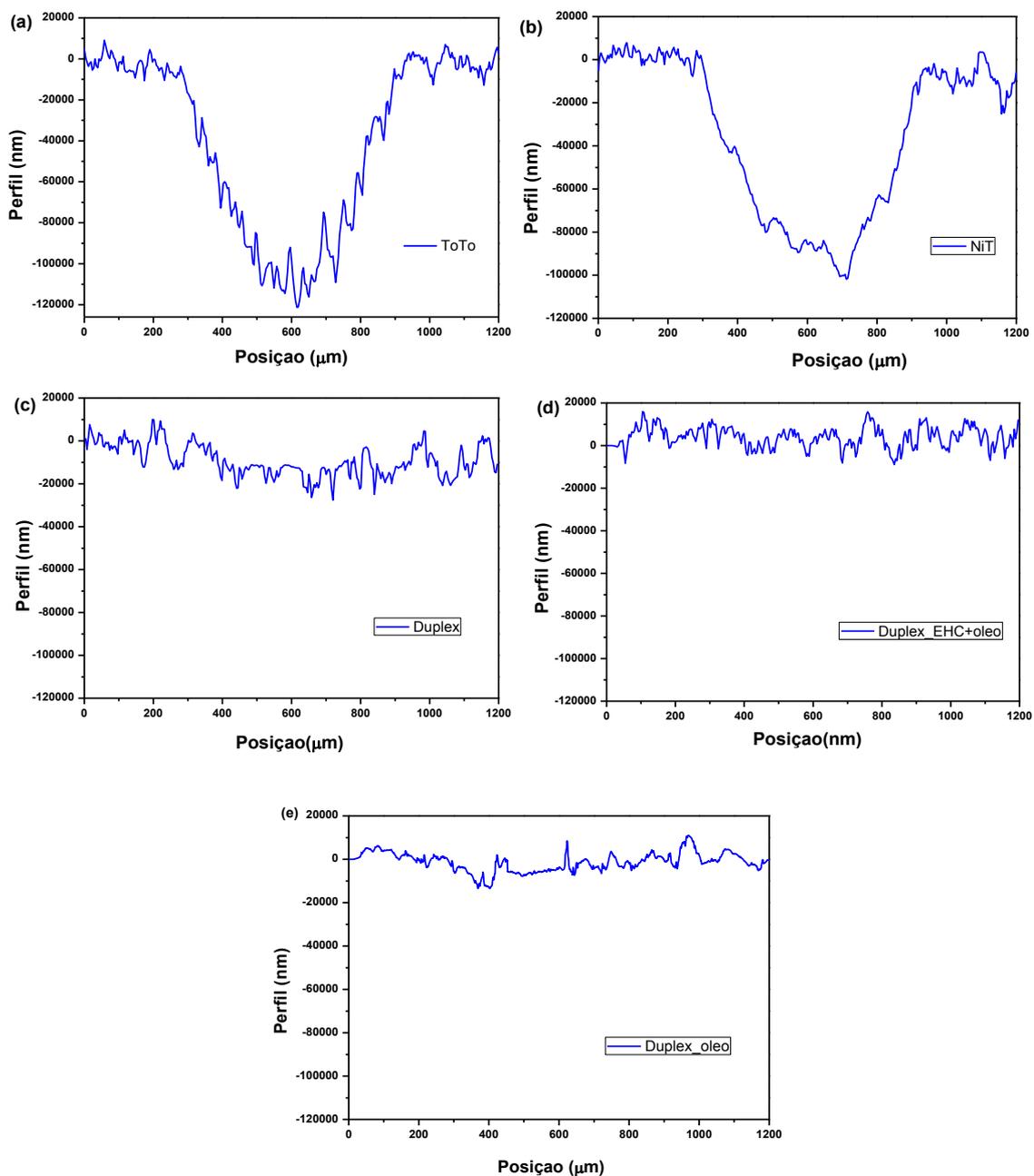


Figura 35 - Trilha de desgaste (a) ToTo, (b) NiTi e (c) Duplex em EHC, (d) Duplex em EHC com óleo lubrificante e (e) Duplex em óleo.

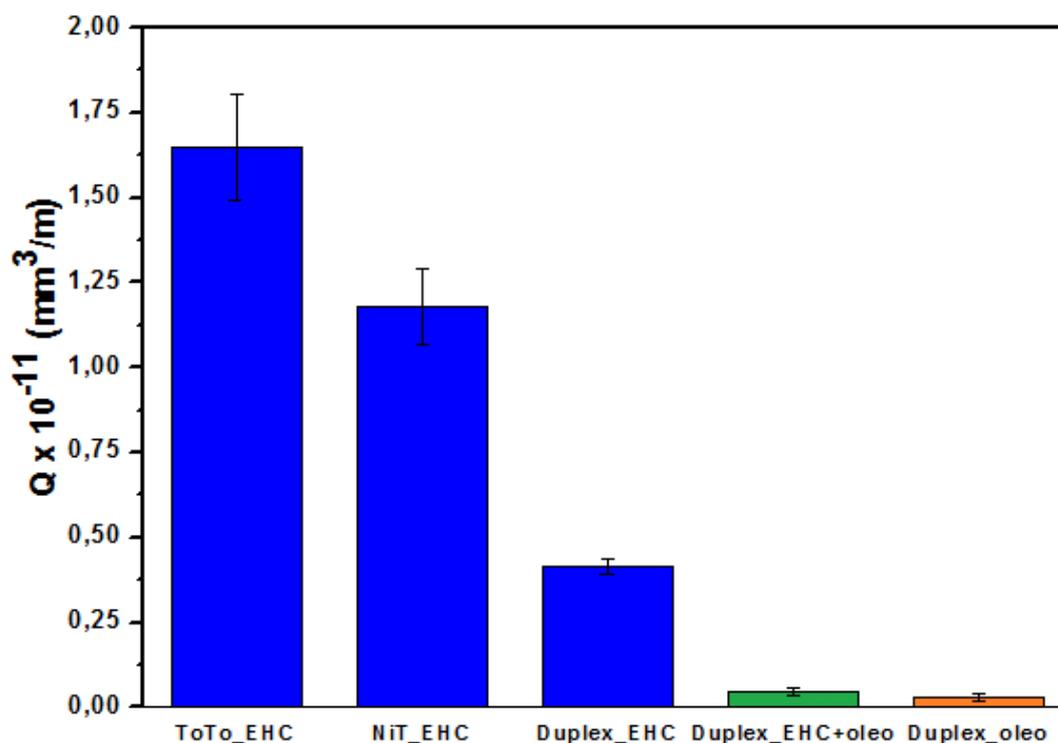
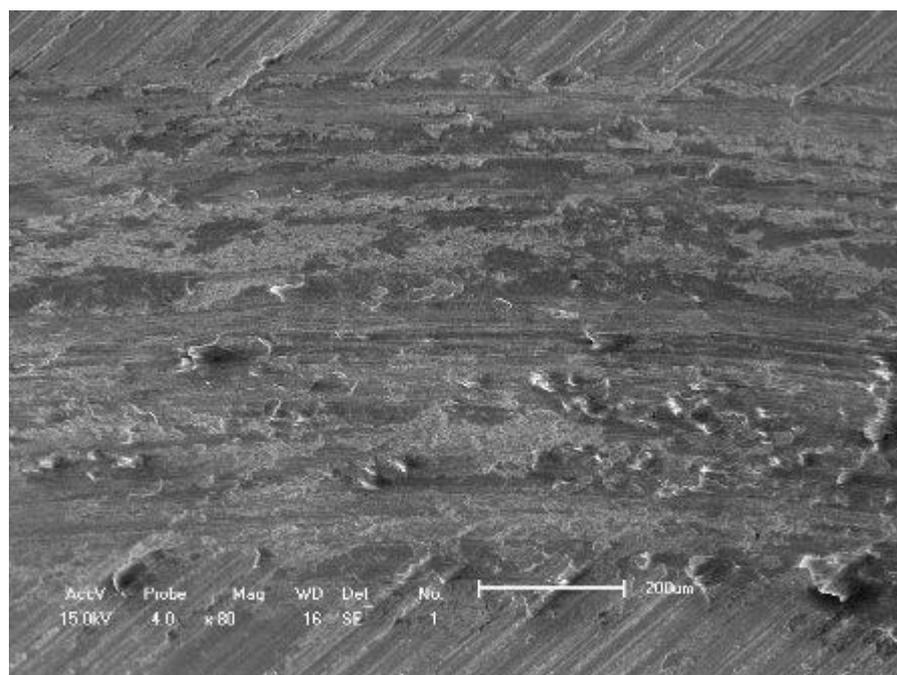


Figura 36 - Taxa de desgaste para diferentes ensaios .

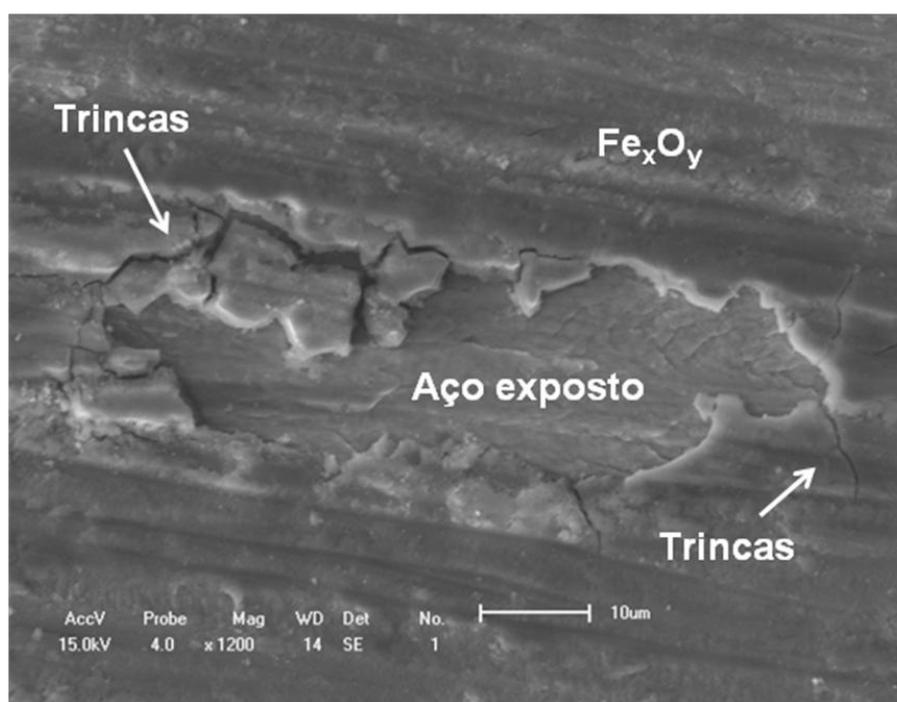
4.2.3 Desgaste: análise morfológica e química

A análise das superfícies desgastadas foi feita a partir das micrografias de MEV, dos espectros e mapas químicos obtidos por meio da técnica de EDS, assim como dos espectros Raman.

A trilha de desgaste obtida no ensaio de desgaste por deslizamento a seco do aço AISI 4140 temperado e revenido e o detalhe de uma de suas regiões são mostrados nas Figura 37 (a e b), respectivamente. A largura da trilha de desgaste medida por MEV ficou em torno de 670 μm .



(a)



(b)

Figura 37 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado a seco (a) 80x e (b) detalhe da trilha 1200x.

Observa-se que, durante o desgaste por deslizamento houve a formação de uma camada na superfície do aço, provavelmente de óxido, parte desta arrancada

subsequentemente, conforme pode ser visto no detalhe da Figura 37(b). A análise por EDS, mostrada na Figura 38(a,b), indicou a provável formação de uma camada de óxido de ferro na superfície desgastada do aço, pois a maior intensidade de cor representa a maior quantidade do elemento analisado. Neste caso, nota-se que o Fe e O estão presentes em maior proporção ao redor da região que parece ter tido uma remoção de material.

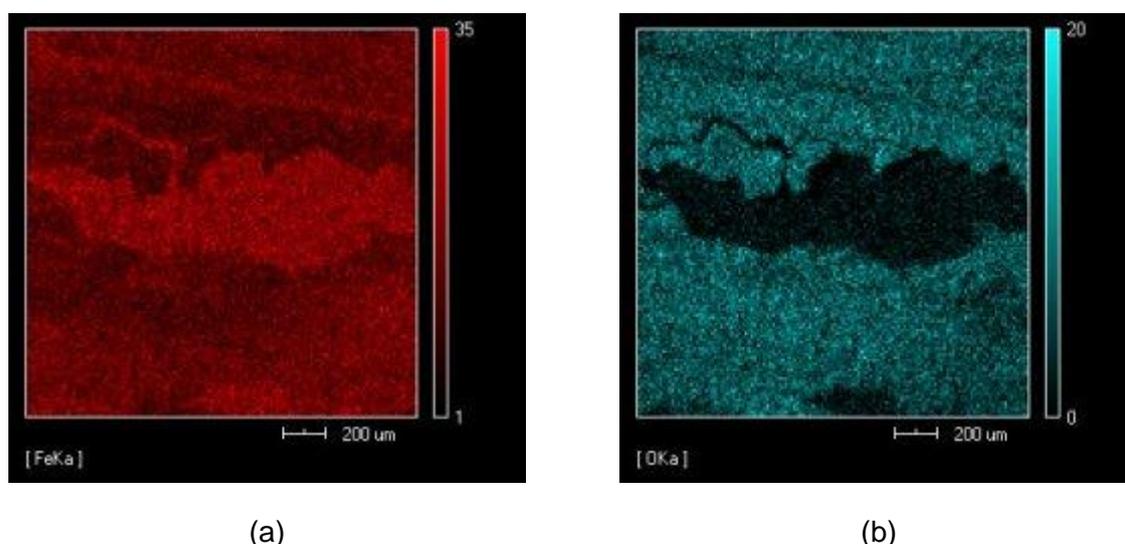


Figura 38 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha K α) e (b) do O (linha K α) para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado a seco.

Diante desses resultados, considera-se que, para o aço temperado e revenido, a formação, trincamento e arrancamento da camada de óxido são evidências da ocorrência de desgaste por deslizamento predominantemente oxidativo [30,47]. Especificamente, esse desgaste oxidativo foi identificado como um mecanismo de oxidação-remoção-re-oxidação, conforme descrito no Item 2.3.1.2 [31].

No intuito de avaliar os compostos químicos presentes, espectros Raman foram coletados dentro e fora da trilha de desgaste.

Os espectros de Raman para o aço temperado e revenido, ensaiado a seco, são mostrados na Figura 39 antes do ensaio de desgaste (fora da trilha) e após o

ensaio de desgaste (dentro da trilha). O óxido de ferro inferido no EDS (Figura 38) é identificado no espectro após o desgaste. A banda em 677 cm^{-1} é referente ao Fe_3O_4 [92,93,94], enquanto as bandas em 400 e 544 cm^{-1} identificam o Fe_2O_3 [92,94].

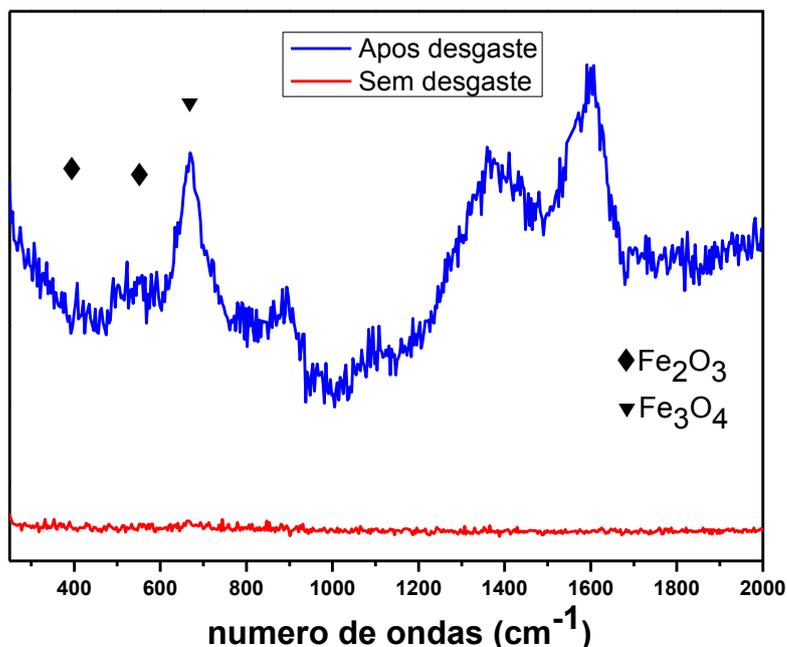
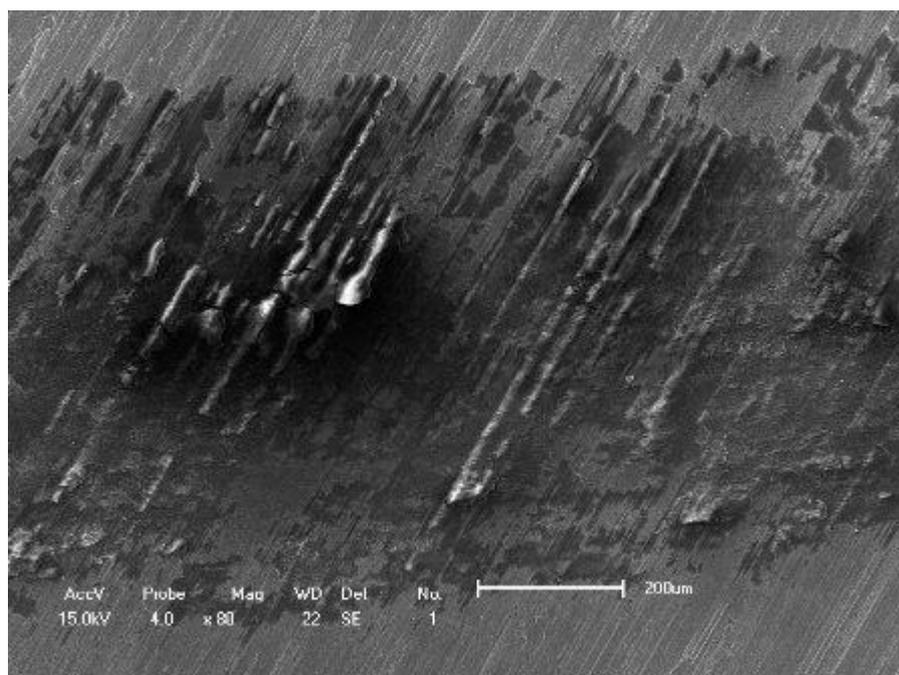
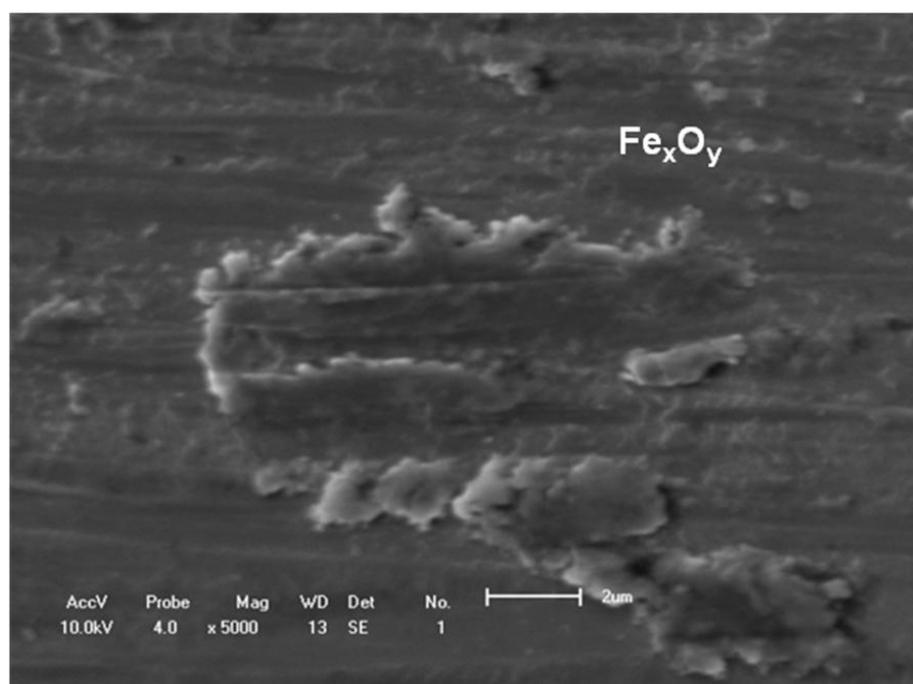


Figura 39 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 temperado e revenido desgastado em EHC.

A superfície desgastada do aço nitretado ensaiado a seco é mostrada nas Figura 40 a e b, onde a trilha de desgaste apresentou uma largura de aproximadamente $650\text{ }\mu\text{m}$, valor próximo ao encontrado no aço temperado e revenido. Observa-se a ocorrência de deformação plástica e a provável formação de óxido, de acordo com a Figura 41.



(a)



(b)

Figura 40 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado ensaiado a seco (a) 80x e (b) detalhe da trilha 5000x.

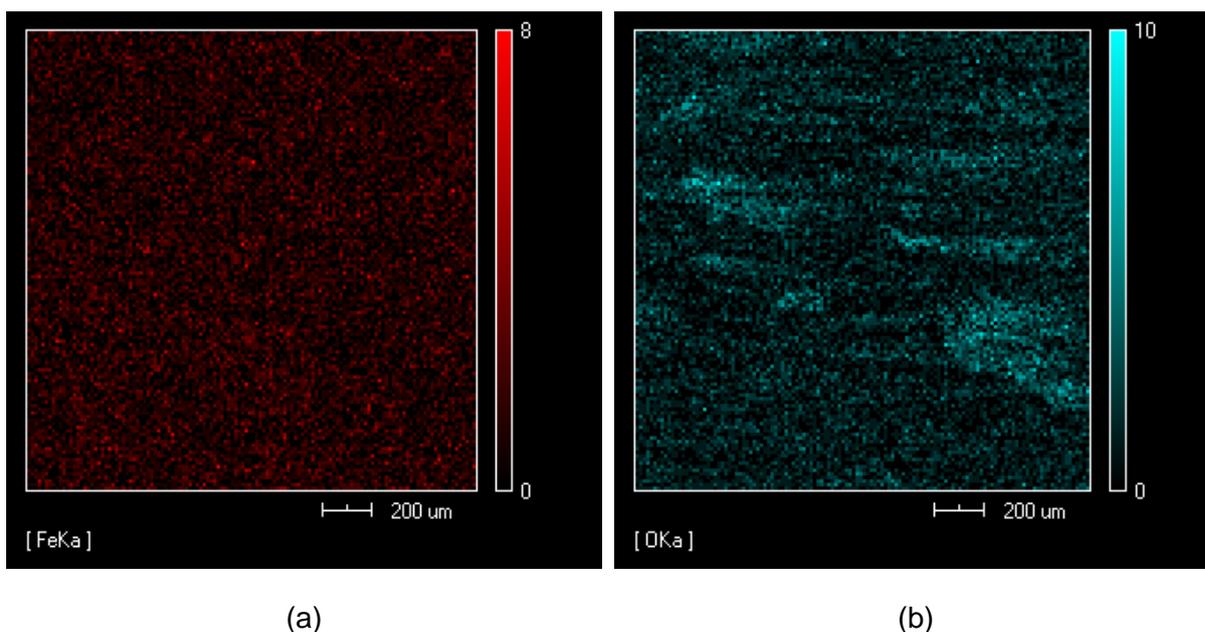


Figura 41 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 nitretado ensaiado a seco.

A ausência de trincamento e de arrancamento da camada de óxido indica a predominância do mecanismo de desgaste por deslizamento do tipo oxidativo pleno [31], onde há um filme de óxido mais contínuo protetor, conforme explicado no Item 2.3.1.2.

Os espectros Raman para o aço nitretado são apresentados na Figura 48 em regiões internas e externas à trilha de desgaste do aço AISI 4140 nitretado ensaiado a seco. A análise do espectro da superfície desgastada indicou a formação das bandas características da hematita (Fe_2O_3) bem como de magnetita (Fe_3O_4). As bandas de Fe_2O_3 podem ser observadas em 258 e 544 cm^{-1} [92,94]. Para o Fe_3O_4 a banda é observada em 677 cm^{-1} [92,93].

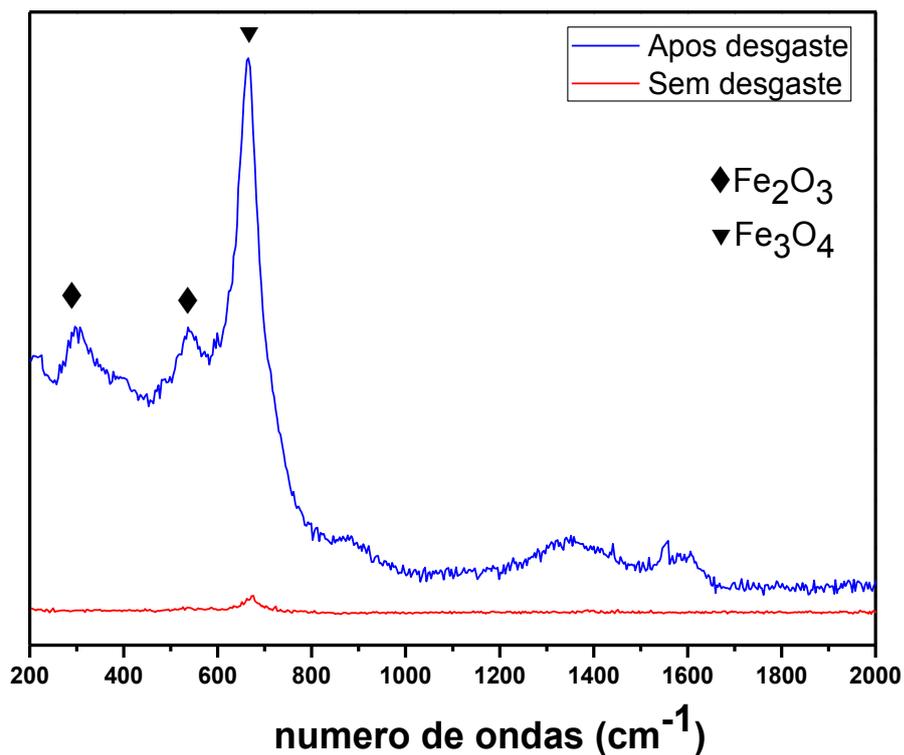
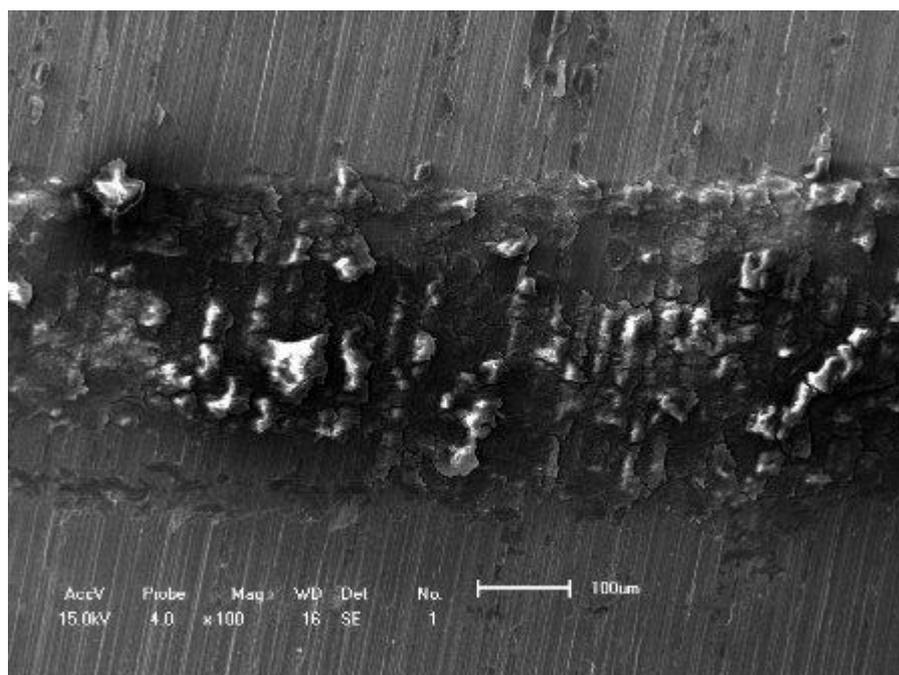
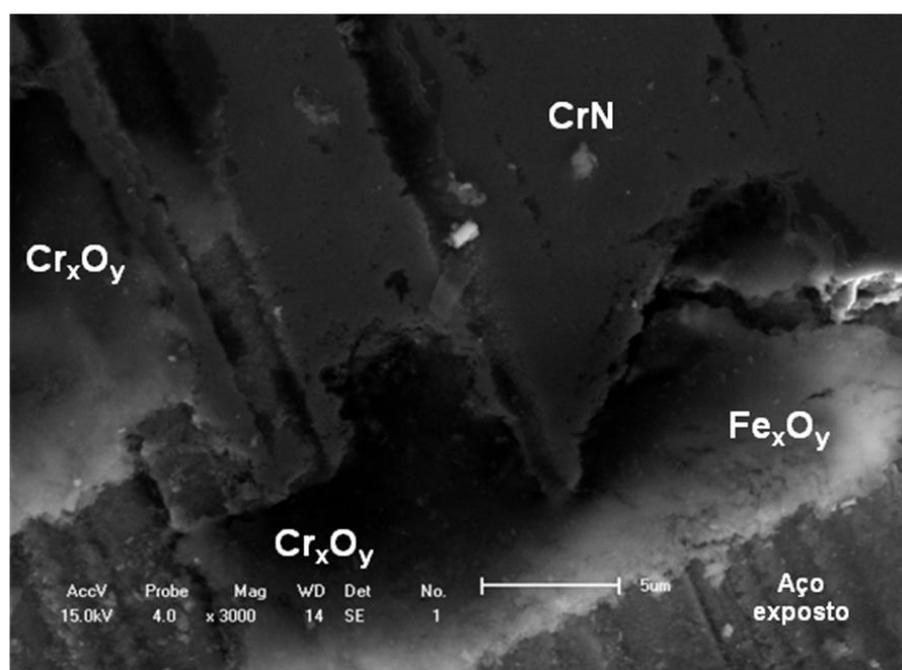


Figura 42 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 nitretado desgastado a seco.

As micrografias de MEV da trilha após desgaste a seco do sistema duplex podem ser visualizadas na Figura 43. O sistema duplex apresentou um melhor desempenho em termos de resistência ao desgaste, visto que a trilha de desgaste apresenta uma menor largura, de 350 μm , quando comparadas com as duas condições descritas anteriormente, aço AISI 4140 temperado e revenido (670 μm) e aço nitretado (650 μm).



(a)



(b)

Figura 43 – Imagens de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado a seco (a) 100x e (b) detalhe da trilha 3000x.

Para o sistema duplex, após o ensaio de desgaste a seco observou-se a formação de um microfilme fino (ou tribofilme) sobre o revestimento duro de CrN,

indicativo da ocorrência de mecanismo de desgaste por reação triboquímica [45]. De acordo com as análises por EDS da Figura 44, este filme é composto, provavelmente, de óxidos de Cr e de Fe, que pode estar relacionado com o menor coeficiente de atrito desse sistema (Figura 34a). Desta forma, o tribofilme formado agiu como uma camada que protegeu o CrN contra o desgaste e diminuiu o atrito do sistema.

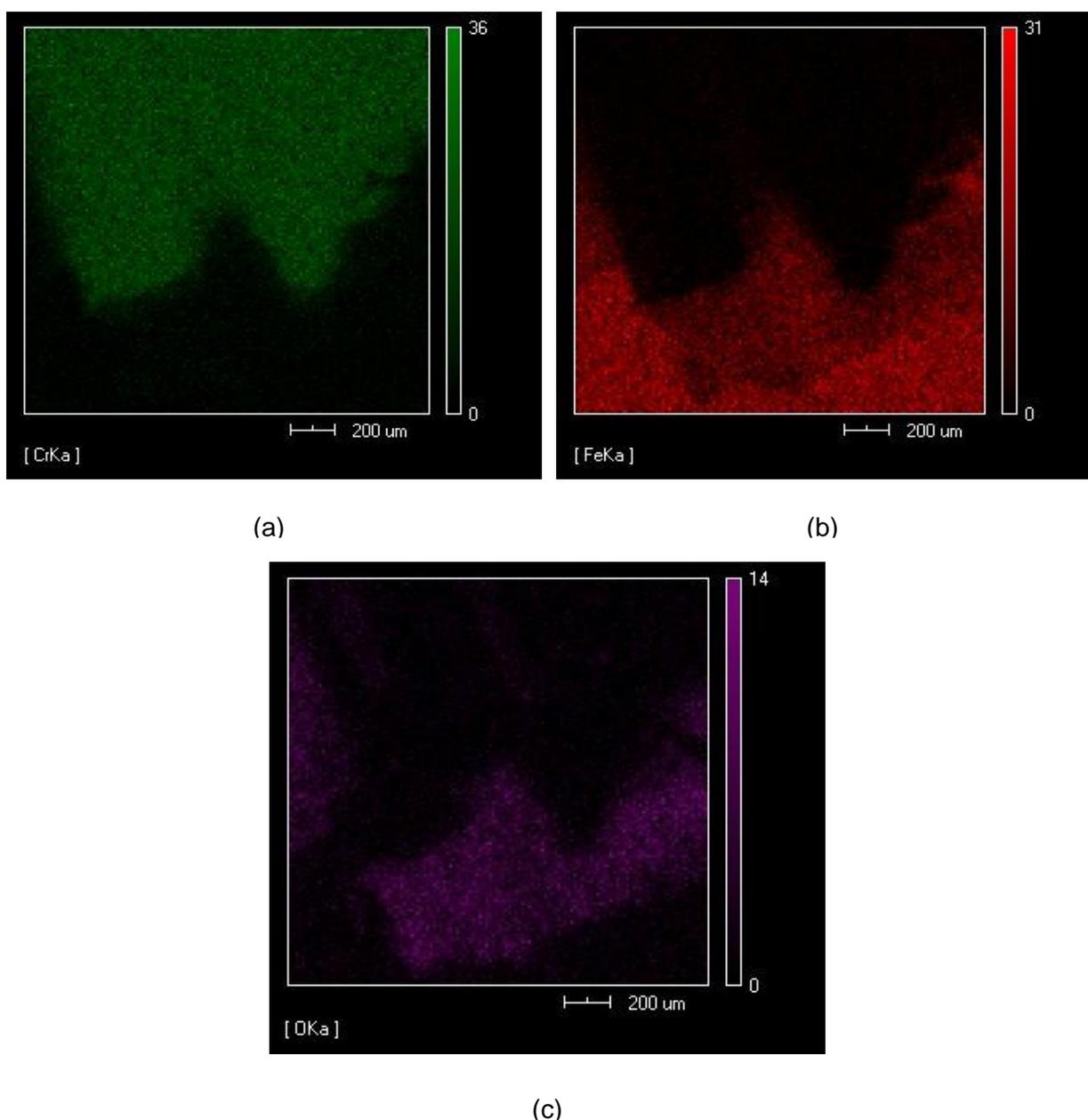


Figura 44 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha K α), (b) do Fe (linha K α) e (c) do O (linha K α) para o aço duplex ensaiado a seco.

A Figura 45 é referente aos espectros de Raman para a condição duplex antes e após o desgaste. No espectro Raman, da superfície sem desgaste, há bandas 368, 665 e 1290 cm^{-1} [24,95,96] que são referentes ao revestimento de CrN. Na superfície com desgaste as mesmas não foram observadas, indicando a remoção do filme de CrN da superfície. Na superfície desgastada é observada a presença de Cr_2O_3 referente a banda de 550 cm^{-1} [94, 97] e a presença de CrO_2 pela presença de sua banda em 680 cm^{-1} [98]. Estes resultados corroboram com o mapeamento químico que indicava a presença de óxido de cromo na superfície.

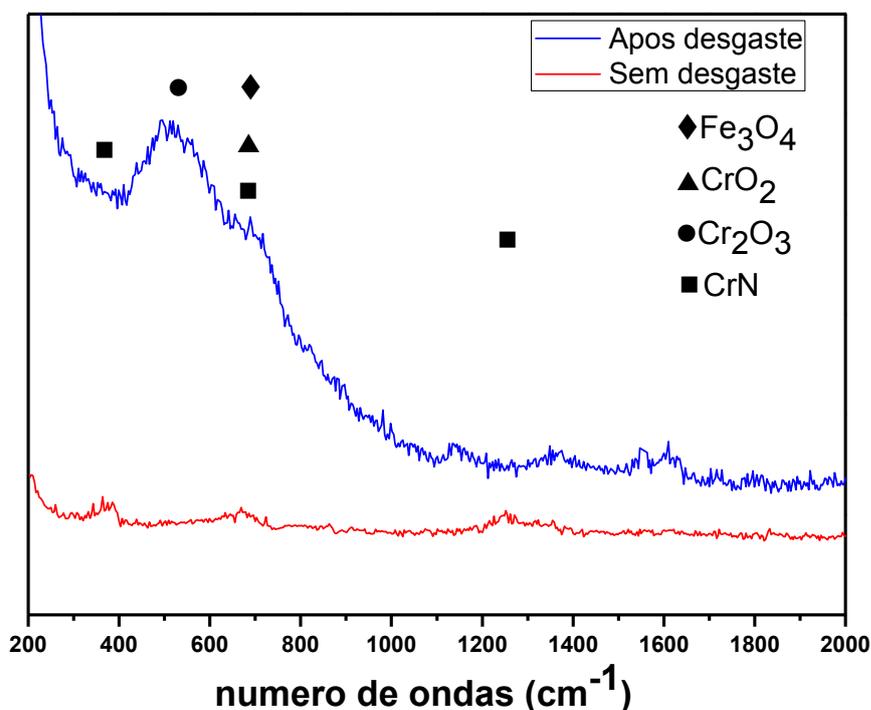


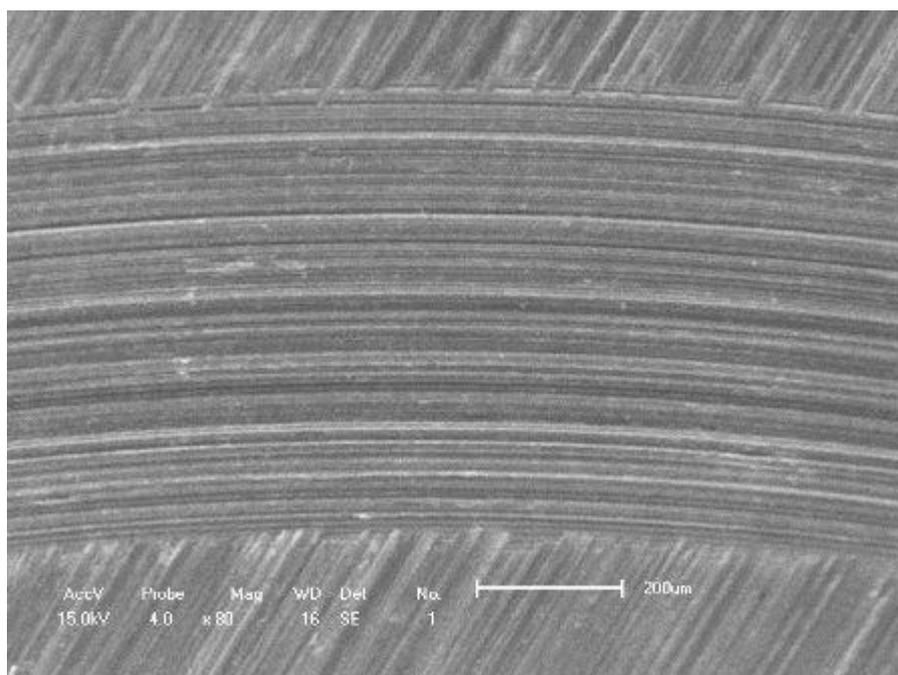
Figura 45 - Espectros de Raman para a condição duplex desgastado a seco.

Para o caso dos ensaios de desgaste por deslizamento realizado em EHC, a Figura 46 apresenta a trilha de desgaste do aço AISI 4140 temperado e revenido. A largura de desgaste da trilha apresentou valor em torno de 620 μm . Observou-se, também, que a trilha tinha um aspecto mais uniforme quando comparada com a do

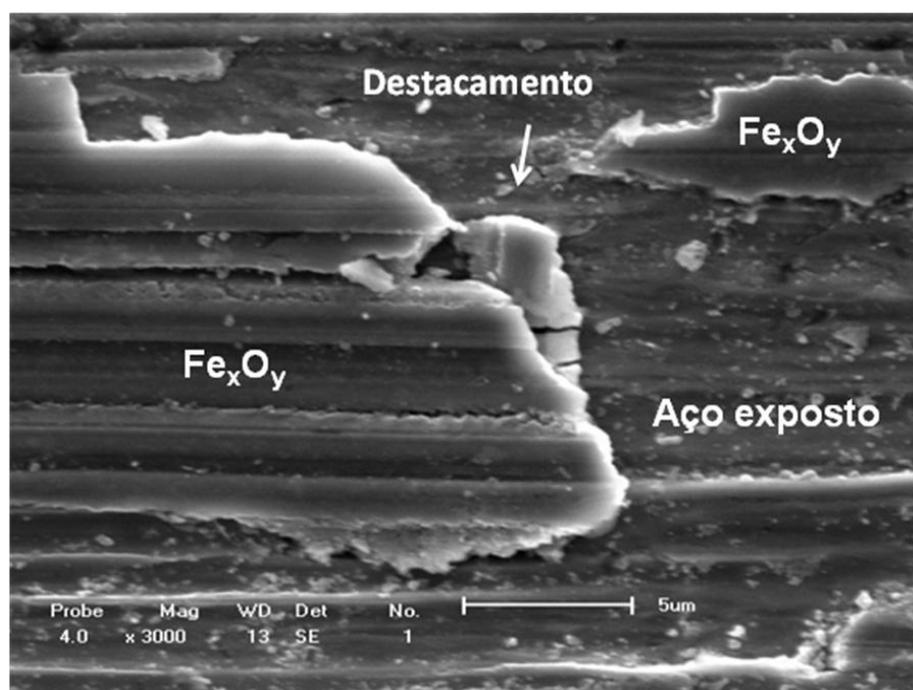
ensaio realizado a seco (Figura 37). Pela micrografia da Figura 46 (b) interpreta-se o mecanismo de desgaste por deslizamento de oxidação-remoção-re-oxidação [30,47], pois se observa o destacamento do filme de óxido. Notam-se, também, riscos de abrasão nas superfícies [30].

A formação de óxido foi verificada pelas análises de EDS mostradas na Figura 47. Pela EDS, na região que se tem a formação do óxido, os componentes de Fe e O se encontram em maior proporção, dada a maior intensidade da cor.

Na Figura 43, os espectros Raman em regiões internas e externas à trilha de desgaste do aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC são apresentados. A análise do espectro da superfície desgastada (dentro da trilha) indicou a formação das bandas características da hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). As bandas de Fe_2O_3 podem ser observadas em 258, 344 e 544 cm^{-1} [92,98]. Já a banda em 677 cm^{-1} corresponde à Fe_3O_4 [92,93]. A formação desses óxidos de ferro confirmam os resultados encontrados no mapeamento químico (Figura 47).



(a)



(b)

Figura 46 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC (a) 80x e (b) detalhe da trilha 3000x.

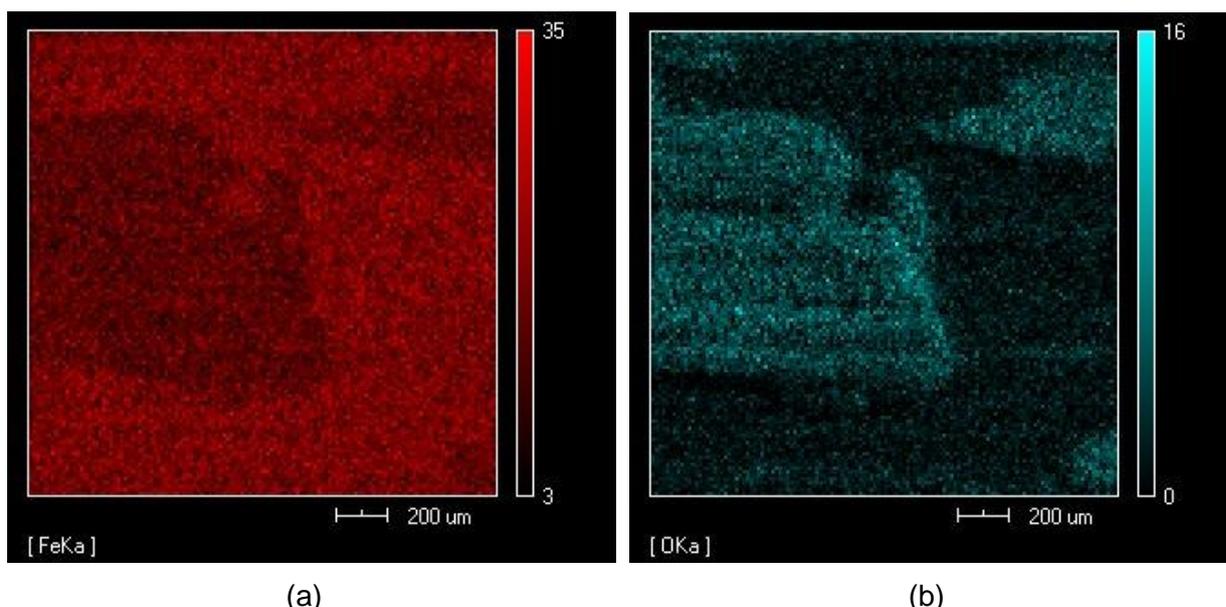


Figura 47 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC.

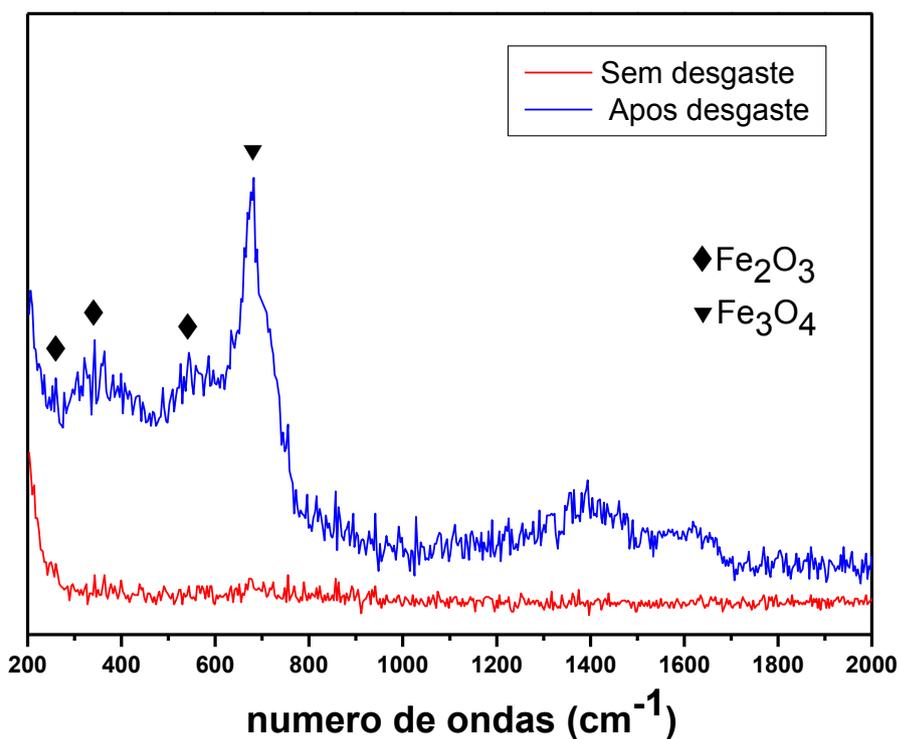
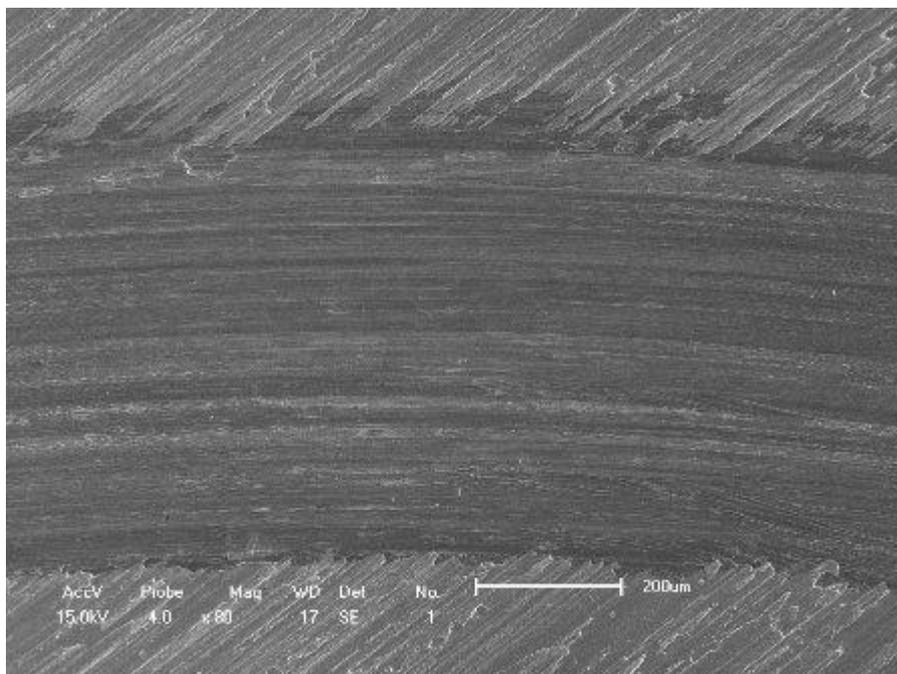


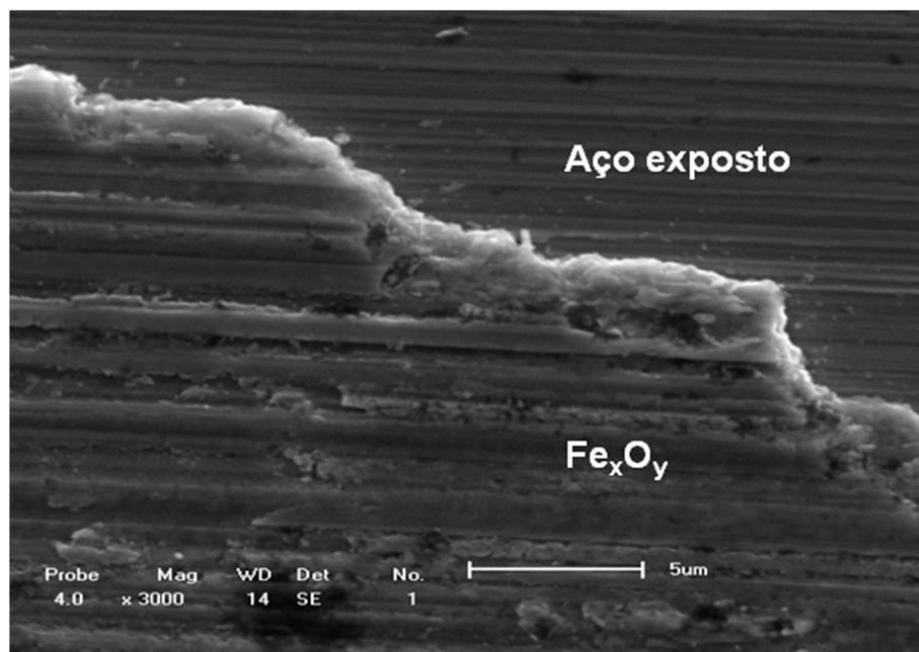
Figura 48 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 temperado e revenido desgastado em EHC.

A trilha de desgaste em EHC do aço nitretado é mostrada nas Figura 49 a e b. Para essa condição de ensaio obteve-se uma trilha com largura de

aproximadamente 600 μm . Nota-se a presença de riscos e de óxido na superfície, segundo a Figura 49(b), indicando mecanismo de desgaste abrasivo explicado no Item 2.3.1.3.



(a)



(b)

Figura 49 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado e ensaiado em EHC (a) 80x e (b) detalhe da trilha 3000x.

Assim, como ocorreu no ensaio a seco, a análise do mapeamento químico por EDS (Figura 50) indicou a provável formação de óxido de ferro na superfície do aço nitretado.

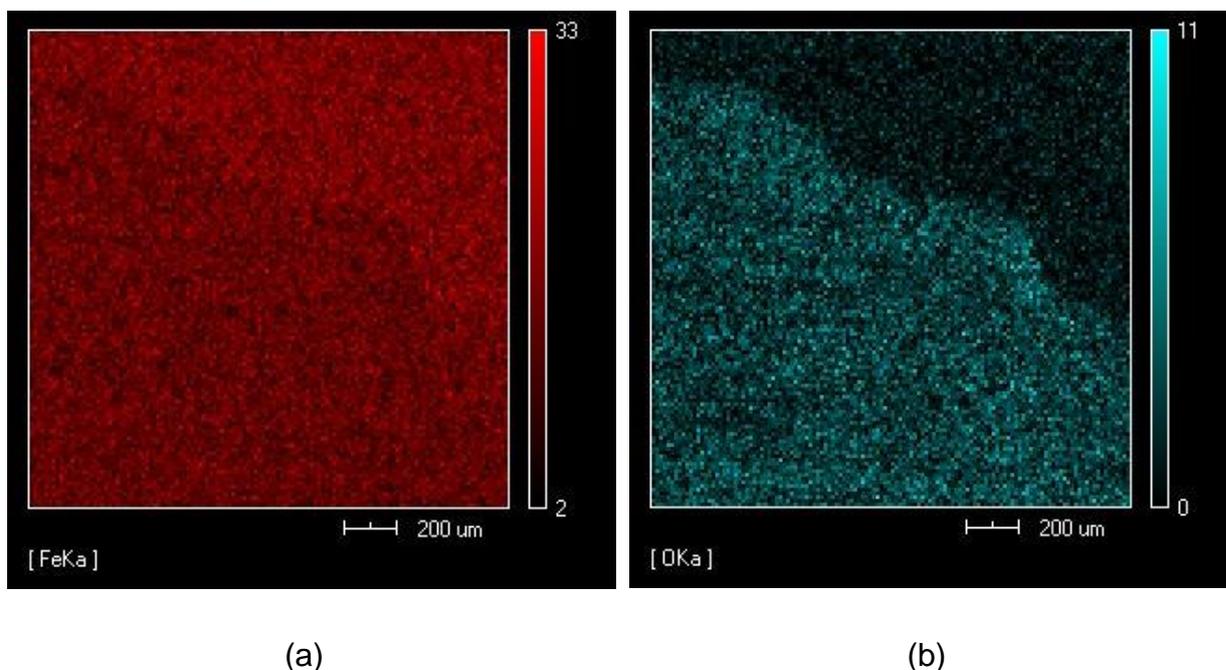


Figura 50 – Mapeamento por EDS (a) do Fe (linha $K\alpha$) e (b) do O (linha $K\alpha$) para o aço AISI 4140 nitretado e ensaiado em EHC.

Os espectros Raman para a condição nitretada ensaiada em EHC são mostrados na Figura 51. Nota-se a mudança da superfície após o ensaio de desgaste com a formação dos óxidos, previsto anteriormente no mapeamento químico (Figura 50). Na superfície após o desgaste, as bandas 263, 352 e 546 cm^{-1} referem-se à formação de Fe_2O_3 [92,98]. O óxido Fe_3O_4 é representado pela banda 680 cm^{-1} [92,94,96]. Antes do ensaio de desgaste e diferentemente da condição ToTo, a superfície da amostra apresenta bandas que se enquadram como óxido de ferro do tipo magnetita, contudo, as mesmas podem corresponder ao nitreto de ferro do tipo γ' - Fe_4N proveniente da nitretação. Esta última hipótese se sustenta no fato de

que a magnetita não foi identificada no substrato só temperado e revenido. No entanto, não foi possível a identificação a partir da literatura disponível.

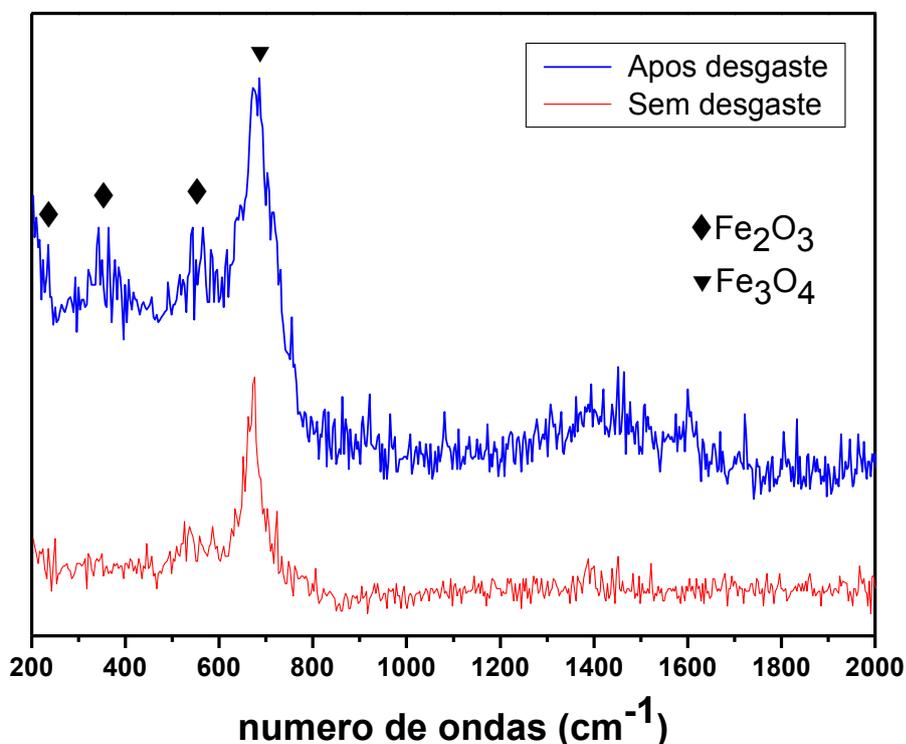
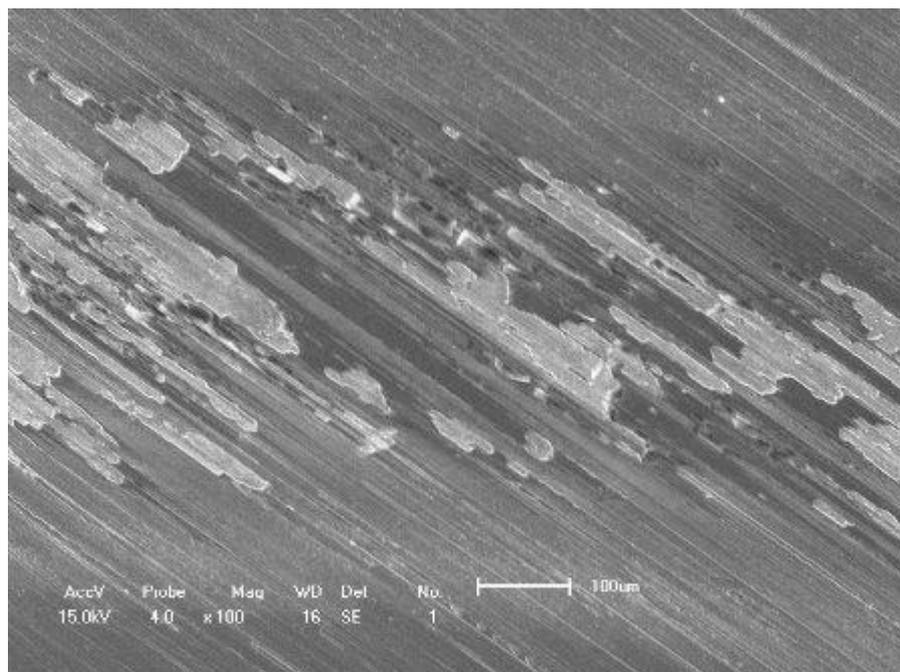
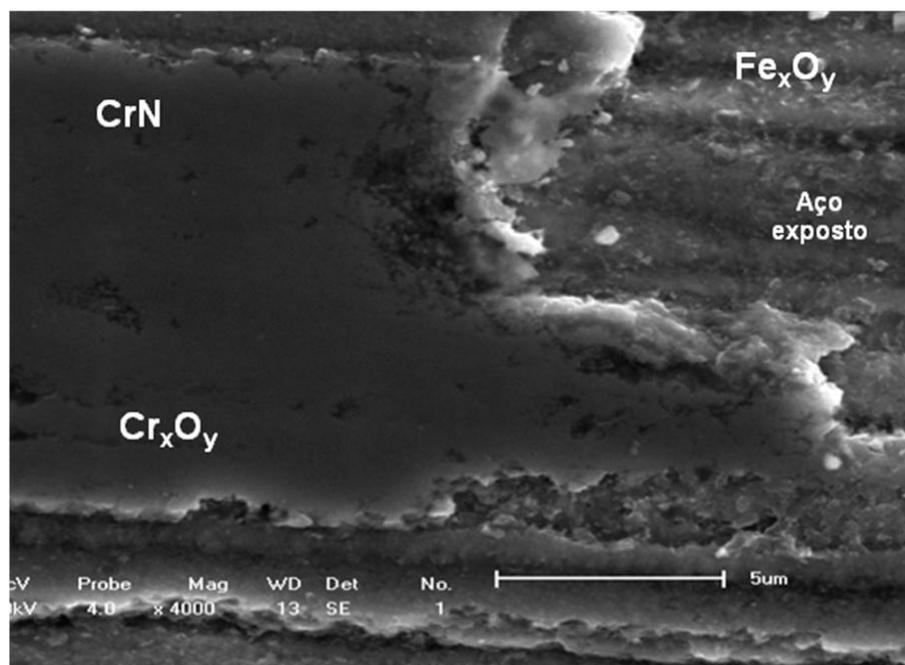


Figura 51 - Espectros Raman para o aço AISI 4140 nitretado desgastado em EHC.

A trilha de desgaste do sistema duplex em EHC é mostrada na Figura 52. Obteve-se para essa condição uma trilha de desgaste com largura aproximada de 460 μm . Observou-se uma diferença em relação à morfologia das regiões com o revestimento de CrN, obtendo uma superfície mais lisa (menos riscos), quando comparada com as superfícies desgastadas do aço temperado (Figura 46b) e nitretado (Figura 49b) ensaiados em EHC, podendo ser um dos fatores que contribuem com a diminuição do coeficiente de atrito obtido nos ensaios a seco e em EHC (Figura 34b). Como nos ensaios a seco, a condição duplex em EHC apresentou a menor trilha de desgaste e o menor coeficiente de atrito.



(a)



(b)

Figura 52 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado em EHC (a) 100x e (b) detalhe da trilha 4000x.

A Figura 53 mostra o mapeamento químico da trilha de desgaste da amostra duplex ensaiada em EHC, que indicou a provável formação dos óxidos de Fe e Cr

formados sobre o revestimento de CrN, pois pela análise de EDS, nota-se a presença de O em toda a superfície.

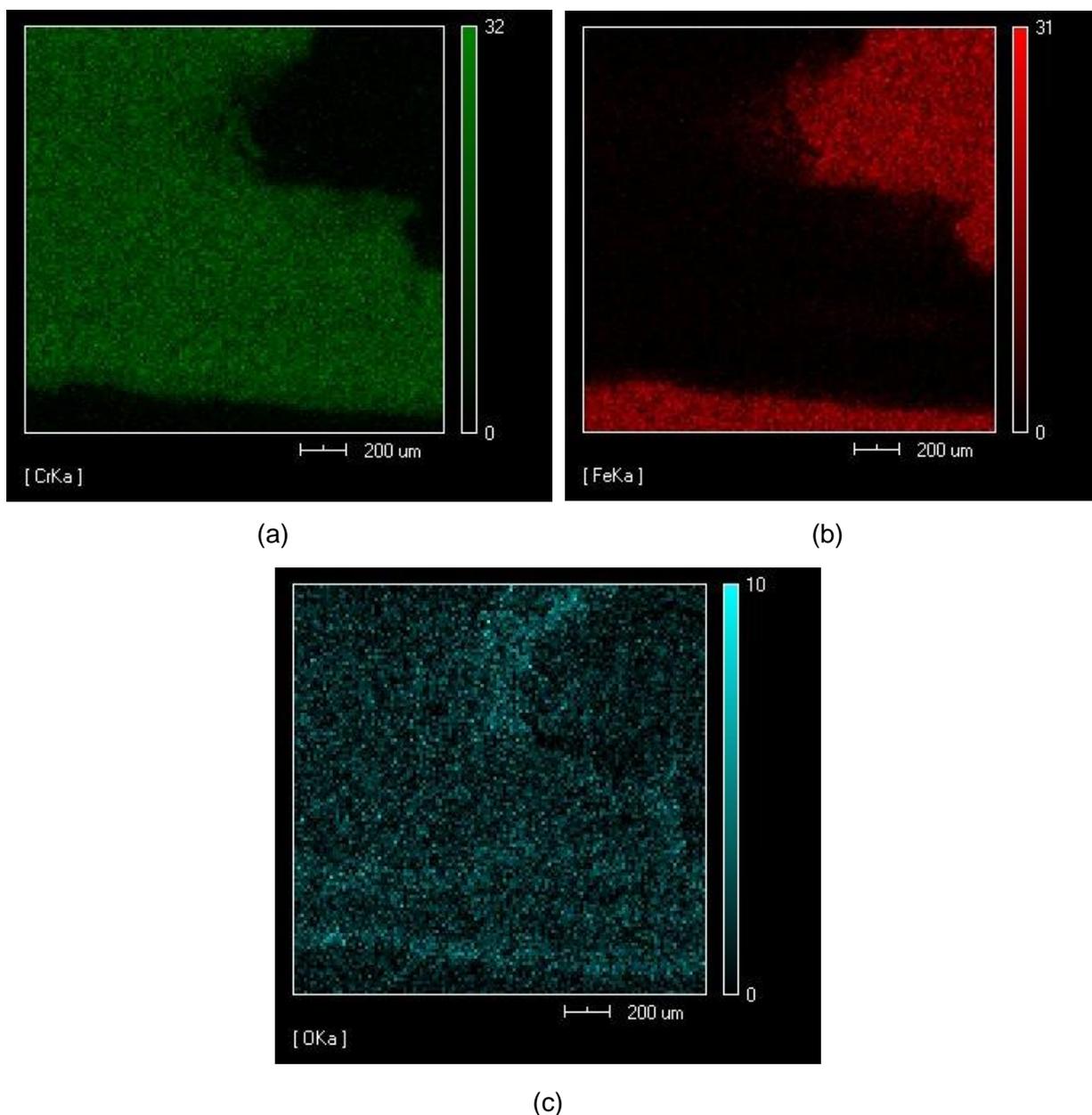


Figura 53 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha K α), (b) do Fe (linha K α) e (c) do O (linha K α) para o aço duplex ensaiado em EHC.

Os espectros Raman da Figura 54 referem-se à condição duplex sem desgaste e desgastada apenas em EHC. No espectro Raman, da superfície sem desgaste, há bandas 368, 665 e 1290 cm^{-1} [24,95,96], referentes ao revestimento de CrN. Após o

desgaste, as mesmas não foram observadas, indicando a remoção do filme de CrN da superfície. Na superfície desgastada é observada a presença de Cr_2O_3 na banda de 550 cm^{-1} [94,97] e de CrO_2 na banda de 680 cm^{-1} [98], nesta última banda também é notada a presença de magnetita. Estas evidências experimentais comprovam a formação de óxidos de cromo na superfície desgastada já previstos pela análise qualitativa de EDS (Figura 53).

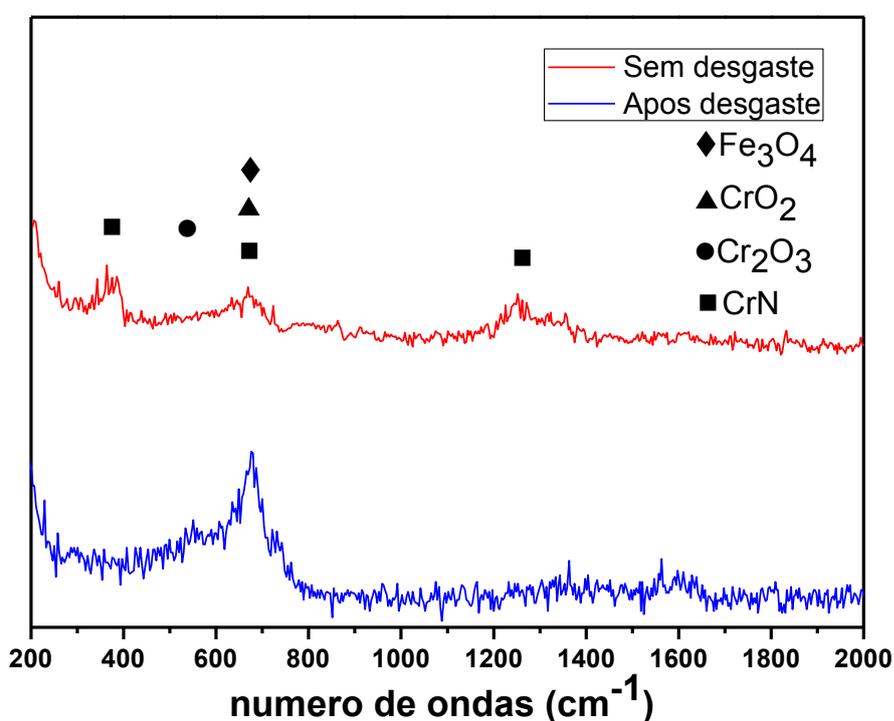


Figura 54 - Espectros de Raman para a condição duplex desgastado em EHC.

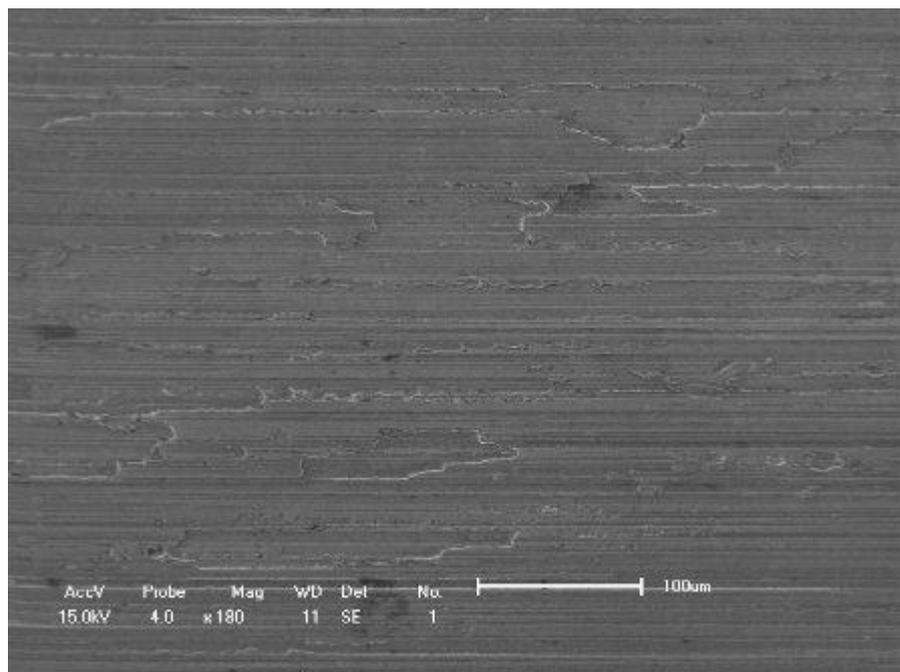
Considerando os ensaios realizados a seco e em EHC como ensaios de referência e, sabendo que a condição duplex apresentou os melhores resultados, a seco e EHC, foram realizados ensaios de desgaste lubrificado adicionais para o sistema duplex em óleo lubrificante e em mistura de EHC com óleo lubrificante.

Para o sistema duplex ensaiado na mistura de EHC-óleo lubrificante (5W40) obteve-se a trilha de desgaste apresentada na Figura 55(a), com uma largura de

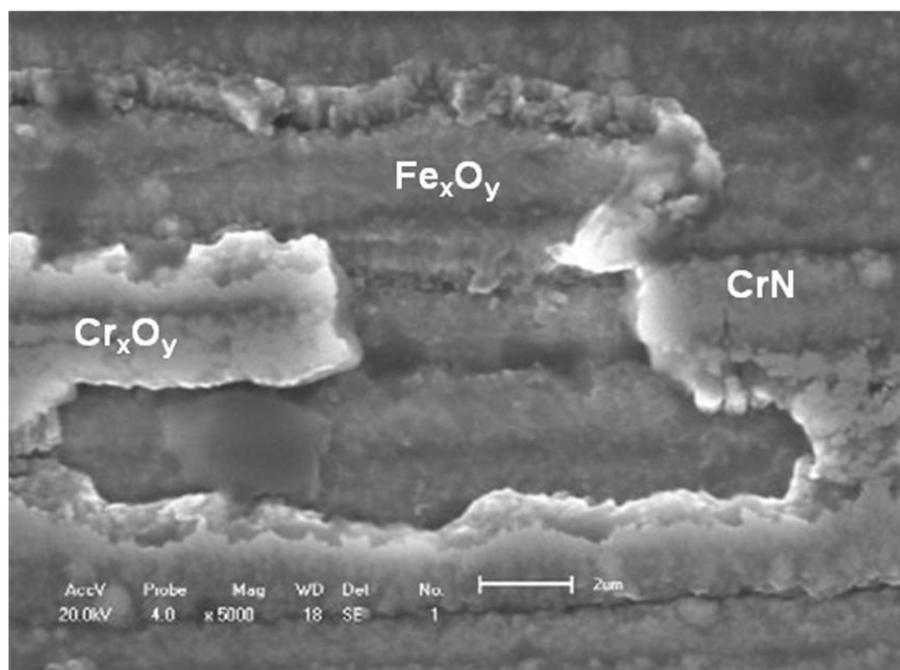
aproximadamente 310 μm , valor inferior à trilha de desgaste do sistema duplex ensaiado apenas em EHC. Nessa condição o coeficiente de atrito também foi menor (Figura 34b), pois o óleo aumenta a lubrificação em relação ao EHC, devido à menor tensão cisalhamento [31]. Na Figura 55(b) mostra-se um detalhe da trilha de desgaste que revela o destacamento do filme.

Pelas análises de EDS da amostra duplex ensaiada em mistura EHC-óleo (Figura 56), observa-se a provável formação de óxidos de Fe e Cr, visto que o oxigênio se encontra em toda a superfície.

Na Figura 57 são apresentados os espectros Raman para a condição duplex submetida ao ensaio de desgaste em EHC com agregado de óleo lubrificante. Assim como na Figura 54, são evidentes as bandas características do revestimento de CrN antes da realização do desgaste. Também é observado que o revestimento é removido ou oxidado durante o ensaio. O óxido de cromo, inferido pelo mapeamento químico (Figura 56), pode ser comprovado pela banda em 550 cm^{-1} , que corresponde ao Cr_2O_3 e pela banda de 680 cm^{-1} , que indica a presença de CrO_2 .



(a)



(b)

Figura 55 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado em EHC com agregado de óleo lubrificante (a) 80x e (b) detalhe da trilha 5000x.

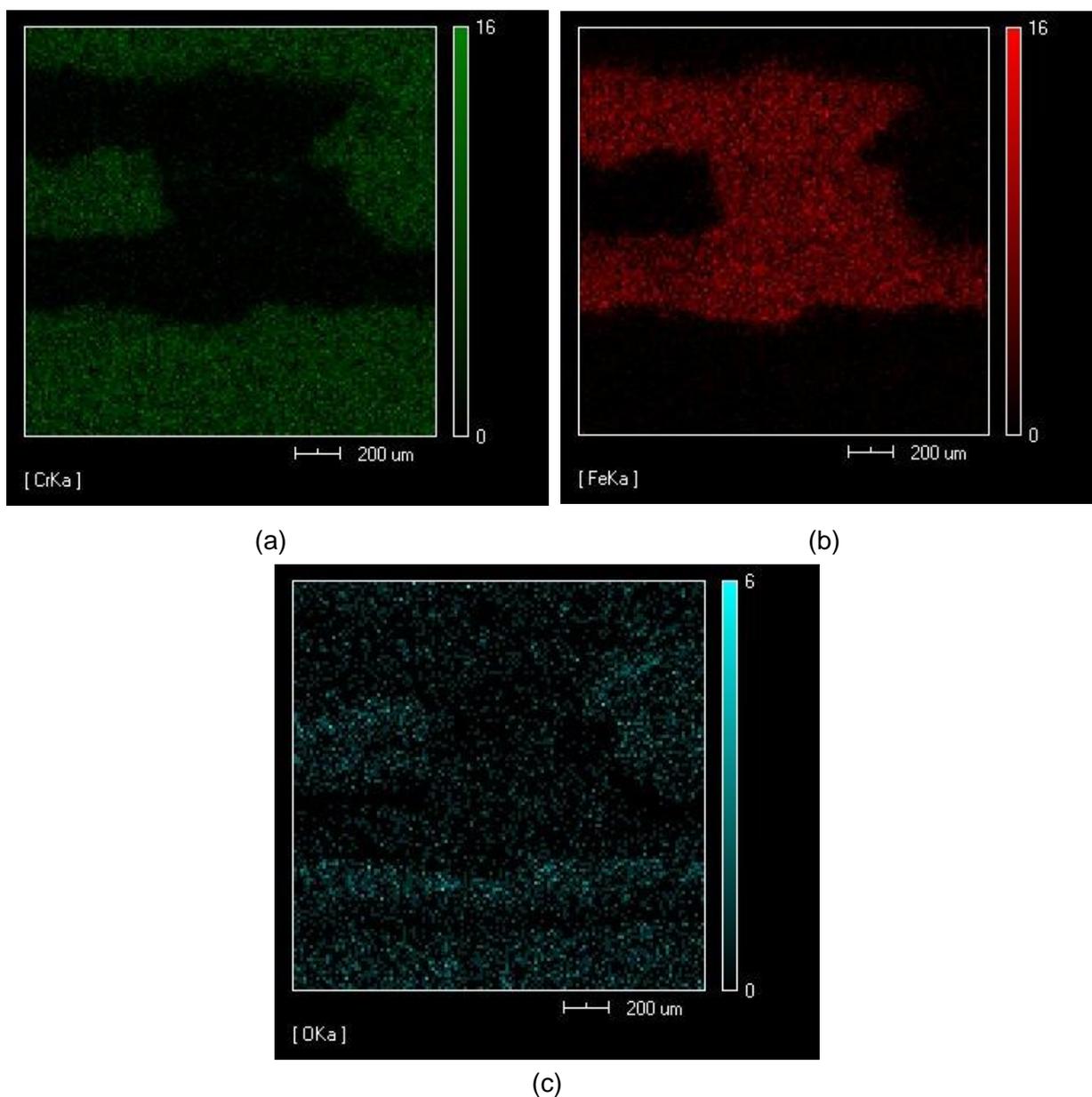


Figura 56 – Mapeamento por EDS (a) do Cr (linha K α), (b) do Fe (linha K α) e (c) do O (linha K α) para o aço duplex ensaiado em EHC com agregado de óleo lubrificante.

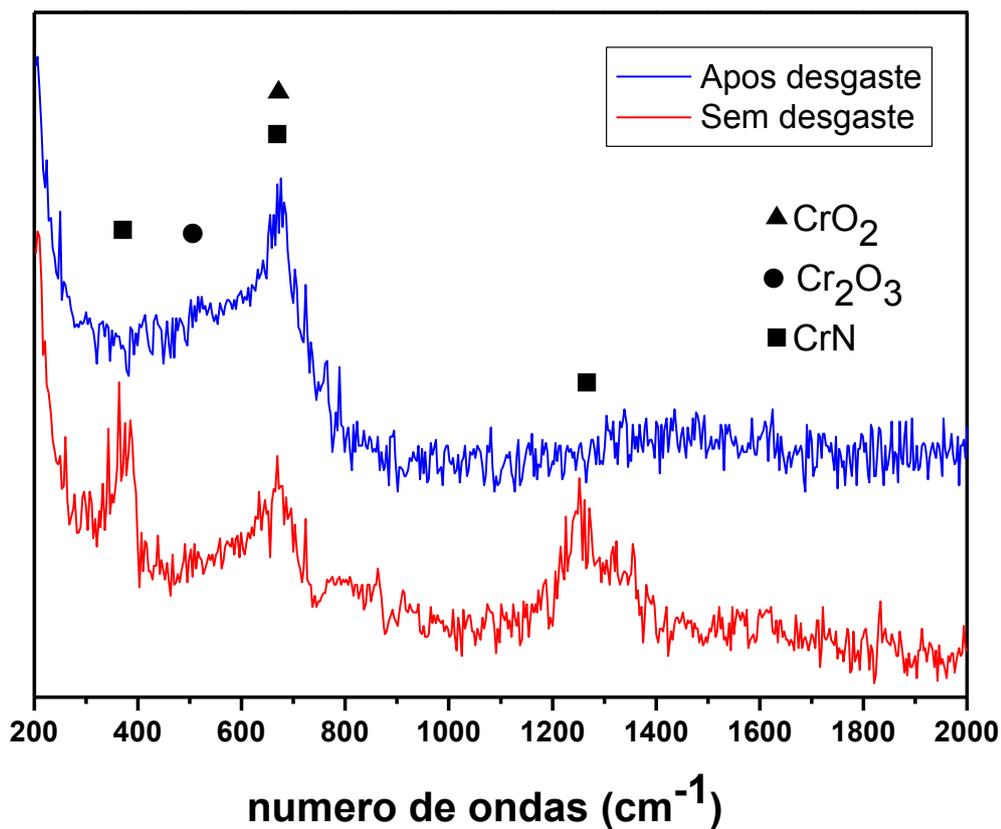
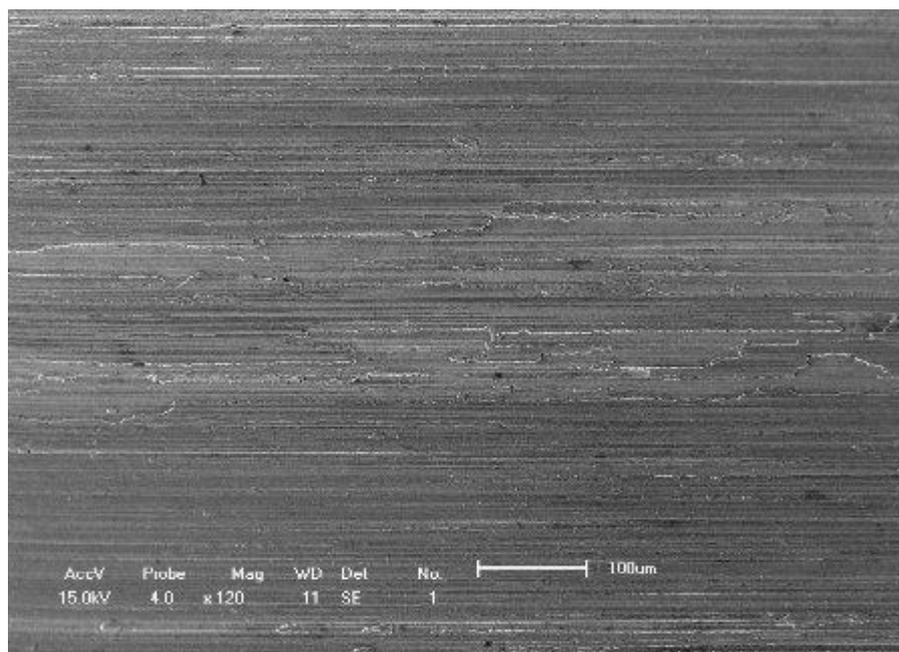
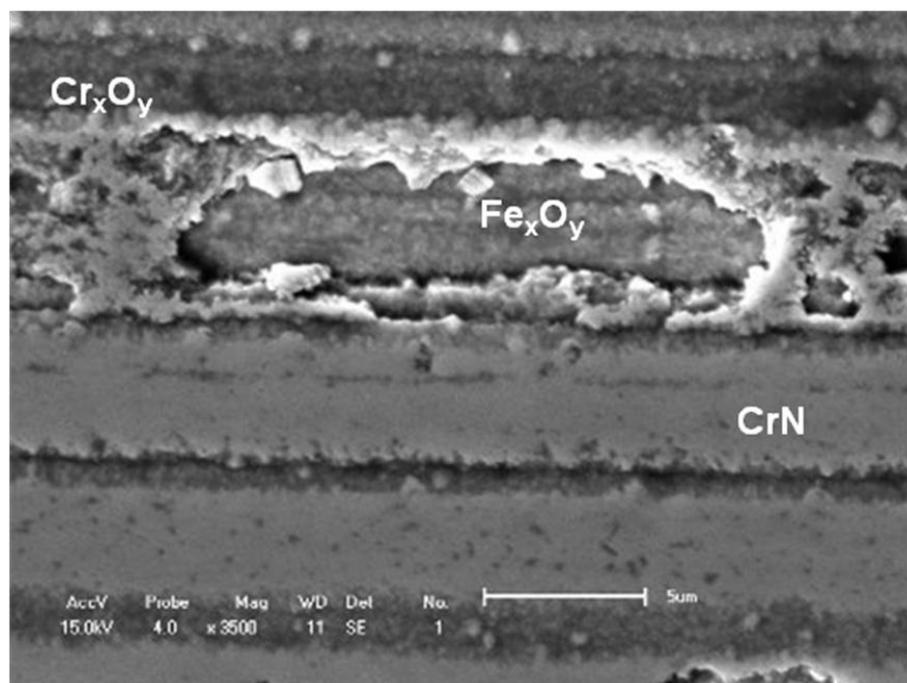


Figura 57 - Espectros Raman para a condição duplex desgastado em EHC com agregado de óleo lubrificante.

As Figura 58 a e b mostram as morfologias da trilha de desgaste do corpo de prova duplex ensaiado apenas com óleo lubrificante. A trilha de desgaste (Figura 58a) teve largura de aproximadamente 210 μm , a menor de todas as larguras de trilhas de desgaste analisadas.



(a)



(b)

Figura 58 – Imagem de MEV da trilha de desgaste para o aço duplex ensaiado óleo lubrificante (a) 120x e (b) detalhe da trilha 3500x.

Pelo mapeamento químico mostrado na Figura 59, percebe-se uma superfície com alto grau de homogeneidade na região onde se tem o revestimento de cromo, fato que pode ser associado ao baixo coeficiente de atrito encontrado na condição

duplex em óleo. Além disso, a presença de oxigênio é contínua, indicando a possível presença de óxidos de cromo e ferro.

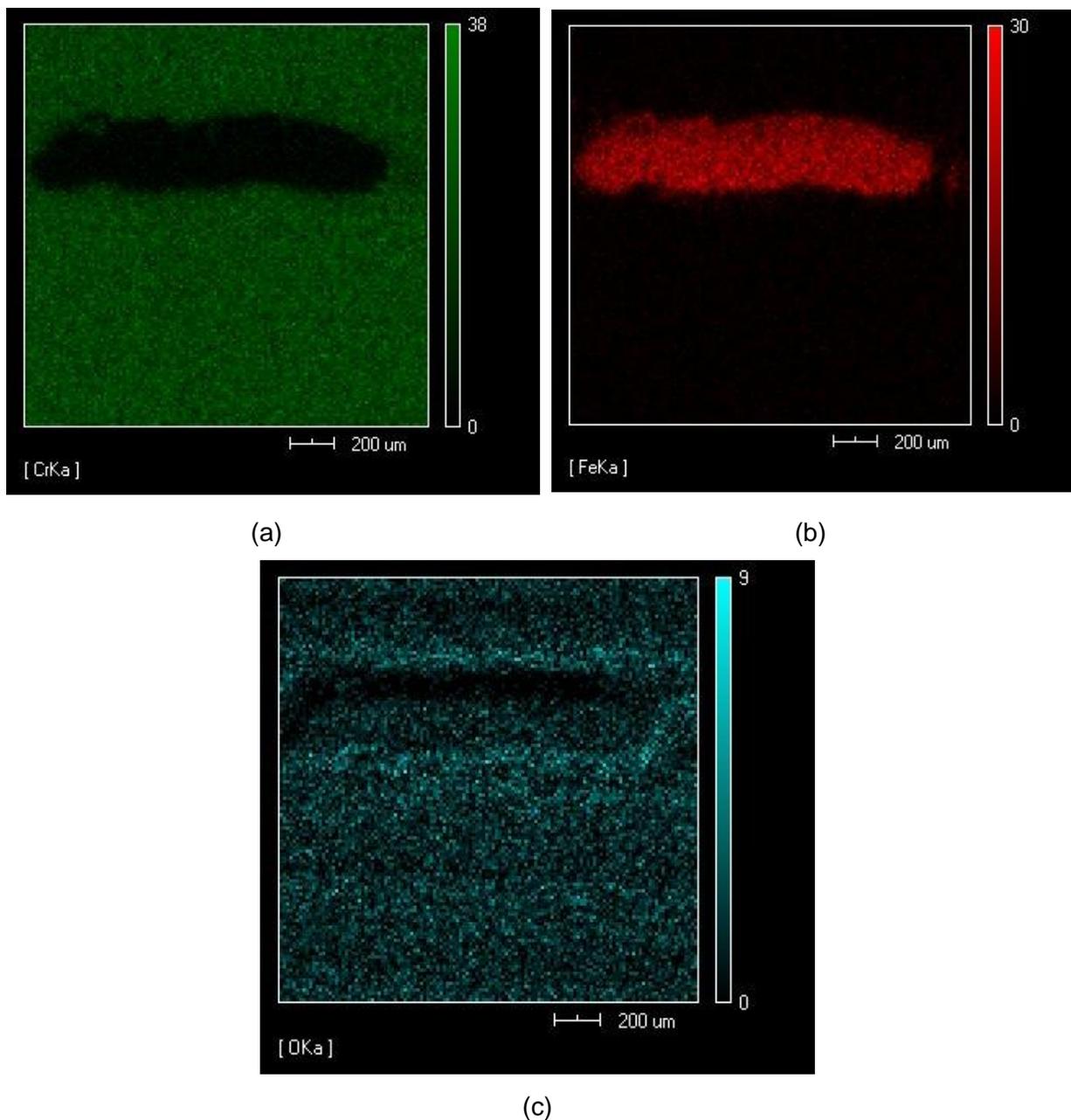


Figura 59 – Mapeamento de raios X por EDS (a) do Cr (linha K α), (b) do Fe (linha K α) e (c) do O (linha K α) para o aço duplex ensaiado em óleo lubrificante.

Os espectros Raman para a condição duplex submetida ao ensaio de desgaste em óleo lubrificante são apresentados na Figura 60. São evidentes as bandas características do revestimento de CrN antes da realização do desgaste assim como

nas Figura 54 e Figura 57. Também é observado que o revestimento é parcialmente removido ou oxidado durante o ensaio. O óxido de cromo, inferido pelo mapeamento químico (Figura 59), pode ser comprovado pela banda em 550 cm^{-1} , que corresponde ao Cr_2O_3 e pela banda de 680 cm^{-1} , referente à presença de CrO_2 .

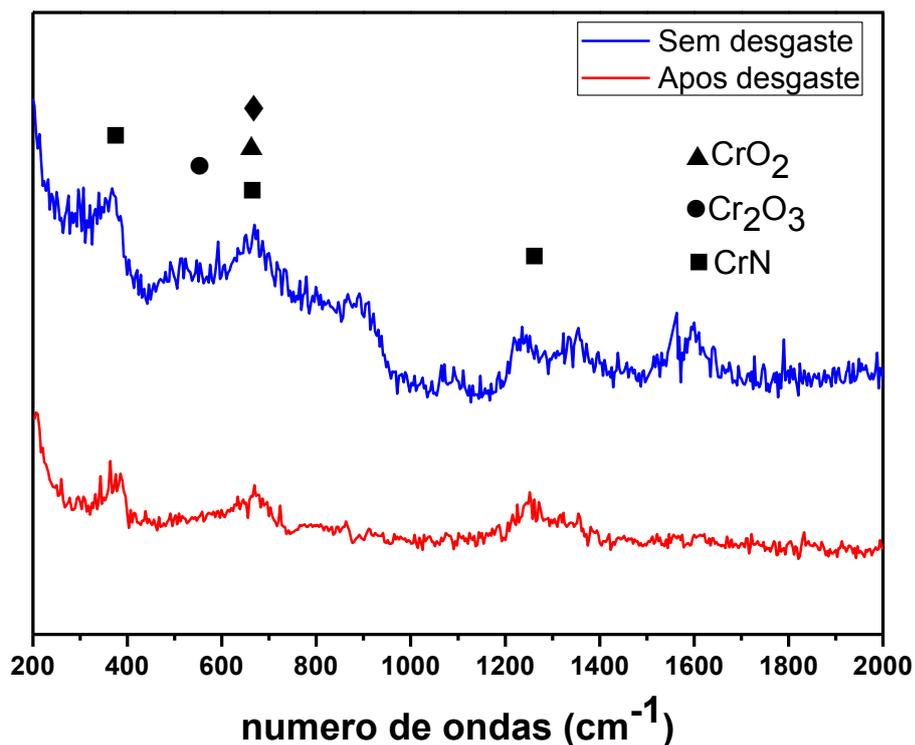


Figura 60: Espectros Raman para a condição duplex desgastado em óleo lubrificante

4.2.1 Dureza das trilhas de desgaste

Na Figura 61 estão apresentadas as durezas das trilhas desgastadas, ou seja, do tribofilme que a compõe. Como referências temos as durezas dos substratos sem desgaste, já mencionadas anteriormente (item) do aço AISI 4140 temperado e revenido, nitretado e da condição duplex.

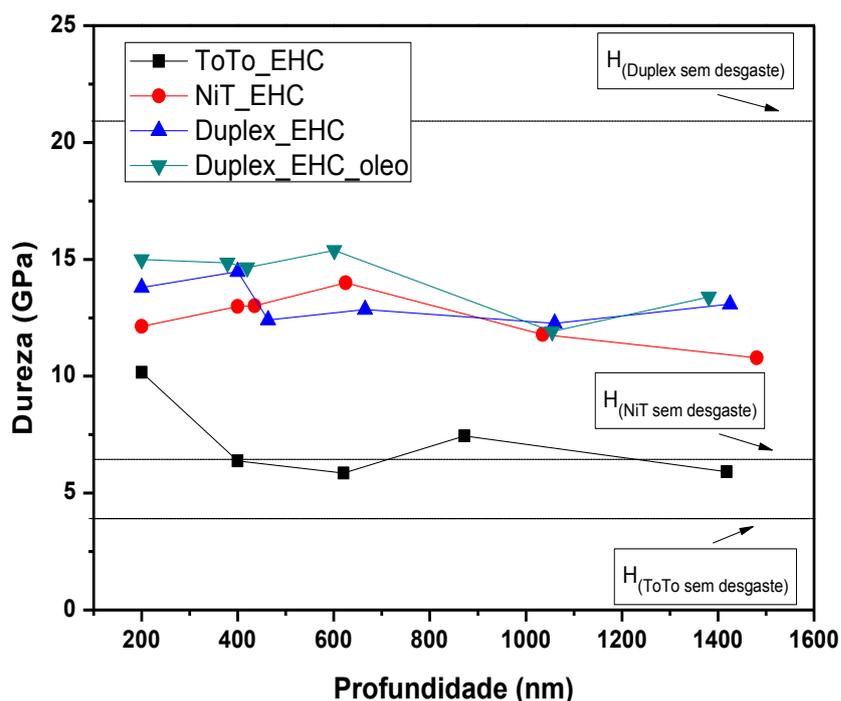


Figura 61 – Dureza das superfícies desgastadas das condições ToTo, NiT e duplex em EHC e da condição duplex em mistura de EHC com óleo lubrificante

A trilha de desgaste do aço AISI 4140 temperado e revenido e também do nitretado apresentaram um aumento de dureza, principalmente em 200 nm, a região mais superficial. Este aumento pode estar relacionado com a formação de óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) sobre a superfície desgastada, outro fato que contribui para este aumento de dureza da superfície são a pressão e a tensão de cisalhamento ocasionado pelo atrito durante o ensaio de desgaste. Em contrapartida obteve-se uma redução da dureza das trilhas de desgaste para a condição duplex ensaiada em etanol e em mistura de etanol com óleo lubrificante. O óxido de cromo formado na superfície pode ter corroborado neste resultado, pois este tribofilme é mais mole em relação ao filme de CrN, conferindo melhores propriedades de lubricidade. O filme de CrN tem suporte de carga para sustentar este tribofilme, conferindo maior resistência ao desgaste.

A Figura 62 relaciona a taxa de desgaste, a razão entre a dureza do tribofilme (H_{trib}) e a dureza do substrato (H_{subs}) e o índice de plasticidade para o tribofilme, este é a razão entre a H_{trib} e o módulo de elasticidade reduzido do tribofilme (E_{trib}^*).

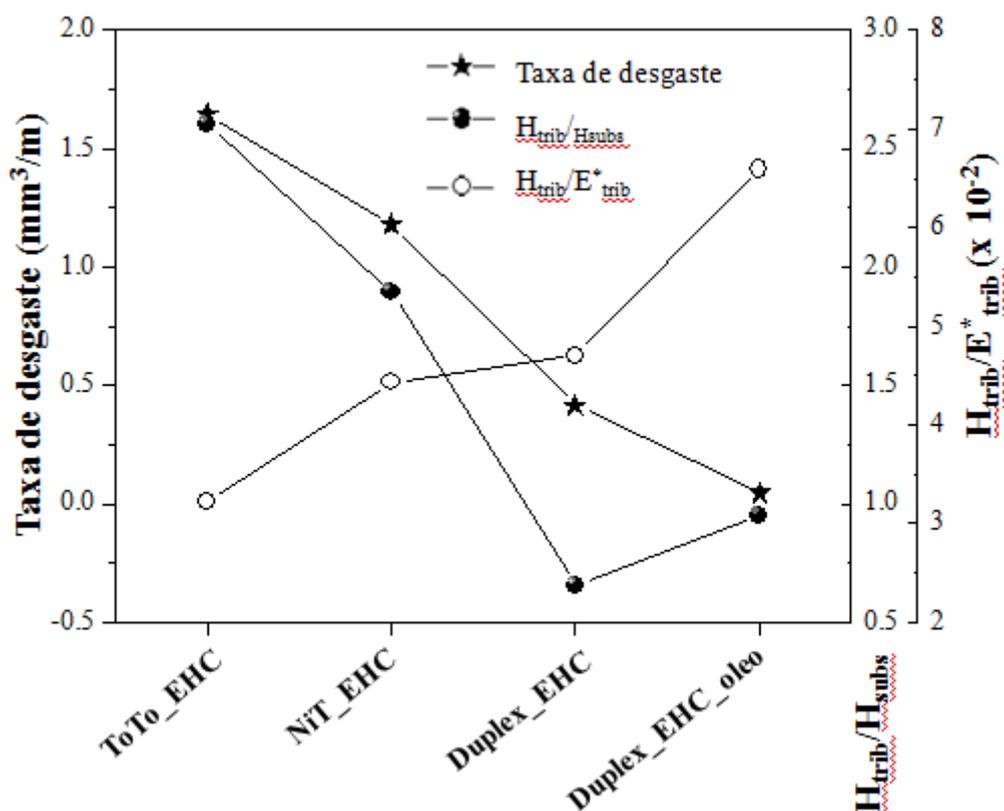


Figura 62 – Taxa de desgaste, razão da dureza e índice de plasticidade das superfícies desgastadas das condições ToTo, Nit e duplex em EHC e da condição duplex em mistura de EHC com óleo lubrificante.

A taxa de desgaste para a condição duplex é menor em relação ao aço temperado e revenido e também para o nitretado. Em contrapartida temos um maior índice de plasticidade (H_{trib}/E_{trib}^*) para a condição duplex. Este aumento está relacionado com a capacidade de deformação, pois quanto maior é o índice de plasticidade maior será a capacidade de deformação do material em questão, resultando em uma maior resistência ao desgaste. Portanto, a condição do aço AISI 4140 temperado e revenido apresenta menor índice de plasticidade e uma maior

taxa de desgaste, ou seja, uma menor capacidade de deformação do material. Em relação à razão das durezas do tribofilme e substrato ($H_{\text{trib}}/H_{\text{subs}}$), quanto menor for esta relação, maior é a capacidade de suporte do substrato, pois o gradiente de dureza é menor.

4.3 Corrosão

4.3.1 Corrosão antes do desgaste

Entre as Figura 63 à Figura 66 mostra-se a evolução da corrosão nas diferentes condições de tratamento do substrato avaliadas por microscopia óptica. Foi possível perceber que não houve corrosão durante os primeiros 21 dias de monitoramento nas amostras duplex, como mostra a Figura 65.

A Figura 63 mostra o monitoramento do aço AISI 4140 temperado e revenido, onde se observou corrosão na primeira semana com a formação de pites sobre a superfície da amostra e, após 21 dias, a corrosão cobriu toda a superfície da amostra (corrosão generalizada). O aço submetido ao tratamento de nitretação apresentou o início de formação de pites a partir dos 21 dias (Figura 64). Na amostra com revestimento de CrN sobre o aço AISI 4140 temperado e revenido, sem nitretação, observou-se o destacamento do filme nos 21 dias. Este resultado pode estar ligado ao fato dessa condição possuir uma baixa adesão do CrN no substrato, como mostrado no item 4.1.4. Estas análises mostraram que a condição duplex apresentou a maior resistência à corrosão.

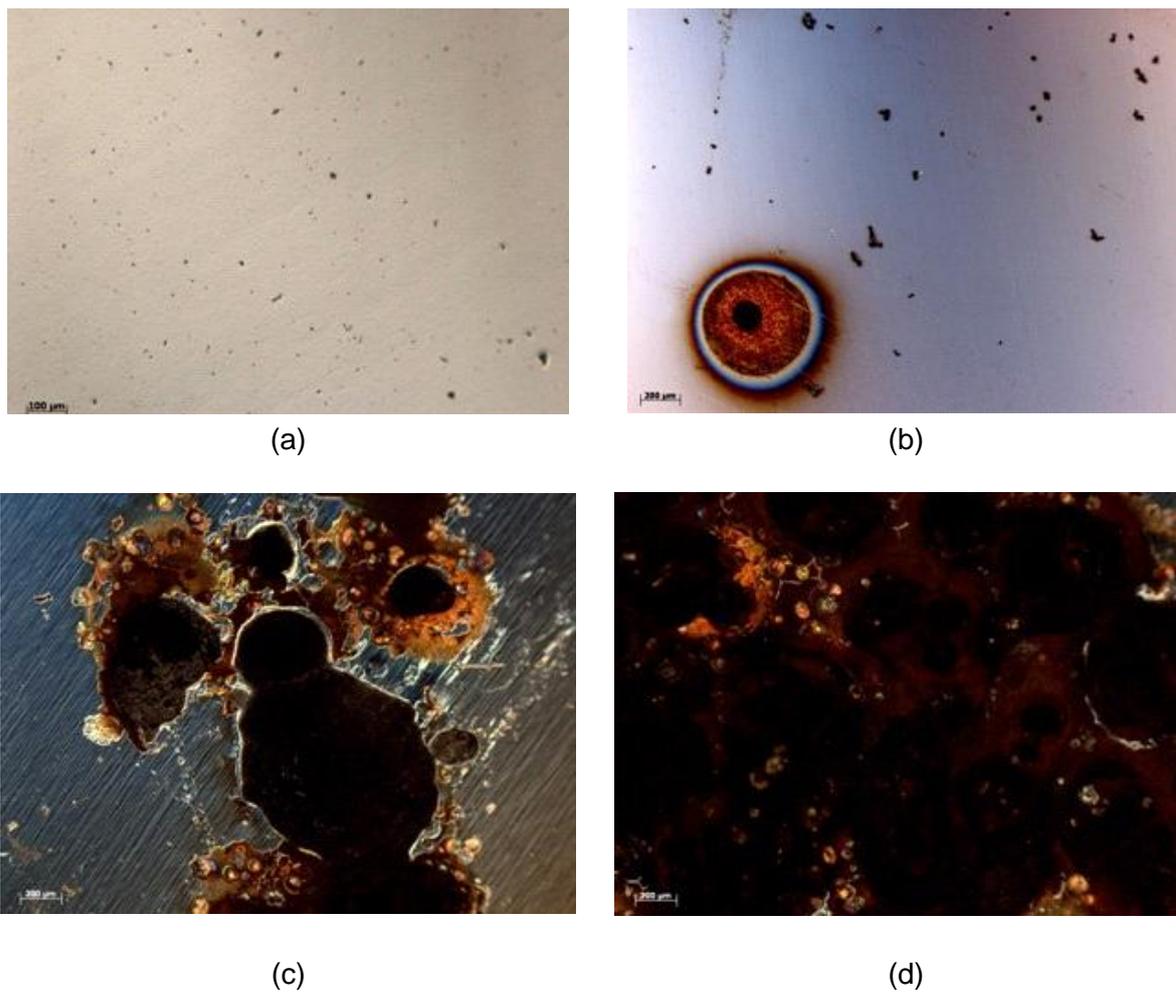


Figura 63 – AISI 4140 temperado e revenido em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.

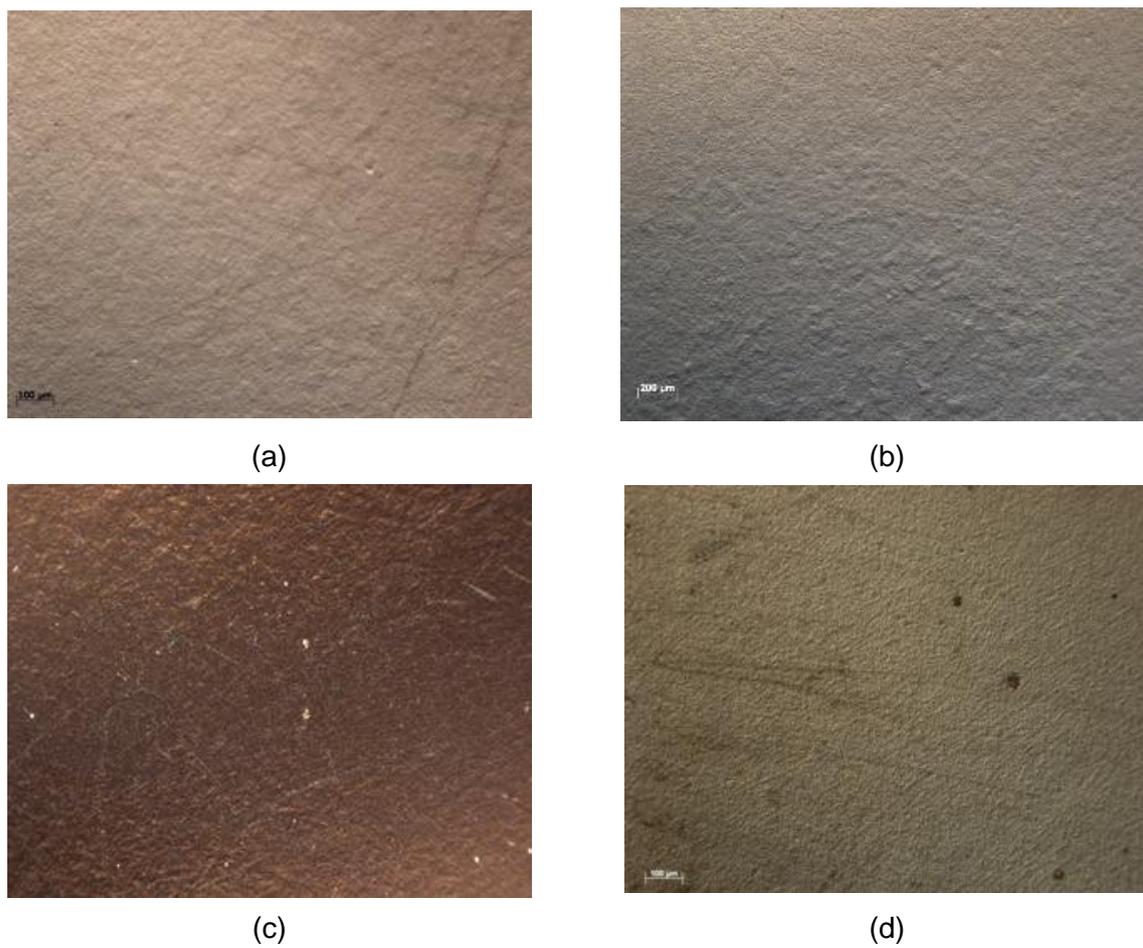


Figura 64 – ToTo_Nit em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.

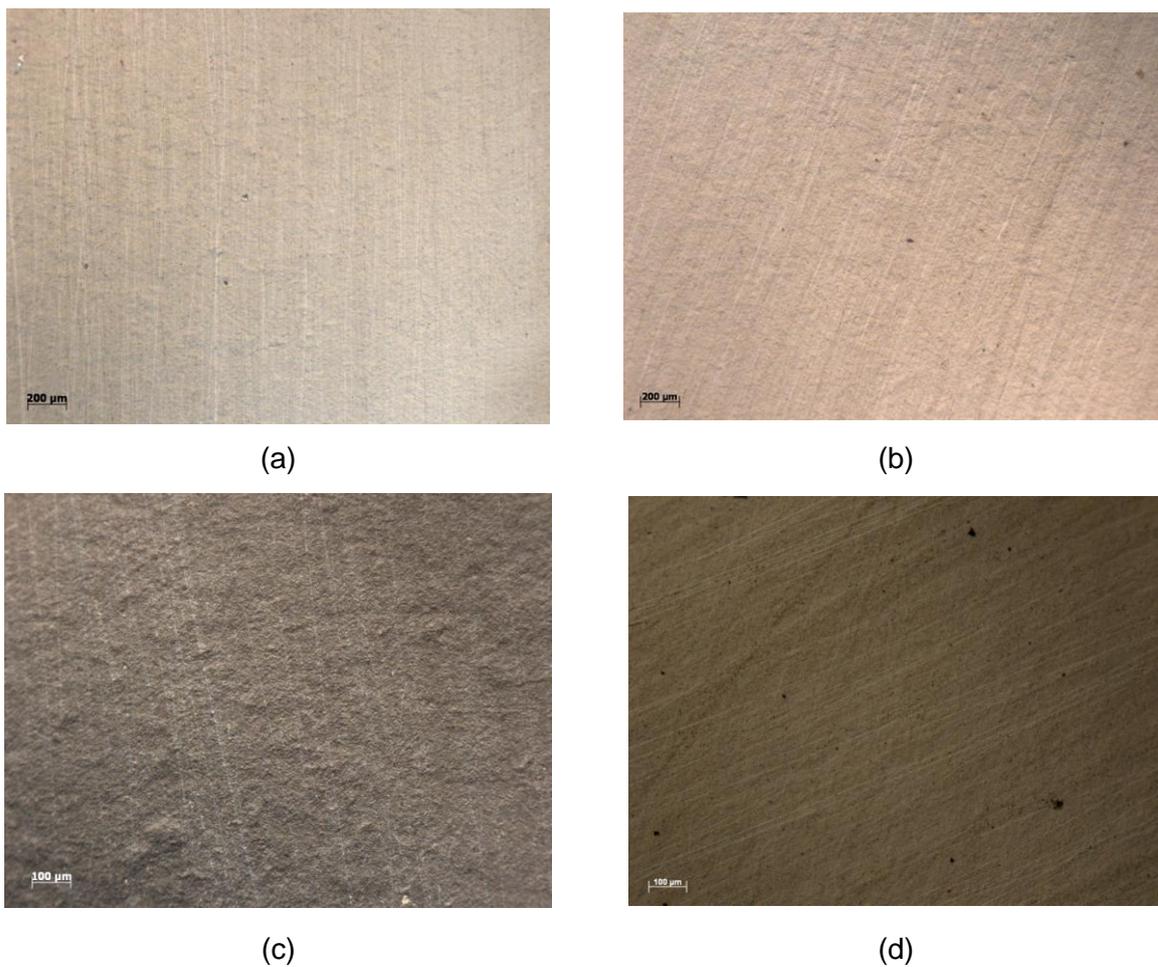


Figura 65 – Substrato após tratamento duplex em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias.

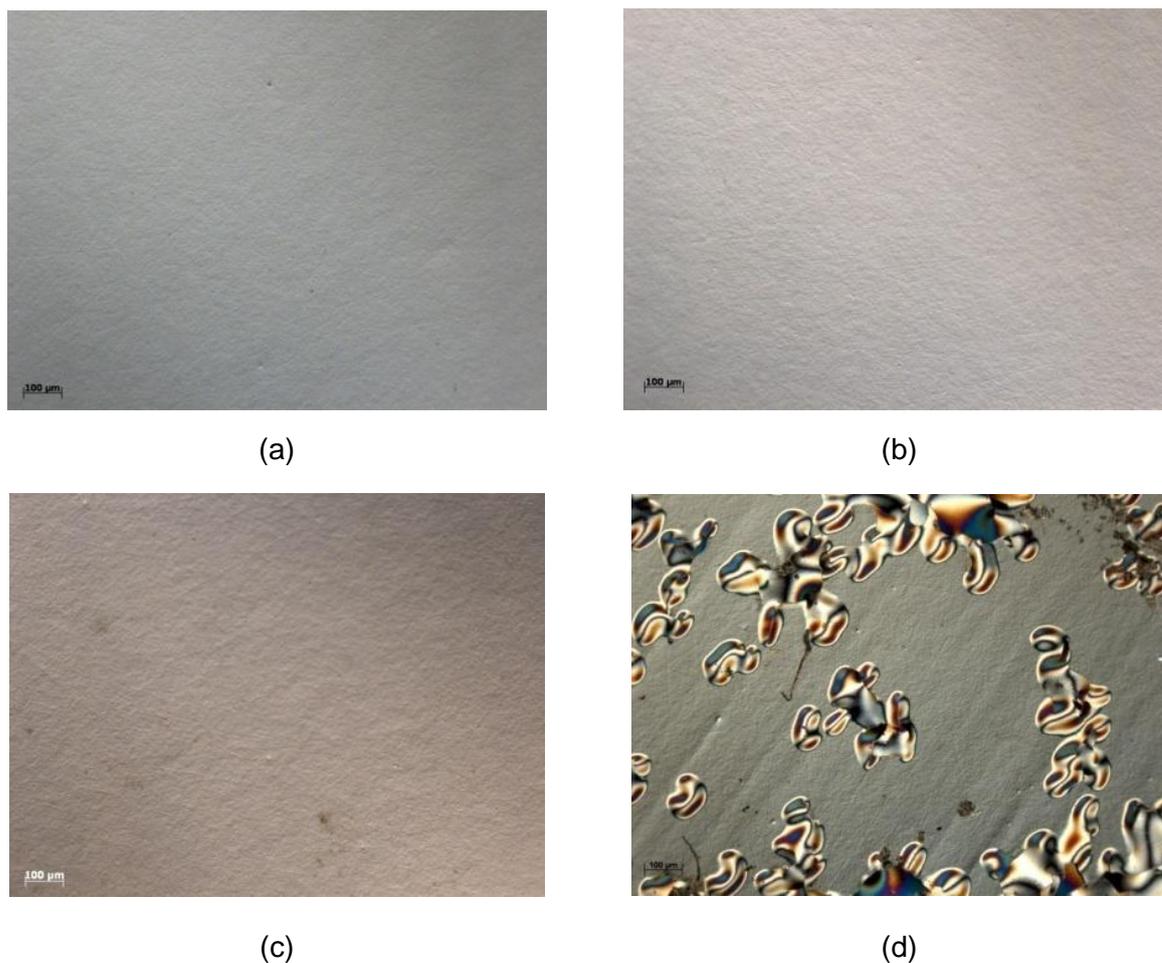
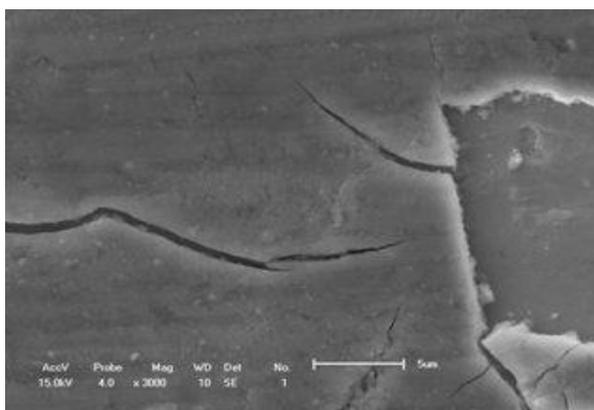


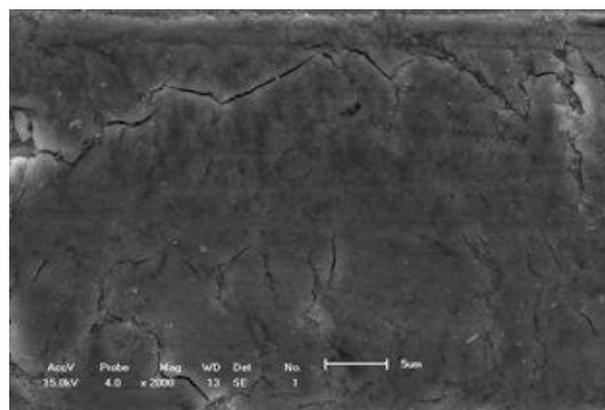
Figura 66 – ToTo_CrN em imersão no EHC: (a) antes imersão; (b) 7 dias; (c) 14 dias e (d) 21 dias

4.3.2 Corrosão após o desgaste

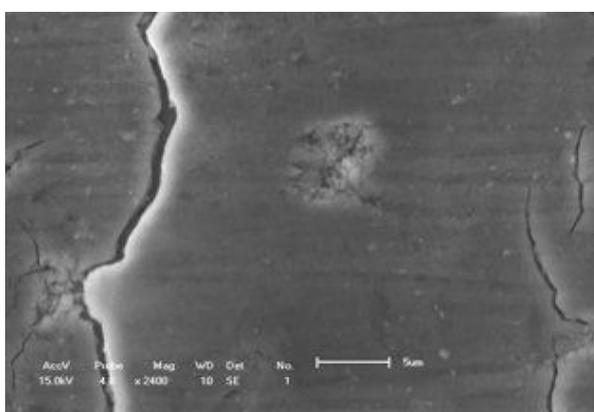
Nas Figura 67 a-f são mostradas as micrografias do aço AISI 4140 temperado e revenido, onde se percebe a evolução da corrosão. Esta não ocorreu por formação de pites como nos ensaios de imersão antes do desgaste. Quando a amostra desgastada foi submetida ao ensaio de imersão, ela já apresentava na sua trilha de desgaste óxidos formados em virtude do deslizamento. Tem-se uma corrosão de forma generalizada, ou seja, em toda a superfície do material, não existindo uma condição mais favorável para sua ocorrência.



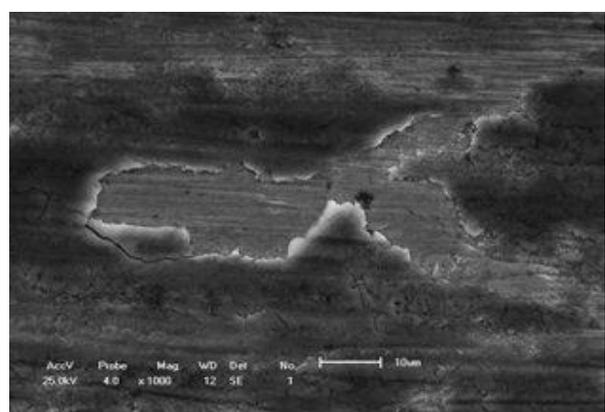
(a)



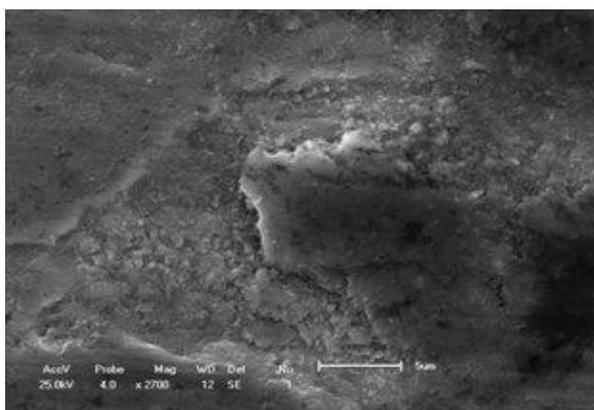
(b)



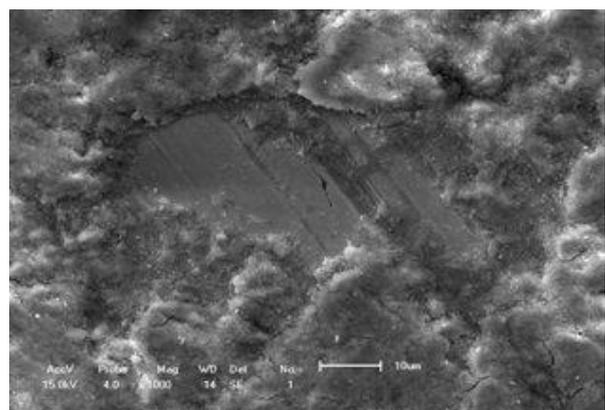
(c)



(d)



(e)

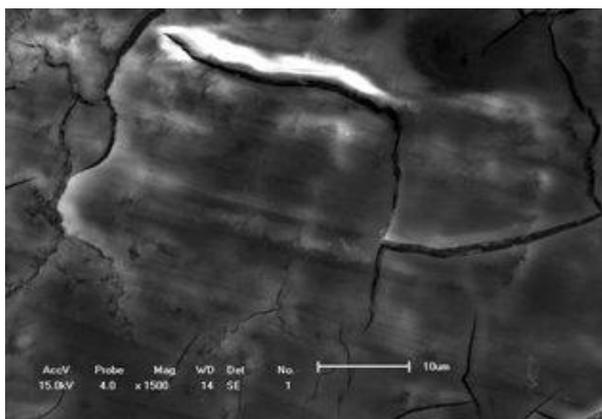


(f)

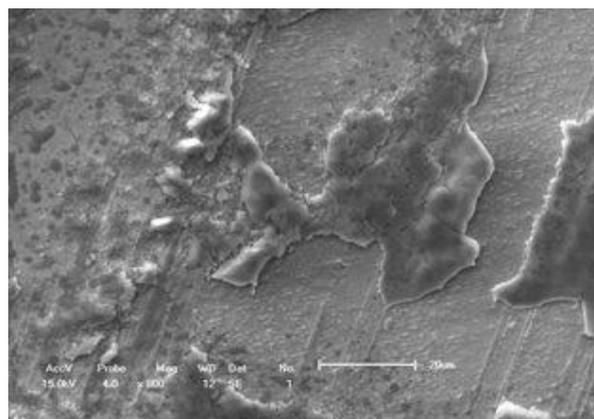
Figura 67 – Aço AISI 4140 tratado termicamente em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.

As micrografias do aço AISI 4140 nitretado imerso em EHC são mostradas na Figura 68. Assim como visualizado no aço AISI 4140 temperado e revenido, a corrosão ocorre de forma generalizada no filme de óxido formado durante o ensaio de desgaste. Nota-se que a corrosão se expande por todo o filme de óxido, porém no aço nitretado ela se dá de modo menos acentuada. Como vimos no item anterior, o aço nitretado mostra uma maior resistência frente à corrosão quando comparado ao substrato apenas tratado termicamente.

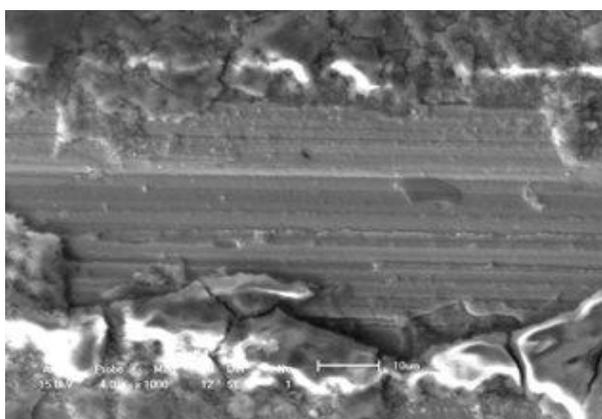
Na Figura 69 é mostrada a evolução da corrosão para o sistema duplex. Observou-se uma maior resistência à corrosão nas 4 primeiras semanas quando comparado com as demais condições. Do mesmo modo, a corrosão não apresentou uma manifestação preferencial, ou seja, formação de pites e foi mais acentuada a partir da quinta semana. A corrosão também se iniciou a partir do tribofilme formado durante o processo de desgaste, sendo que as regiões recobertas com CrN não apresentam corrosão notável. Comparando-se as três condições nos 42 dias, o sistema duplex se mostrou com maior resistência frente à corrosão, assim como nos ensaios antes do desgaste mostrados no item anterior.



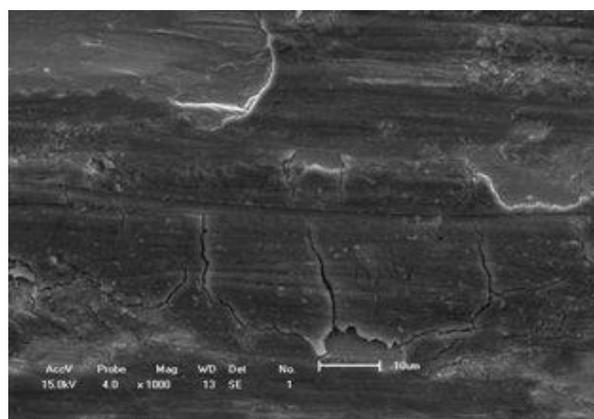
(a)



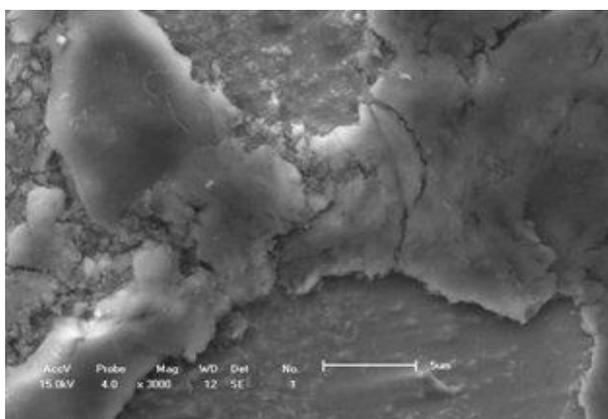
(b)



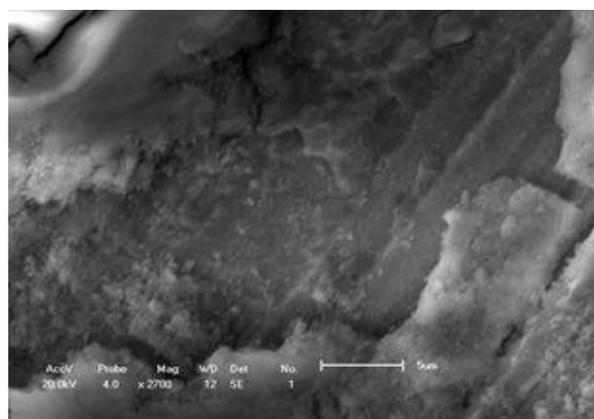
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 68 – Aço AISI 4140 nitretado em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.

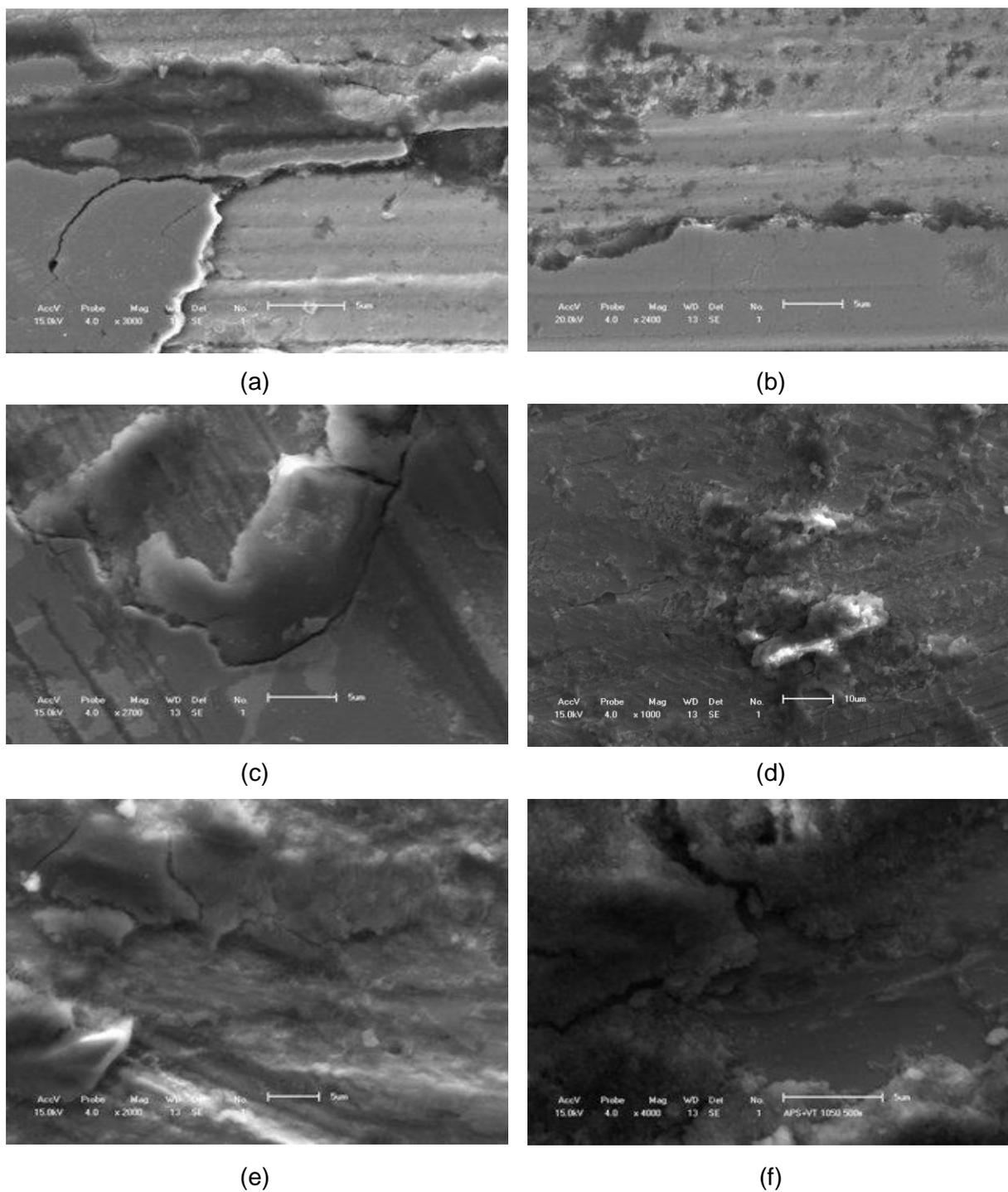


Figura 69 – Sistema duplex em imersão no EHC após (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias, (d) 28 dias, (e) 35 dias e (f) 42 dias.

4.4 Discussão final

Com o intuito de analisar o comportamento tribológico das diferentes condições de tratamento do aço AISI 4140, (temperado e revenido, nitretado e duplex), na Tabela 6 são resumidos os resultados dos ensaios de desgaste realizado a seco e em EHC. Observa-se na tabela que, nessas duas condições de lubrificação, o aço AISI 4140 revestido com o filme fino de CrN apresentou menor desgaste e menor coeficiente de atrito, o que pode ser explicado pela maior dureza deste material e à formação de compostos de óxido de cromo, conforme indicaram as análises de EDS e Raman das superfícies desgastadas. Em contraposição, nessas mesmas condições de lubrificação, as superfícies dos substratos temperados e revenidos e dos nitretados a plasma apresentaram níveis maiores de desgaste e coeficiente de atrito, devido à menor dureza destes materiais e à presença de compostos de óxido de ferro

Analisando os resultados do sistema duplex (Tabela 7), que apresentou melhor comportamento tribológico em relação aos outros tratamentos, as técnicas de caracterização indicaram que nos ensaios lubrificados houve a formação de óxido de cromo, apresentando menor desgaste e menor atrito. Na condição de desgaste a seco houve, também, a formação de óxido de ferro na superfície desgastada, produzindo níveis significativamente mais elevados de atrito e desgaste.

Tabela 6 - Resumo dos resultados de desgaste ensaiados a seco e em EHC.

Tratamento	μm	l_T (mm)	Q ($\text{mm}\cdot\text{m}^{-3}$)	M_xO_y	Mecanismo de desgaste	Potencial iônico (ϕ) do M_xO_y
Ensaio de desgaste a seco						
ToTo	0,91	670	-	Fe_2O_3	Re-oxidação	2,7
				Fe_3O_4		-
NiT	0,83	620	-	Fe_2O_3	Oxidação plena	4,3
				Fe_3O_4		-
Duplex	0,74	350	-	CrO_2	Tribofilme	7,3
				Cr_2O_3		4
				Fe_2O_3		4,3
Ensaio de desgaste em EHC						
ToTo	0,26	620	$1,64\cdot 10^{-11}$	Fe_2O_3	Re-oxidação	4,3
				Fe_3O_4		-
NiT	0,24	600	$1,18\cdot 10^{-11}$	Fe_2O_3	Oxidação plena	4,3
				Fe_3O_4		-
Duplex	0,19	460	$4,14\cdot 10^{-12}$	CrO_2	Tribofilme	7,3
				Cr_2O_3		4,0
				Fe_2O_3		4,3

Tabela 7 – Resumo dos resultados de desgaste para a condição duplex.

Condição do meio	μm	l_T (μm)	Q ($\text{mm}\cdot\text{m}^{-3}$)	MxOy	Mecanismo de desgaste	Potencial iônico (φ)
A seco	0,74	350	-	Cr_xO_y	Tribofilme	4/7,3
				Fe_xO_y		
EHC	0,19	460	$4,14\cdot 10^{-12}$	Cr_2O_3	Tribofilme	4
				CrO_2		7,3
EHC+óleo	0,11	310	$4,51\cdot 10^{-13}$	Cr_2O_3	Tribofilme	4
				CrO_2		7,3
Óleo	0,11	210	$2,95\cdot 10^{-13}$	Cr_2O_3	Tribofilme	4
				CrO_2		7,3

As diferenças observadas nos valores do coeficiente de atrito médio das condições de estudo (Figura 34) podem ser explicadas utilizando o modelo atômico do potencial iônico (ϕ) de Erdemir. Segundo o modelo de Erdemir [97], a lubrificidade do óxido aumenta com o aumento do potencial iônico. A literatura mostra que o CrO_2 tem ϕ igual a 7,3 [97] e o Cr_2O_3 ϕ igual a 4 [97] e o valor do óxido de ferro (Fe_2O_3) é e 4,3 [37], respectivamente.

Neste sentido, o menor coeficiente de atrito médio do sistema duplex, nas condições de ensaio a seco e em EHC, pode ser associado à presença do CrO_2 que possui um potencial iônico de 7,3 (Tabela 6). No caso dos menores coeficientes de atrito das condições de ensaios em EHC quando comparado aos ensaios a seco se deve à possível formação de um tribofilme (não detectado no presente trabalho) envolvendo as moléculas de etanol que diminuem a tensão de cisalhamento. Nas condições do Aço AISI 4140 temperado e revenido e na condição nitretada, os dois óxidos de ferro estão presentes na superfície dos mesmos. O coeficiente de atrito do nitretado foi menor, desta forma pode-se inferir que há a maior presença do óxido de ferro com o maior potencial iônico.

O comportamento do atrito e desgaste do sistema duplex (Tabela 7) pode ser explicado pela composição do tribofilme formado na superfície durante o contato no deslizamento, assim como pelas características do lubrificante. Cabe ressaltar que na condição de desgaste a seco do sistema duplex, as características do tribofilme são determinadas pela presença dos óxidos de ferro e cromo, o comportamento tribológico é dominado pelas características do óxido de ferro presentes no tribofilme, pois seu atrito é elevado devido, também, ao menor potencial iônico que

lhe confere. Os menores valores de coeficiente atrito são encontrados na condição duplex e com a adição de óleo lubrificante no EHC ($\mu_m \approx 0,11$) ou somente com óleo lubrificante ($\mu_m \approx 0,11$). Resultado este proveniente da formação de óxido de cromo com maior potencial iônico, CrO_2 .

Tendo em conta as características microscópicas do contato, o óleo atua como lubrificante, pois reage com a superfície revestida formando um tribofilme na interface corpo-contra-corpo com baixa tensão de cisalhamento, τ , resultando na diminuição do coeficiente de atrito [30,45], como no caso dos ensaios com EHC. Em especial as características do óleo, que em relação ao EHC apresentou menor coeficiente de atrito, bem como taxa de desgaste. Estes resultados estão associados pelas características do meio lubrificante, como viscosidade e composição química

Baseado nos resultados e discussões foi elaborado um mapa, como é apresentado na Figura 70. São relacionados os diferentes tipos de tratamento superficial e condições de lubrificação com os resultados encontrados para a taxa de desgaste, coeficiente de atrito e mecanismos de desgaste.

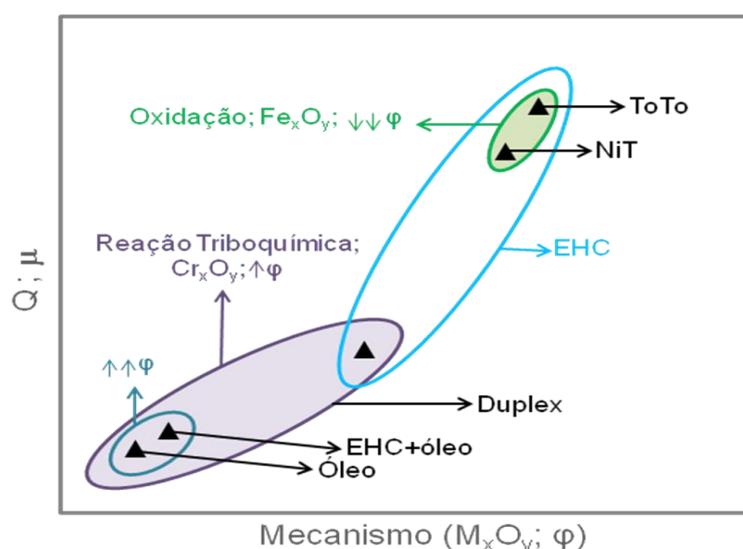


Figura 70 – Mapa das relações tribológicas e mecanismos de desgaste dos diferentes tratamentos superficiais e meios de lubrificação.

As Figura 71 a Figura 73 mostram os mecanismos de desgastes ocorridos nas três diferentes condições em EHC.



Figura 71 - Mecanismo de desgaste para o aço AISI 4140 temperado e revenido ensaiado em EHC.



Figura 72 - Mecanismo de desgaste para o aço AISI 4140 nitretado em EHC.

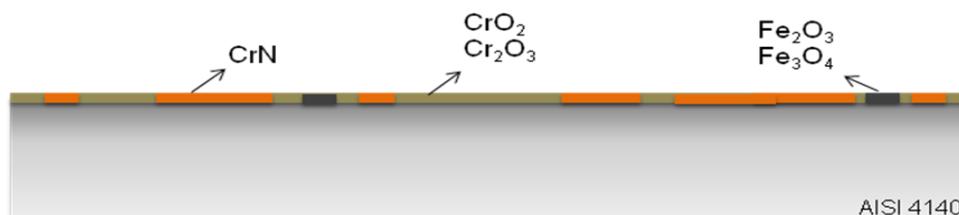


Figura 73 - Mecanismo de desgaste para a condição duplex ensaiado em EHC.

A Figura 71 apresentou o mecanismo de desgaste oxidativo por remoção-reoxidação, pois a superfície apresentou a formação do filme de óxido de ferro com irregularidades e destacamento. Na Figura 72 obteve-se mecanismo de desgaste oxidativo por oxidação plena, com um filme de óxido de ferro mais contínuo sobre a superfície. Para a condição duplex a Figura 73 mostra a formação de um tribofilme de óxidos de cromo sobre parte da superfície, pois o CrN não foi totalmente arrancado com o ensaio de desgaste. Em todas as condições de meio onde foram ensaiadas a condição duplex, a superfície apresentou a formação do tribofilme de óxido de cromo.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o aço AISI 4140 foi utilizado como material base e foi tratado de diferentes formas tanto no volume (tratamento térmico de têmpera e revenimento) quanto na superfície (nitretação a plasma e deposição de filmes finos de CrN pela técnica de *magnetron sputtering*). A partir da caracterização física, química e mecânica concluiu-se que:

- O filme de CrN é estequiométrico ($\text{CrN} = 1,01$), cristalino e tem uma espessura de $1 \mu\text{m}$, aproximadamente.
- Em termos práticos, a nitretação a plasma rendeu, somente, uma camada de difusão.
- O filme de CrN tem dureza de 18 GPa, valor superior à do aço nitretado (6,4 GPa) e do temperado e revenido (3,9 GPa).
- A adesão do filme de CrN sobre o substrato de aço AISI 4140 é maior no tratamento duplex, comparada com o nitretado e com o temperado e revenido ($L_{c \text{ Duplex}} \approx 16 \text{ N} > L_{c \text{ NiT}} \approx 7,5 \text{ N} > L_{c \text{ ToTo}} \approx 2,8 \text{ N}$).

O estudo do desgaste por deslizamento do aço AISI 4140 temperado e revenido, nitretado e nitretado/CrN, contra esferas de Si_3N_4 , 10 N, 0,01 m/s e 2 h, a seco, em EHC, mistura de EHC e óleo lubrificante e em óleo lubrificante, permitiu obter as seguintes conclusões:

- O coeficiente de atrito médio (μ_m) é menor para o sistema duplex, tanto nos ensaios de desgaste a seco ($\mu_{m \text{ duplex}} \approx 0,74 < \mu_{m \text{ NiT}} \approx 0,83 < \mu_{m \text{ ToTo}} \approx 0,89$) quanto nos ensaios de desgaste em EHC ($\mu_{m \text{ duplex}} \approx 0,19 < \mu_{m \text{ NiT}} \approx 0,24 < \mu_{m \text{ ToTo}} \approx 0,26$). O coeficiente de atrito do sistema duplex diminui na presença do óleo lubrificante, seja misturado com EHC ($\mu_{m \text{ EHC+óleo}} \approx 0,11$) ou na sua composição original ($\mu_{m \text{ óleo}} \approx 0,11$).
- O μ_m é menor nos ensaios de desgaste em EHC do que a seco para as três condições do material estudado (duplex, nitretado e temperado e revenido).
- Nos ensaios realizados em EHC, a taxa de desgaste é menor para a condição duplex ($Q_{\text{Duplex}} \approx 4,14 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^3/\text{m}$), comparada com a condição nitretada e com a temperada e revenida. Com a presença de óleo lubrificante, a taxa de desgaste da condição duplex diminui ($Q_{\text{Duplex_oleo}} \approx 2,95 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^3/\text{m}$ e $Q_{\text{Duplex_EHC+oleo}} \approx 4,51 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^3/\text{m}$).
- Nas superfícies desgastadas do aço AISI 4140 temperado e revenido e do nitretado ocorre a formação de óxidos de ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3), enquanto que para a condição duplex ocorre a formação de óxidos de cromo (Cr_2O_3 e CrO_2). Os óxidos de cromo possuem maior potencial iônico e, por conseguinte, maior lubricidade que os óxidos de ferro, contribuindo na redução do coeficiente de atrito.
- Em termos de mecanismos de desgaste, o aço AISI 4140 temperado e revenido e nitretado a plasma apresentam mecanismos por re-oxidação e oxidação plena, respectivamente, com a formação de óxidos de ferro. A condição duplex

apresenta mecanismo por reação triboquímica, com a formação de óxidos de cromo, provenientes da interação entre a superfície e o meio em contato.

A partir do estudo da corrosão do aço AISI 4140 temperado e revenido, nitretado e condição duplex em ensaios de imersão em EHC, antes do desgaste, durante 21 dias e após desgaste, durante 41 dias foi concluído que:

- A condição duplex apresenta maior resistência à corrosão, isto é, os filmes de CrN são filmes protetores do aço AISI 4140, retardando o processo de corrosão em contato com o EHC. Isto porque o aço AISI 4140 temperado e revenido apresenta formação de corrosão por pites e generalizada.
- Assim como nos ensaios de imersão sem desgaste, a amostra duplex apresenta maior resistência à corrosão. Nesta condição a corrosão se inicia na região da superfície desgasta onde há arrancamento do filme de CrN, e não diretamente sobre revestimento de CrN.
- Nas três condições de tratamento do aço a corrosão ocorre de forma generalizada.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. A. Volci. **Comportamento tribológico do anel de primeiro canaleta em motores operando em sistemas flex fuel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica). Universidade Federal do Paraná. 2007.
- [2] C. A. L. Santos, Z. Panossian, G. S. Pimenta. **Estudos de corrosão em meio de etanol**. INTERCORR 2010.
- [3] A.R.P. Ambrozin, et al. Evaluation of galvanic corrosion of a Zn alloy in alcohol fuel **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1687-1690, 2010.
- [4] Ambrozin, *et. al.* **Corrosão galvânica de componentes veiculares ocasionada por impurezas do álcool combustível**. 32ª Reunião Anual da Sociedade de Química.
- [5] A. Ferrarese et al. Piston Ring Tribological challenges on the Next Generation of Flex -Fuel Engines. **SAE Technical Paper**. 2010-01-1529. 2010.
- [6] A.Sinatora, **Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte**, Prova de Erudição, São Paulo. 2005.
- [7] P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehblow. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**. v.50, p. 2698, 2008).
- [8] A. Shahryari, J.A. Szpunar e S. Orrianovic. The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior. **Corrosion Science**. v. 51 n. 3, p. 677, 2009.
- [9] X. Lou e P. M. Singh. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol **Corrosion Science**. v. 52, p. 2303–2315, 2010.
- [10] Y. Sun, A Bloyce e T. Bell. Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/ substrate systems under normal contact with a rigid sphere. **Thin Solid Films**, v. 271, p. 122-131, 1995.
- [11] J. Vetter, *et al.* Surface treatment selections for automotive applications. **Surface & Coatings Technology**. v.200, p. 1962-1968, 2005.

-
- [12] Y.Sun e T. Bell. Plasma Surface Engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**. v. 140, p.419-434, 1991.
- [13] A. Matthews. Developments in ionization assisted processes. **Journal Science Technology A**. v. 3, p. 2354-2364, 1985.
- [14] G. Krauss. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**, ASM International. 4^a ed, 1995, Ohio, p. 319 – 325. 1995.
- [15] F. Borgioli, et al., *Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel*. **Surface & Coating Technology**. v.162, p. 61 – 66, 2002.
- [16] A. Bogaerts *et al.* Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 57, p. 609–658, 2002.
- [17] A.C. Balles. **Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono**. 2004. 76 f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- [18] H. Schmidt *et al.* Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si₃N₄ films. **Thin Solid Films**, v. 450, 2004.
- [19] R. Hüble. Transition metal nitrides thin films deposition using a dynamically controlled magnetron sputtering apparatus. **Surface & Coatings Technology**, v. 158, p. 680-684, 2002.
- [20] Mattox, D. M.; **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- [21] EngineeringLive<http://www.engineerlive.com/DesignEngineer/Materials_Processes/Magnetron_sputtering_cathodes/18921> acesso em: 20 de jul de 2012
- [22] Z.G. Zhang, *et al.* Microstructures and corrosion behaviors of Zr modified CrN coatings deposited by DC magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 82, p. 1332-1336, 2008.
- [23] C.W. Zou. *et al* Characterization and properties of CrN films deposited by ion-source-enhanced middle frequency magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 83, p. 1086-1090, 2009.
- [24] H. C. Barshilia *et al.* A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. **Surface & Coatings Technology** v. 201, p. 2193-2201, 2006.
- [25] S. C. Tung e H. Gao. Tribological characteristics and surface interaction between piston ring coatings and a blend of energy-conserving oils and ethanol fuel. **Wear**. v. 255, p. 1276-1285, 2003.
- [26] H. P. Jost. Tribology – Origin and future. **Wear**. v. 136, p. 1-17, 1990.

-
- [27] K. H. Zum Gahr. Microstructure and wear of materials. **Tribology Series**. v. 13. Elsevier: Amsterdam, 1987.
- [28] R. G. Bayer. **Mechanical wear fundamental and testing**. 2^a ad. Marcel Dekker, 2004.
- [29] K. Holmberg *et al.* Friction and wear of coated surfaces — scales, modelling and simulation of tribomechanisms. **Surface & Coatings Technology**. v. 202, p. 1034–1049, 2007.
- [30] G. W. Stachowiak e A. W. Batchelor. **Engineering Tribology**. 3^a Ed, 2005.
- [31] I. M. Hutchings. (1992). **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Edward Arnold.
- [32] Sinatora, A. e Tanaka, D.K. As Leis do Atrito: da Vinci, Amontons e Coulomb. Revista ABCM Engenharia. v. 12, n. 1, 2007.
- [33] PERSSON, B. N. J. **Sliding friction: physical principles and applications**. 2^a ed. Berlin: Springer, 2000. p. 515 (Nanoscience and technology series).
- [34] B. Bhushan e B. Gupta. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.
- [35] B. Bhushan. **Modern tribology handbook**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press. 2001. (The mechanics and materials science series)
- [36] U. Landman. *et al.* Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture. **American Association for the Advancement of Science**. v. 248, n. 4954, p. 454-461, 1990.
- [37] A. Erdemir. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 1792-1796, 2005.
- [38] Erdemir, A.; LI, S.; JIN, Y. Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides. **International Journal of Molecular Science**, v. 6, n. 6, p. 203-218, 2005.
- [39] J. Filla *et al.* Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films. **Surface & Coatings Technology**. v. 205, p. 4528–4531, 2011.
- [40] Russel, J. B. **Química Geral**. Tradução e revisão técnica: Marcia Guekezian. 2 ed. v.1. São Paulo: Makron Books, 1994.
- [41] S. Bahadur. Wear research and development. **J. of Lubrication Technology, Trans. ASME**. v. 100, p. 449-454, 1978.

-
- [42] H. C. Meng, K. C. Ludema. Wear models and predictive equations: their form and content. **Wear**, v. 181–183, p. 443–457, 1995.
- [43] V. V. Dunaevsky, Y-R Jeng, J.A. Rudzitis. **Surface texture. In: Tribology Data Handbook**. Booser, E.R. (ed.), CRC Press, New York, USA, v. 415-434, 1997.
- [44] B. Bhushan. **Principles and Applications in Tribology**. John Wiley, Sons, New York, p. 1020, 1999b.
- [45] K. Holmberg, A. Matthews. **Coatings tribology: contact mechanisms, deposition techniques and application**. – 2nd ed. – (Tribology and interface engineering series; v. 56. 1994.
- [46] T. Sasada. (1979). The behavior of adhered fragments interposed between sliding surface and the formation process of wear particle. In: **Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials** (K. C. Ludema, W. A. Glaeser e S. K. Rhee, Eds.). Vol 2. New York: ASME.
- [47] F. H. Stoot, J. Glascott e G.C. Wood (1985). Models for the generation of oxides during sliding wear. **Proceedings of Royal Society Of London**, A 402, 167-188.
- [48] M. Vardavoulias. The role of hard second phases in the mild oxidational wear mechanism of high-speed steel-based materials. **Wear**. v. 73, p. 105-114, 1994.
- [49] American Standard for Testing Materials. **G40-01 - Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. Annual Book of Standards Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion. Philadelphia, USA, 2001.
- [50] A. Misra e I. Finnie. A Classification of Three-Body Abrasive Wear and Design of New Tester. **Wear**. v. 60, p. 111-121, 1980.
- [51] K. Kato. Wear in relation to friction — a review. **Wear**. v. 241, p. 151–157, 2000.
- [52] E. Tomaniki. **Modelamento do desgaste por deslizamento de anéis de pistão de motores de combustão interna**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). 2000.
- [53] Riken Corporation. Surface modification Technologies of piston ring. **Internacional Conference on Metalurgical Coatings**. San Diego, 2007.
- [54] T. Kubo *et al.* Chemical analysis of boundary lubrication film formed on metal nitride coatings with ethanol by means of TOF-SIMS. **Wear**. v. 268, p. 1225–1229, 2010.
- [55] Y. Hibi, S. Sasaki e Y. Enomoto. Tribological behavior of titanium nitride–titanium composites in short-chain alcohols. **Journal of American Ceramic Society**. v. 88, p.470–472, 2005.
- [56] V. Gentil. **Corrosão**. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.

-
- [57] M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozini e S.E. Kuri. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**. v. 32, p.1910-1916, 2009.
- [58] E. Cavalcanti *et al.* The affect of water, sulphate and pH on the corrosion behavior of carbon steel in ethanolic solutions. **Electrochimica Acta**. v.32, p. 935-937, 1987..
- [59] H. Jafari *et al.* Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion. **Materials and corrosion**. v. 61, n. 5, p. 432-440, 2010.
- [60] W.K. Chu, J.W. Mayer e M.A. Nicolet. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978.
- [61] M.H. Tabacniks. Análise de filmes finos por PIXE e RBS, Apostila do curso ministrado no Instituto da Física da USP, 1999.
- [62] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr e S. Wihon. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces and Thin Films**. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [63] V. Vlack e H. Lawrence. Ordenação atômica nos sólidos. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1988. p.115-119.
- [64] W. C. Callister Jr. **Ciência e engenharia de materiais: a estrutura de sólidos cristalinos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap. 3, p. 20-44.
- [65] V. K. Perchinsky e P. Y. Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: **Springer**, 2005.
- [66] B. D. Cullity e S. R. Stock. Elements of X-Ray Diffraction. New York, Prentice Hall, 2001.
- [67] S. A. Souza. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5ª Edição. Editora Edgard Blucher LTDA. 1982
- [68] A. Garcia, J. A. Spim, C. A. Santos. **Ensaio dos Materiais**. JC Editora. 2000.
- [69] X. Li e B. Bhushan. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials characterization**. v. 48, p.11-36, 2008.
- [70] W. C. Oliver e G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**. v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [71] L. Reimer. **Scanning Electron Microscopy – Physics of image formation and microanalysis**. Springer: Berlin. 1985.

-
- [72] D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman. **Princípios de Análise Instrumental**. BOOKMAN, Porto Alegre, 2002.
- [73] P. J. Goodhew, J. Humphreys e R. Beanland. **Electron Microscopy and Analyses** - 3rd Edition, Taylor & Francis, 2001.
- [74] W. A. Mannheimer. **Microscopia dos Materiais – Uma Introdução**, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, E-papers, 2002.
- [75] W. A. Mannheimer. **Microscopia dos Materiais**. E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro, 2002.
- [76] J. A. Williams. Analytical models of scratch hardness. **Tribology International**. 29 (8) (2012) 675-694.
- [77] O. Sala. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora da UNESP. 1996.
- [78] P. C. C. Barbosa. **Aplicações de Fluorescência Induzida por Laser em Monitoramento Ambiental**. 2003. 134 f. Tese (Doutor em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.
- [79] J.T. Klopogge. Short introduction to infrared and Raman spectroscopy. In The application of vibrational spectrometry to Clay minerals and layered Double hydroxides. **The Clay Minerals**. v. 13, p. 1-8, 2005.
- [80] A. Lorincz *et al.* Raman Spectroscopy for Neoplastic Tissue Differentiation: a pilot study. **Journal of Pediatric Surgery**. v. 39, n. 6, p. 953-956, 2004.
- [81] S.A. Souza. **Composição química dos aços**. 1^a Edição. Editora Edgard Blucher LDTA, 1989.
- [82] ABNT NBR 8265- Materiais Metálicos – Corrosão por imersão em meios alcóolicos. Disponível <http://www.abnt.org.br>.
- [83] Resolução ANP N°7. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em 19 de outubro de 2011.
- [84] H. J. Toth. **Estudos comparativos de técnicas de ataque metalográfica para aços-carbono nitretados**. 2002. 77 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2002.
- [85] C. W. M. Silva *et al.* Adhesion failures on hard coatings induced by interface anomalies. **Vacuum**, v. 83, p. 1213–1217, 2009.
- [86] E. A. Ochoa, C. A. Figueroa e F. Alvarez.. The influence of the ion current density on plasma nitriding process. **Surface & Coatings Technology** 200 (2005) 2165– 2169.

-
- [87] E. A Ochoa, C. A. Figueroa e F. Alvarez. Nitriding of AISI 4140 steel by a low energy broad ion source. **Journal Vacuum Science Technology**. v. 24, n. 6, p. 2113-2116, 2006.
- [88] R. L.O. Basso *et al.* Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel. **Corrosion Science**. v. 52, p. 3133–3139, 2010.
- [89] H. N. Shah, R. Jayaganthan e D. Kaur. Influence of silicon content on the microstructure and hardness of CrN coatings deposited by reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics** 121 (2010) 567–571.
- [90] J.W. Lee, *et al.* The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology** 200 (2006) 3330 – 3335.
- [91] M. Zhang *et al.* Structural and mechanical properties of compositionally gradient CrN_x coatings prepared by arc ion plating. **Applied Surface Science** v. 255, p. 9200–9205, 2009.
- [92] **RASMIN** Web: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/> (National Institute of Advance Industrial Science and technology, 20/10/12.
- [93] X. Zhang *et al.* In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO²⁻. **Engineering Failure Analysis**. v. 18, p. 1981-1989, 2011.
- [94] R.L. Farrow *et al.* Characterization of surface oxide by Raman Spectroscopy. **Thin Solid Films**. v. 73, p. 353-358, 1980.
- [95] A. Barata, L. Cunha e C. Moura. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques. **Thin Solid Films**. 398 –399 (2001) 501–506.
- [96] W.H. Zhang e J.H. Hsieh. Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound. **Surface and Coatings Technology**. v.130, p. 240-247, 2000.
- [97] A. Oztuk *et al.* Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings. **Tribological International**. v. 41, p. 49-59, 2008.
- [98] G. D. Smith and R. J. H. Clark. Raman microscopy in archaeological science. **Journal of Archaeological Science**. v. 31, p. 1137-1160, 2004.