

O dióxido de titânio (TiO_2) cada vez mais vem sendo estudado e sua aplicação abrange várias áreas devido às suas propriedades autolimpante, fotocatalítica, antibacteriana e como pigmento branco. Sabe-se que o TiO_2 pode ser utilizado na forma de revestimentos de filmes finos sobre um substrato com objetivo de modificar suas propriedades tribológicas. No presente trabalho, foi estudado o comportamento tribológico do conjunto substrato de aço SAE 4140 com revestimento de TiO_2 depositado pelo método de pulverização catódica. As amostras foram preparadas seguindo a seguinte rota: tratamento térmico de têmpera e revenimento, tratamento de nitretação a plasma, deposição de filmes finos e tratamento de oxidação térmica. As amostras foram caracterizadas através de difração de raios X (DRX), microdureza, indentação instrumentada, medição das espessuras dos filmes através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de adesão do filme ao substrato avaliada e classificada por meio de ensaio de indentação Rockwell C e avaliação da topografia de superfície obtida com auxílio de microscopia confocal. Também foram executados ensaios de desgaste do tipo pino-sobre-disco com o intuito de medir o coeficiente de atrito, calcular o volume de material removido e avaliar a superfície desgastada. O principal objetivo do trabalho foi comparar a resistência ao desgaste de amostras sem e com cobertura de filme de TiO_2 obtida a partir de diferentes rotas de obtenção, sendo feitas deposição reativa e metálica. Os resultados obtidos para as condições estudadas mostraram que o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste do aço SAE 4140 permanecem semelhantes quando a superfície é revestida com filme de TiO_2 .

Orientador: Dr. Júlio César Giubilei Milan

Coorientador: Dr. Joel Stryhalski

JOINVILLE, 2020

JEFERSON ENGELMANN | COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO
DO AÇO SAE 4140 REVESTIDO COM FILME DE DIÓXIDO DE TITÂNIO



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO
DO AÇO SAE 4140 REVESTIDO COM
FILME DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

JEFERSON ENGELMANN

JOINVILLE, 2020

JEFERSON ENGELMANN

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO SAE 4140 REVESTIDO COM
FILME DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Júlio César Giubilei Milan

Coorientador: Dr. Joel Stryhalski

JOINVILLE, SC

2020

Engelmann, Jeferson
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO SAE 4140
REVESTIDO COM FILME DE DIÓXIDO DE TITÂNIO / Jeferson
Engelmann. -- 2020.
106 p.

Orientador: Júlio César Giubilei Milan
Coorientador: Joel Stryhalski
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Joinville, 2020.

1. Tribologia. 2. Aço SAE 4140. 3. Tratamento de superfície. 4.
Dióxido de titânio. I. César Giubilei Milan, Júlio. II. Stryhalski,
Joel. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de
Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Materiais. IV. Título.

**Comportamento Tribológico do Aço SAE 4140 Revestido com Filme de Dióxido
de Titânio**

por

Jeferson Engelmann

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Área de concentração em “Metais”
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

ASSINADO DIGITALMENTE

Prof. Dr. Julio Cesar Giubilei Milan
CCT/UDESC
(Orientador/Presidente)

VIA VIDEOCONFERÊNCIA

Prof. Dr. Joel Stryhalski
IFSC-Jaraguá do Sul (Coorientador)
Membro da Banca Examinadora

VIA VIDEOCONFERÊNCIA

Prof. Dr. Anderson Clayton Alves de
Melo
UFRN
Membro da Banca Examinadora

ASSINADO DIGITALMENTE

Prof. Dr. Cesar Edil da Costa
CCT/UDESC
Membro da Banca Examinadora

Joinville,SC, 15 de junho de 2020.

Aos meus pais, Alido e Janete, pela educação que me deram.

À minha noiva Tânia, pelo amor, compreensão e paciência.

Ao Bernardo, que chegou trazendo muita alegria.

Dedico...

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos:

Primeiramente a Deus pela saúde, coragem e perseverança nessa caminhada.

Aos meus pais, Alido Engelmann e Janete Engelmann que foram fundamentais para manter o amor e a vontade em meu coração.

Aos meus irmãos Everton Engelmann e Oelligton Engelmann pelos momentos de descontração.

À minha noiva, Tânia Luzia Mittelman pelo carinho, dedicação e paciência.

Ao meu orientador professor Dr. Júlio César Giubilei Milan por toda a paciência, confiança, ensinamentos e compreensão.

Ao meu coorientador professor Dr. Joel Stryhalski, por sempre estar disposto em me ajudar, pelos seus valiosos conhecimentos, apoio, contribuições técnicas e sua contínua motivação com cada etapa desta pesquisa.

Aos professores Dr. Abel André Cândido Recco, Dr. Alexandre Galiotto, Dr. César Edil da Costa, Dr. Masahiro Tomiyama, Dr. Luis César Fontana que sempre me ajudaram a tirar dúvidas no laboratório e pelas contribuições com as caracterizações.

Aos demais professores que tive durante essa trajetória, pelos conselhos e conhecimentos oportunos. A convivência com vocês muito me ensinou em termos acadêmicos e pessoais.

À Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, por toda sua infraestrutura e seu corpo técnico que oportunizou a concretização desta pesquisa.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC, câmpus Jaraguá do Sul - Rau, por permitir a utilização dos laboratórios de usinagem e metalografia para a preparação do substrato.

À empresa *Tecnotempera Tratamentos Termicos* pelos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao programa UNIEDU/FUMDES pós-graduação pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos, que sempre me auxiliaram no que puderam.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram nessa trajetória.

Muito obrigado!

“Não há saber mais ou saber menos:
Há saberes diferentes.”

Paulo Freire

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) cada vez mais vem sendo estudado e sua aplicação abrange várias áreas devido às suas propriedades autolimpante, fotocatalítica, antibacteriana e como pigmento branco. Sabe-se que o TiO_2 pode ser utilizado na forma de revestimentos de filmes finos sobre um substrato com objetivo de modificar suas propriedades tribológicas. No presente trabalho, foi estudado o comportamento tribológico do conjunto substrato de aço SAE 4140 com revestimento de TiO_2 depositado pelo método de pulverização catódica. As amostras foram preparadas seguindo a seguinte rota: tratamento térmico de têmpera e revenimento, tratamento de nitretação a plasma, deposição de filmes finos e tratamento de oxidação térmica. As amostras foram caracterizadas através de difração de raios X (DRX), microdureza, indentação instrumentada, medição das espessuras dos filmes através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de adesão do filme ao substrato avaliada e classificada por meio de ensaio de indentação Rockwell C e avaliação da topografia de superfície obtida com auxílio de microscopia confocal. Também foram executados ensaios de desgaste do tipo pino-sobre-disco com o intuito de medir o coeficiente de atrito, calcular o volume de material removido e avaliar a superfície desgastada. O principal objetivo do trabalho foi comparar a resistência ao desgaste de amostras sem e com cobertura de filme de TiO_2 obtida através de diferentes rotas de obtenção, sendo feitas deposição reativa e metálica. O efeito do filme de TiO_2 sobre a superfície do aço SAE 4140 foi investigado através de quatro condições diferentes: substrato sem revestimento; substrato com deposição reativa de TiO_2 ; substrato nitretado com deposição reativa de TiO_2 ; substrato nitretado com deposição metálica e posterior tratamento de oxidação térmica. Através dessas condições de deposição, foi feita uma avaliação comparativa das propriedades tribológicas. Os resultados obtidos para as condições estudadas mostraram que o filme tem boa adesão ao substrato, porém, estatisticamente o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste permanecem semelhantes à condição sem revestimento de TiO_2 .

Palavras-chave: Tribologia. Aço SAE 4140. Tratamento de superfície. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) has been increasingly studied and its application covers several areas due to its self-cleaning, photocatalytic, antibacterial and white pigmented properties. It is known that TiO₂ can be used in the form of thin film coatings on a substrate to modify its tribological properties. The present study has investigated the tribological behavior of TiO₂ coating deposited by sputtering method on SAE 4140 steel substrates. The following procedures were conducted: microstructural analysis of the substrate, plasma nitriding treatment, TiO₂ film deposition. Sample characterization included: X ray diffraction (XRD), film thickness measurement and scanning electron microscopy (SEM), microhardness measurement, instrumented indentation tests, adhesion tests, Rockwell C hardness tests and surface topography assessment by confocal microscopy. In addition, pin-on-disc wear tests with friction coefficient evaluation, volume calculation of the removed material and wear mechanisms evaluation were also performed. The aim of the present study was to compare the wear resistance evolution of uncoated samples and TiO₂ film coated samples, obtained through two different coating procedures, namely, reactive and metallic deposition. The effect of TiO₂ film on the surface of SAE 4140 steel was investigated through four different conditions: uncoated substrate; samples coated with TiO₂ through reactive film deposition; nitrided substrate with reactive TiO₂ deposition; nitrided substrate with metallic Ti film deposition and subsequent thermal oxidation treatment. Through these deposition conditions, a comparative assessment of the tribological properties was conducted. For this work, results showed that the film has good adhesion on the substrate, however, statistically for friction coefficient and wear resistance remain similar to the condition without TiO₂ coating.

Keywords: Tribology. SAE 4140 steel. Surface treatment. Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Propriedades tribologicamente importantes em diferentes zonas da superfície revestida.....	21
Figura 2 - Formas de superfícies.	22
Figura 3 - (a) Imagem do desgaste por adesão e (b) onde ele ocorre.....	24
Figura 4 - (a) Imagem do desgaste por abrasão e (b) onde ele ocorre.....	25
Figura 5 - (a) Imagem do desgaste por fadiga e (b) onde ele ocorre.....	26
Figura 6 - (a) Imagem do desgaste triboquímico e (b) onde ele ocorre.....	27
Figura 7 - Trincas subsuperficiais paralelas formadas por cargas repetidas.	27
Figura 8 - Mecanismos de falha em revestimentos.	28
Figura 9 - Tipos de possíveis falhas devido ao excesso de tensão.	28
Figura 10 - Tipos de interfaces: (a) interface abrupta, (b) interface composta, (c) interface de difusão e (d) interface mecânica.....	30
Figura 11 - Tipos de falhas, conforme VDI 3198.....	31
Figura 12 - Estruturas cristalinas de dióxido de titânio: (a) rutilo, (b) anatase e (c) broquita..	32
Figura 13 - Diagrama de equilíbrio de Ti-O.....	33
Figura 14 - Processos de deposição física de vapor.	37
Figura 15 - Esquema de um sistema <i>sputtering</i> convencional.	39
Figura 16 - Cinética de partículas: (a) <i>sputtering</i> convencional (b) <i>magnetron sputtering</i>	40
Figura 17 - Esquema do sistema de deposição <i>triodo magnetron sputtering</i>	41
Figura 18 - Deposição metálica pela técnica <i>triodo magnetron sputtering</i>	42
Figura 19 - Deposição reativa pela técnica <i>triodo magnetron sputtering</i>	43
Figura 20 - Organograma das condições experimentais estudadas.	45
Figura 21 - Fluxograma das etapas de execução do trabalho em ordem cronológica.	46
Figura 22 - Gráfico do ciclo do tratamento de têmpera e revenimento.....	47
Figura 23 - (a) Amostras posicionadas no reator de nitretação a plasma, (b) amostras sendo tratadas por nitretação a plasma.....	48
Figura 24 - Representação esquemática da câmara de deposição de filmes finos por <i>triodo magnetron sputtering</i>	50
Figura 25 - (a) Amostras dispostas dentro do reator de filmes finos, (b) amostras sendo recobertas por <i>sputtering</i> de forma reativa.	51
Figura 26 - Gráfico do ciclo de tratamento de oxidação térmica.	52
Figura 27 - Esquema ilustrativo do ensaio de deslizamento do tipo pino-sobre-disco.	54
Figura 28 - Ilustração dos pontos de mapeamento das pistas de desgaste.	54

Figura 29 - (a) Micrografia da pista de desgaste obtida por microscopia confocal e (b) área do perfil da pista de desgaste obtido em rotina computacional para o cálculo de volume de material removido.....	55
Figura 30 - Método de obtenção do perfil de dureza medido de 10 em 10 μm e carga de 25 g com aumentos de (a) 100X e (b) 200X.....	56
Figura 31 - Esquema de eletrodeposição de cobre e níquel: (a) solução com sulfato de cobre e (b) solução com sulfato de níquel.....	57
Figura 32 - Micrografia do aço SAE 4140 temperado e revenido, obtida por microscopia óptica, atacada com nital 3%, por 10 s e aumento de 1000X.....	60
Figura 33 - Micrografia com indicação da profundidade da camada nitretada, obtida por MEV, da amostra de aço SAE 4140.....	61
Figura 34 - Perfil de microdureza a partir da superfície do aço SAE 4140 nitretado.	62
Figura 35 - Difratoograma de raios X do aço SAE 4140, nitretado 5% nitrogênio, por 2 horas.	62
Figura 36 - Espectro de difração de raios X do TiO_2 . Condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$), 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$), e 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$).....	64
Figura 37 - Camada de TiO_2 por deposição reativa sobre o aço SAE 4140.....	65
Figura 38 - Degrau gerado pela deposição reativa do filme de TiO_2	66
Figura 39 - Micrografia do aço SAE 4140 com filme de TiO_2 para a condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2	67
Figura 40 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2	67
Figura 41 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) – Ataque Nital 3%.....	68
Figura 42 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2	68
Figura 43 - Representação esquemática do método utilizado para encontrar a profundidade de indentação na medida de microdureza Vickers.	70
Figura 44 - Curvas de carregamento e descarregamento: (a) $\text{TiO}_2\text{-DR}$, (b) $\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$ e (c) $\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$	72
Figura 45 - Teste de adesão Rockwell C conforme VDI 3198. (a-b) Condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) ampliação 40X e 100X. (c-d) Condição 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) ampliação 40X e 100X. (e-f) Condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) ampliação 40X e 100X.	73
Figura 46 - Gráficos dos parâmetros de rugosidade: (a) R_a , (b) R_q , (c) S_{sk} e (d) S_{ku}	75

Figura 47 - Imagens do desgaste do contra corpo para condição 2 (a-b) com esfera de aço e condição 3 (c-d) com esfera de alumina e debris de desgaste gerados durante os ensaios.	76
Figura 48 - Imagens das calotas de desgaste na esfera de aço SAE 52100. (a) Micrografia obtida por microscopia óptica. Aumento de 40X. (b) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 50X. (c) Análise elementar obtida por EDS da região 1.	77
Figura 49 - Imagens das calotas de desgaste na esfera de alumina. (a) Micrografia obtida por microscopia óptica. Aumento de 100X. (b) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 100X. (c) Análise elementar obtida por EDS da região 1.	77
Figura 50 - Representação do comportamento das partículas de desgaste na superfície de contato durante o ensaio de deslizamento: (a) acúmulo de debris na superfície da amostra, (b) debris na área de contato, (c) debris atuando como lubrificante sólido, (d) adesão das partículas de desgaste.	78
Figura 51 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 1 com contra corpo de aço.	80
Figura 52 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 2 com contra corpo de aço.	80
Figura 53 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 3 com contra corpo de aço.	80
Figura 54 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 4 com contra corpo de aço.	81
Figura 55 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 1 com contra corpo de alumina. .	82
Figura 56 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 2 com contra corpo de alumina. .	82
Figura 57 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 3 com contra corpo de alumina. .	82
Figura 58 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 4 com contra corpo de alumina. .	83
Figura 59 - Gráfico da média dos valores de coeficiente de atrito.	84
Figura 60 - Gráfico da média dos valores de volume de material removido para esfera de aço e alumina.	85
Figura 61 - Representação do corte transversal da pista de desgaste.	85
Figura 62 - Profundidade das pistas de desgaste com esfera de aço e alumina.	86
Figura 63 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 1 (SR).	87
Figura 64 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 2 (TiO ₂ -DR).	88
Figura 65 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 3 (Nit5 + TiO ₂ -DR).	89
Figura 66 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O).	90

Figura 67 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 1 (SR).	91
Figura 68 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 2 (TiO ₂ -DR).	92
Figura 69 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 3 (Nit5 + TiO ₂ -DR).	93
Figura 70 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O).	94
Figura 71 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 2: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.....	95
Figura 72 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 3: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.....	95
Figura 73 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 4: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e estruturais das principais fases do TiO ₂	33
Tabela 2 - Composição química do aço SAE 4140 (% peso).....	44
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no tratamento de nitretação a plasma.....	49
Tabela 4 - Parâmetros de deposição metálica e reativa.	51
Tabela 5 - Parâmetros e condições para o ensaio de deslizamento do tipo pino-sobre-disco. .	53
Tabela 6 - Medida das espessuras das camadas do filme de TiO ₂	65
Tabela 7 - Microdureza das superfícies das amostras estudadas.	69
Tabela 8 - Comparação da profundidade de indentação do teste de microdureza com a espessura dos filmes obtidos.	71
Tabela 9 - Resultado do ensaio de indentação instrumentada nas amostras com filme de TiO ₂	71
Tabela 10 - Classificação da adesão dos filmes de TiO ₂ conforme VDI 3198.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	- <i>Atomic Force Microscope</i>
AISI	- <i>American Iron and Steel Institute</i>
Ar	- Argônio
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	- <i>American Society for Metals</i>
DC	- <i>Direct Current</i>
CCT	- Centro de Ciências Tecnológicas
CVD	- <i>Chemical Vapour Deposition</i>
DM	- Deposição Metálica
DR	- Deposição Reativa
DRX	- Difração de Raios X
EDS	- <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EDX	- <i>Energy Dispersive X ray</i>
IFSC	- Instituto Federal de Santa Catarina
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	- <i>Magnetron Sputtering</i>
O ₂	- Oxigênio molecular
Pa	- Pascal
PMS	- <i>Pulsed Magnetron Sputtering</i>
PVD	- <i>Physical Vapour Deposition</i>
SAE	- <i>Society of Automotive Engineers</i>
Sccm	- <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SR	- Sem Revestimento
Ti	- Titânio
TiO ₂	- Dióxido de titânio
TMS	- <i>Triodo Magnetron Sputtering</i>
Torr	- Torricelli
UDESC	- Universidade do Estado de Santa Catarina
VMR	- Volume de Material Removido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 TRIBOLOGIA.....	20
2.1.1 Atrito.....	22
2.1.2 Desgaste.....	23
2.1.2.1 Desgaste por adesão.....	24
2.1.2.2 Desgaste por abrasão	24
2.1.2.3 Desgaste por fadiga	25
2.1.2.4 Desgaste triboquímico	26
2.2 DELAMINAÇÃO	27
2.2.1 Adesão do filme ao substrato.....	29
2.2.2 Teste de Indentação Rockwell C – Norma VDI 3198	30
2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	32
2.3.1 Estruturas cristalinas de TiO ₂	32
2.3.2 Produção e aplicação de dióxido de titânio	34
2.3.3 Comportamento tribológico em filmes de TiO ₂	36
2.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	37
2.4.1 <i>Sputtering</i> convencional	38
2.4.2 <i>Magnetron sputtering</i>	39
2.4.3 <i>Triodo magnetron sputtering</i>	40
2.5 OXIDAÇÃO DO FILME DE Ti	41
2.5.1 Deposição metálica.....	41
2.5.2 Deposição reativa	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 SUBSTRATO DE AÇO SAE 4140	44
3.2 TÊMPERA E REVENIMENTO	47
3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA	48
3.4 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO ₂	49
3.5 OXIDAÇÃO DO FILME DE Ti	52
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
3.7.1 Verificação das fases formadas (DRX)	55
3.7.2 Medição da dureza e perfil de dureza	56

3.7.3 Teste de adesão do filme ao substrato	56
3.7.4 Determinação da espessura da camada de TiO ₂	57
3.7.5 Topografia	57
3.7.6 Análise química (EDS)	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO SUBSTRATO	59
4.2 NITRETAÇÃO A PLASMA	60
4.3 DEPOSIÇÃO DO FILME DE TiO ₂	63
4.3.1 Verificação das fases formadas (DRX) nos filmes de TiO ₂	64
4.3.2 Determinação da espessura da camada de TiO ₂	65
4.3.3 Medição da microdureza dos filmes de TiO ₂	69
4.3.4 Indentação Instrumentada	71
4.3.5 Teste de adesão do filme ao substrato	73
4.3.6 Topografia	74
4.4 ENSAIO DE DESGASTE	75
4.4.1 Coeficiente de atrito com contra corpo de aço	78
4.4.2 Coeficiente de atrito com contra corpo de alumina	81
4.4.3 Volume de material removido	84
4.5 ANÁLISE DAS PISTAS DE DESGASTE	86
4.5.1 Análise da superfície de desgaste com esfera de aço	86
4.5.2 Análise da superfície de desgaste com esfera de alumina	90
5 CONCLUSÕES	97
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7 REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

A tribologia é entendida como a ciência que estuda a interação de superfícies em movimento relativo, contemplando os fenômenos conhecidos como atrito, desgaste e lubrificação. Seu objetivo é a minimização de perdas resultantes de atrito e desgaste. Pesquisas em tribologia proporcionam melhor desempenho, menos avarias e redução de custos (HUTCHINGS, 2017). Comumente uma camada fina ou filme intermediário de material que separa os corpos em contato tanto deslizante quanto rolante tem sido utilizada para reduzir o desgaste (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013), (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011).

O aço SAE 4140 é uma liga de aço-cromo-molibdênio, sendo classificado como aço de médio carbono e baixa liga. Tem boa resistência mecânica, média usinabilidade, baixa soldabilidade e alta temperabilidade. É largamente utilizado na fabricação de eixos, pinos, bielas, virabrequins, engrenagens, anéis, peças para equipamentos de perfuração, na indústria agrícola, automobilística, em máquinas e equipamentos, na confecção de componentes que requerem elevada dureza, resistência e tenacidade (BANDEIRA, 2012). Podem ser utilizados com tratamentos térmicos, termoquímicos e com filmes finos.

O estudo de filmes finos é muito explorado pela ciência. De acordo com Diebold (2003), o recobrimento de dióxido de titânio é o mais estudado entre os óxidos metálicos. Nie (2000) menciona que as propriedades das ligas de titânio são atraentes para aplicações na indústria aeroespacial, química e para aplicações em biomateriais.

O dióxido de titânio ganhou posição de destaque nas pesquisas demonstrando potencial em aplicações em várias áreas devido as suas propriedades autolimpante, fotocatalítica, antibacteriana e como pigmento branco (DIEBOLD, 2003). Em relação as suas propriedades tribológicas, poucos trabalhos são encontrados na literatura, embora seja reconhecido que o TiO_2 apresente potencial para ser utilizado como revestimento de filmes finos em substratos diversos, com objetivo de modificar suas propriedades tribológicas (KRISHNA, 2011).

A motivação para tratar a superfície do aço SAE 4140 com TiO_2 é devida a sua ampla gama de aplicações. Vários trabalhos com diferentes objetivos foram escritos a respeito do uso de TiO_2 como revestimento (DIEBOLD, 2003). O estudo do filme de TiO_2 depositado em substrato de aço SAE 4140 é tratado de forma a entender a evolução do desgaste e o comportamento do coeficiente de atrito no substrato de aço SAE 4140, contribuindo assim com o avanço tecnológico desses materiais. A deposição desse revestimento potencializa o conhecimento tanto sobre a técnica de deposição, quanto do comportamento tribológico do

filme de TiO_2 depositado sobre o aço SAE 4140.

O conhecimento das propriedades tribológicas do TiO_2 se torna importante para viabilizar a sua aplicação em substratos nos quais se deseja modificar a resistência ao desgaste. Conforme explica Zum Gahr (1987), vibração, ruído, aquecimento, mudanças geométricas e detritos de desgaste podem ser causados por atrito e desgaste, que podem resultar na perda da função pretendida do componente, levando-o a uma falha catastrófica.

Do ponto de vista econômico, a importância do presente trabalho se baseia em desenvolver materiais mais eficientes que possam resistir por mais tempo em aplicações onde a falta de revestimento causaria reparo em tempos menores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento tribológico do aço SAE 4140 revestido com filme de TiO_2 obtido através dos métodos de deposição reativa e metálica em ensaio de desgaste por deslizamento do tipo pino-sobre-disco.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar tratamento térmico de têmpera e revenimento em todos os substratos e posterior tratamento termoquímico de nitretação a plasma em duas condições;
- Obter filmes de TiO_2 pelos métodos de deposição reativa e deposição metálica com posterior tratamento de oxidação, sobre o substrato de aço SAE 4140;
- Identificar a microestrutura do substrato e as fases formadas nos filmes depositados em cada condição através de difração de raios X (DRX);
- Classificar o nível de adesão do filme ao substrato por meio de ensaio de indentação Rockwell C;
- Obter o perfil de dureza das condições nitretadas e medir a nanodureza dos filmes de TiO_2 por meio de indentação instrumentada;
- Realizar ensaios de desgaste por deslizamento do tipo pino-sobre-disco, avaliar o comportamento tribológico referente ao coeficiente de atrito, volume de material removido e investigar os mecanismos de desgaste envolvidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

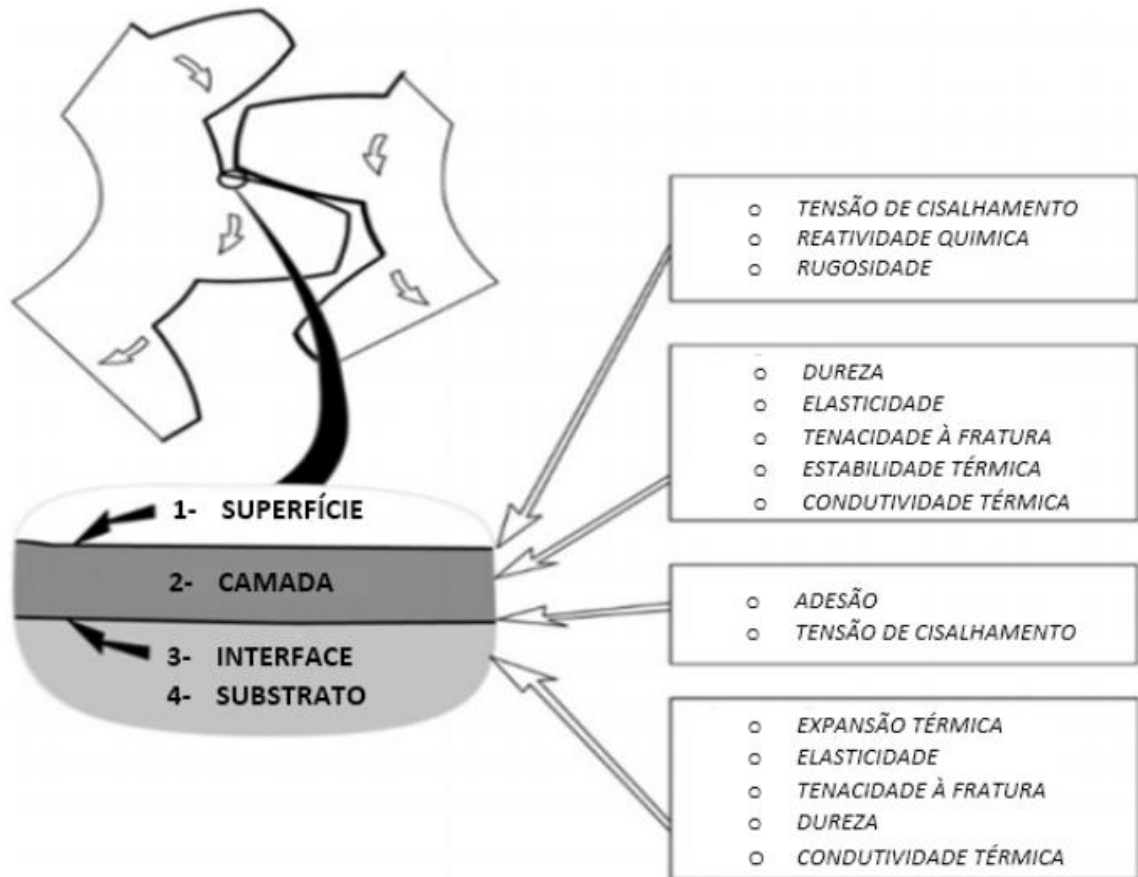
2.1 TRIBOLOGIA

Tribologia é definida como "a ciência e a tecnologia das superfícies que interagem em movimento relativo". A palavra tribologia é derivada do grego *tribos*, que significa atrito. A tribologia abrange a investigação científica de todos os tipos de atrito, desgaste, lubrificação, e da aplicação técnica do conhecimento tribológico (ZUM GAHR, 1987).

Nas sociedades industrializadas modernas, há uma necessidade crescente de reduzir ou controlar o atrito e o desgaste por várias razões como: prolongar a vida útil de máquinas, fazer motores e dispositivos mais eficientes, desenvolver novos produtos, conservar recursos materiais escassos, economizar energia e melhorar a segurança de uma forma geral (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). O enorme custo gerado por deficiências tribológicas para qualquer economia nacional é causado principalmente pela grande quantidade de perdas de energia e de materiais que ocorrem simultaneamente em praticamente todos os dispositivos mecânicos em operação. Quando vistas com base em apenas uma única máquina as perdas podem parecer pequenas, no entanto, quando a mesma perda é repetida em uma quantidade grande de máquinas os custos se tornam elevados (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000).

O uso de revestimentos nanoestruturados no campo da tribologia, especialmente para condições de contato severo, já é um estudo de longa data. As propriedades mecânicas superiores oferecidas por esses revestimentos, proporcionam baixo atrito e baixa perda de material por desgaste (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011). Enquanto os revestimentos como nitreto de titânio, carbetos de titânio e óxido de alumínio são de uso comercial, há muitos outros que ainda estão em processo de desenvolvimento. A superfície revestida deve possuir uma combinação adequada de propriedades em termos de dureza, elasticidade, tensão de cisalhamento, tenacidade à fratura, expansão e adesão. Como ilustra a Figura 1, há quatro zonas diferentes, cada uma com diferentes propriedades a serem consideradas (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Figura 1 - Propriedades tribologicamente importantes em diferentes zonas da superfície revestida.

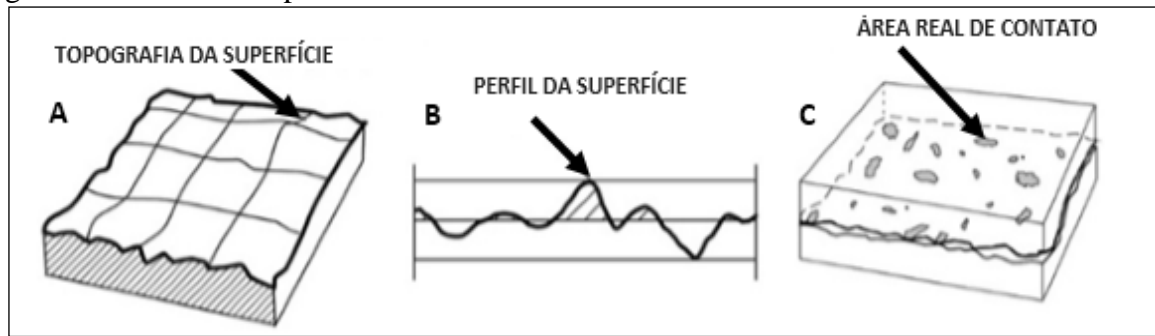


Fonte: Adaptado de (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Muitas propriedades desejadas nem sempre podem ser obtidas facilmente ao mesmo tempo. O aumento da dureza e da tensão de cisalhamento muitas vezes ocorre concomitante com a diminuição da tenacidade e da aderência. Por esta razão, o resultado final do revestimento é sempre um compromisso entre muitos requisitos técnicos diferentes sobre as propriedades do mesmo (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Em todas as escalas de tamanho, as superfícies de sólidos contêm características que influenciam o atrito, desgaste e a lubrificação (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). A forma de uma superfície é caracterizada por: (a) topografia, (b) perfil e (c) área real de contato, que é consideravelmente menor do que a área aparente, representada na Figura 2.

Figura 2 - Formas de superfícies.



Fonte: Adaptado de (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Holmberg (1992) afirma que o comportamento tribológico pode ser controlado principalmente por quatro parâmetros durante o contato entre duas superfícies em que uma ou ambas estão revestidas: 1 - espessura do revestimento, 2 - rugosidade das superfícies, 3 - relação entre a dureza do substrato e do revestimento e 4 - tamanho e dureza dos debris originados, tanto pelo contato entre as superfícies como também por fontes externas. As combinações entre esses quatro parâmetros resultam nas diferentes condições que influenciam diretamente nos mecanismos de desgaste.

2.1.1 Atrito

A força de atrito pode ser definida como a resistência encontrada por uma superfície ao se mover sobre outra. Essa ampla definição engloba duas classes importantes de movimento: deslizante e rolante. Distinguir esses dois movimentos é importante, mas os dois não são mutuamente exclusivos e mesmo aparentemente sendo rolante quase sempre envolve algum deslizamento. As três leis clássicas do atrito são apresentadas a seguir (HUTCHINGS, 2017):

- 1) A força de atrito é diretamente proporcional à força normal;
- 2) A força de atrito é independente da área de contato aparente;
- 3) A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento entre as superfícies.

De acordo com Holmberg e Matthews (2009), o coeficiente de atrito dinâmico (μ_d) é a força de atrito tangencial F_{at} dividida pela força normal F_N (Eq. 1). Ludema (2001) lembra que, além da força normal, forças de ligação entre átomos das superfícies em contato também podem estar presentes e atuarem como se fossem uma força normal não medida:

$$\mu_d = \frac{F_{at}}{F_N} \quad (1)$$

O coeficiente de atrito pode variar durante o movimento relativo. Essencialmente esse movimento entre duas superfícies é composto por três períodos: 1 - período de deslizamento inicial, 2 - período de estado estacionário e 3 - período de destruição. Entre os três períodos, o período de estado estacionário é o que representa a maior parte do tempo de vida do contato (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). A fase de deslizamento inicial normalmente apresenta menor coeficiente de atrito. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de óxidos na superfície e pela menor área de contato efetiva entre as partes envolvidas. Em algumas situações, os filmes de óxido podem proteger o substrato de modo que o atrito possa ser sensivelmente menor do que quando a camada de óxido é rompida (TABOR; SINGER; POLLOCK, 1992).

Holmberg e Matthews (2009) afirmam que o desenvolvimento de novas técnicas de deposição de superfície, especialmente PVD e CVD e suas combinações, tornou possível produzir estruturas de superfície e sistemas de contato com atrito muito baixo se comparado com o substrato sem revestimento.

2.1.2 Desgaste

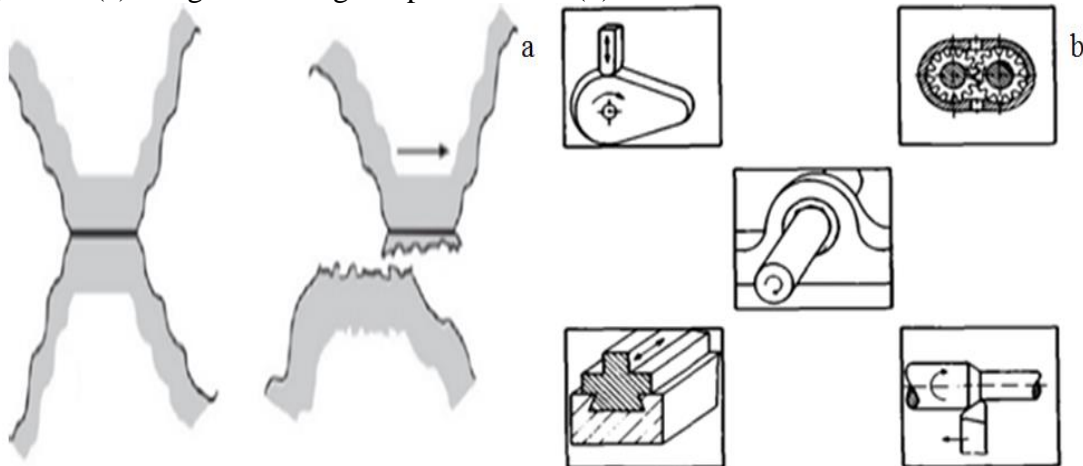
Desgaste é a remoção de material de uma superfície sólida em contato com outra. Pode ocorrer quando superfícies sólidas estão em movimento de deslizamento ou rolamento (ZUM GAHR, 1987). Os materiais deslizantes são parte integrante de um sistema mecânico e as propriedades intrínsecas dos materiais como dureza, módulo de elasticidade, tensão de cisalhamento, entre outros, influenciam no atrito e no desgaste (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011). Em algumas circunstâncias o desgaste pode ser benéfico, mas em geral não é desejado. O desgaste progressivo promove folgas, os sistemas começam a vibrar, surgem ruídos, e ajustes podem ser perdidos (HUTCHINGS, 1992), seu controle tornou-se uma necessidade para a tecnologia avançada (LUDEMA, 2001).

A seguir são apresentados os principais mecanismos de desgaste, entre eles estão: desgaste por adesão, desgaste por abrasão, desgaste por fadiga e desgaste triboquímico (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

2.1.2.1 Desgaste por adesão

Quando asperezas de uma superfície entram em contato com asperezas da outra superfície, elas podem aderir fortemente umas às outras e formar o que se chama de junções de aspereza. Conforme ilustra a Figura 3 (a), o movimento tangencial relativo das superfícies pode causar a separação no volume do material mais macio e então o material da superfície é removido (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Makhlouf e Tiginyanu (2011) reforçam que o desgaste adesivo se manifesta quando as superfícies deslizantes interagem e formam as chamadas “soldas a frio” e são caracterizadas pelo alto atrito. A influência da alta adesão na superfície pode ser diminuída com o aumento da rugosidade devido à menor área real de contato, diminuindo ligações químicas na interface de contato. Sistemas como cames, mancais, engrenagens, guias prismáticas e processos de usinagem, podem sofrer esse mecanismo de desgaste, como apresentado na Figura 3 (b) (ZUM GAHR, 1987).

Figura 3 - (a) Imagem do desgaste por adesão e (b) onde ele ocorre.



Fonte: (a) HOLMBERG; MATTHEWS, 2009; (b) Adaptado de (ZUM GAHR, 1987).

2.1.2.2 Desgaste por abrasão

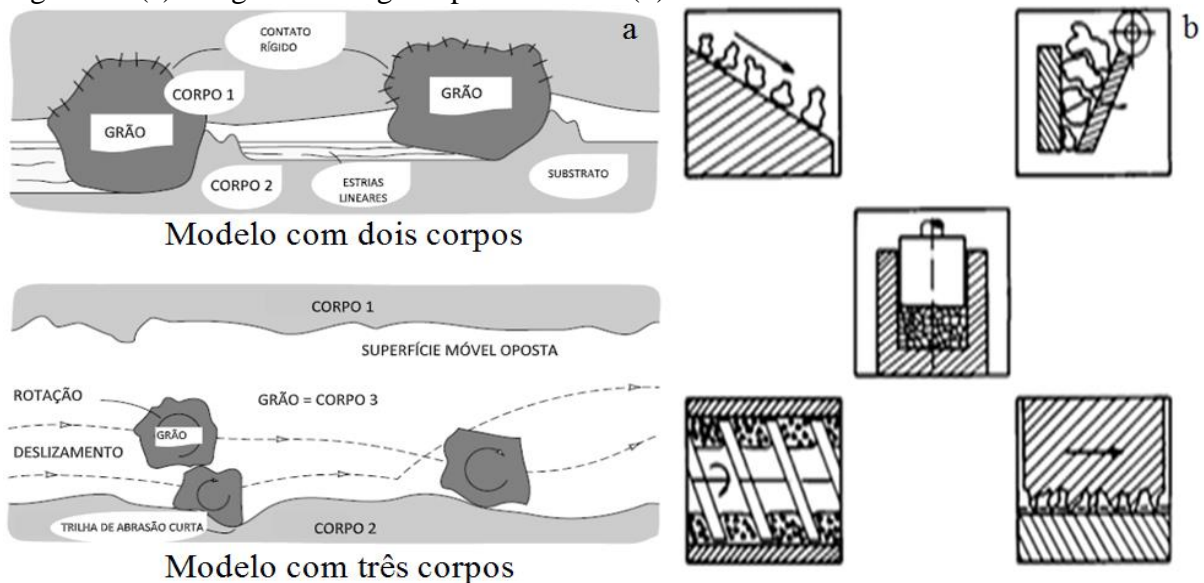
O desgaste abrasivo ocorre quando uma das superfícies em contato é consideravelmente mais dura que a outra (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Se a interface de contato entre duas superfícies tiver protuberâncias, o arrancamento de material poderá ocorrer e causar desgaste abrasivo (KATO; ADACHI, 2001). Makhlouf e Tiginyanu (2011) afirmam que o desgaste abrasivo ocorre quando um dos materiais deslizantes é mais duro que o outro (tipicamente $> 20\%$).

O desgaste abrasivo pode se manifestar de duas formas: desgaste por abrasão a dois

corpos ou por deslizamento e desgaste por abrasão a três corpos ou rolamento, como mostra a Figura 4 (a). O desgaste abrasivo a dois corpos ocorre quando grãos de uma das superfícies rigidamente presos passa sobre a contra superfície como se fosse uma ferramenta de corte. No desgaste abrasivo a três corpos os grãos que se desprendem das superfícies de contato ou então que se infiltram a partir do meio externo, são livres para rolar assim como deslizar, uma vez que eles não estão presos à superfície de contato (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000).

Mesmo a partícula mais macia, pode vir a endurecer por encruamento devido a consecutivas deformações sofridas durante o movimento das superfícies. Calhas, sistemas hidráulicos com sujeira, extrusoras, trituradores de rocha e em deslizamentos em que a superfície do contra corpo exibe protuberâncias ou partículas duras, são componentes que podem sofrer desgaste por abrasão, como apresentado na Figura 4 (b) (ZUM GAHR, 1987).

Figura 4 - (a) Imagem do desgaste por abrasão e (b) onde ele ocorre.



Fonte: (a) Adaptado de (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000); (b) Adaptado de (ZUM GAHR, 1987).

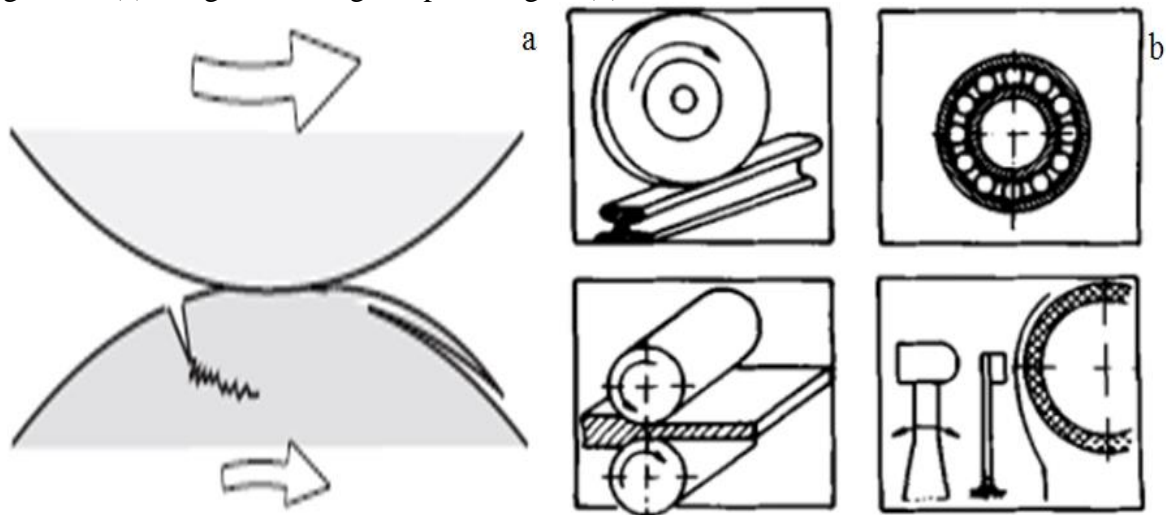
2.1.2.3 Desgaste por fadiga

Casos em que certo número de ciclos repetidos são necessários para que haja a geração de partículas provenientes dos detritos devido ao desgaste, estes podem ser entendidos como desgaste por fadiga (KATO; ADACHI, 2001). Para Makhoulf e Tiginyanu (2011), o desgaste por fadiga ocorre quando os materiais estão sujeitos a tensões cíclicas que normalmente vibram em alta frequência e com pequenas amplitudes de deslocamento. Devido a defeitos que os materiais possuem, ocorre a iniciação e propagação de trincas como ilustra a

Figura 5 (a). Essa propagação pode promover a liberação de partículas de desgaste.

Danos podem ocorrer em sistemas de trilhos e rodas, rolamentos, rolos para laminação a frio ou a quente e em dispositivos de estampagem como punção e matriz, como apresentado na Figura 5 (b) (ZUM GAHR, 1987).

Figura 5 - (a) Imagem do desgaste por fadiga e (b) onde ele ocorre.



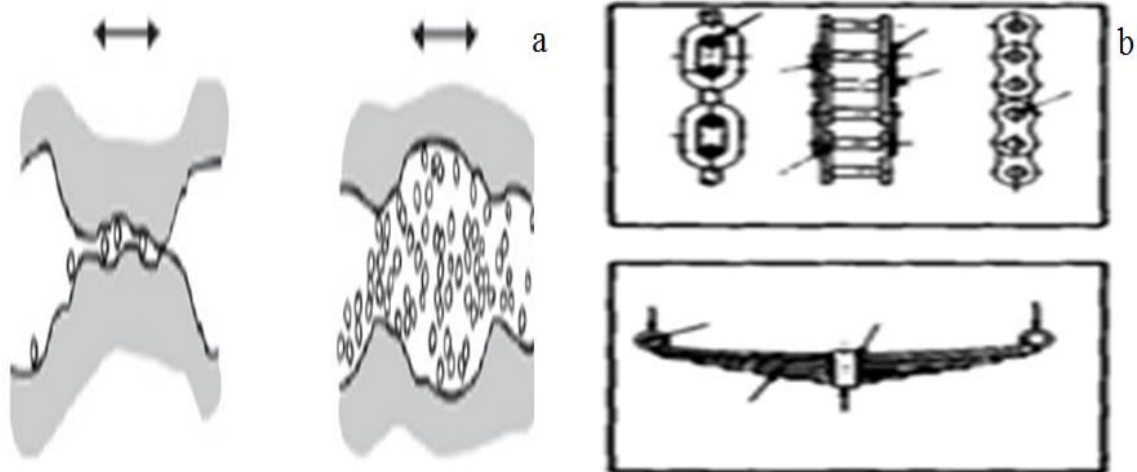
Fonte: (a) KATO; ADACHI, 2000; (b) Adaptado de (ZUM GAHR, 1987).

2.1.2.4 Desgaste triboquímico

No desgaste triboquímico o processo ocorre por reações químicas e movimento relativo das superfícies em contato (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Quando o deslizamento ocorre, especialmente na presença de líquidos corrosivos ou gases, reações ocorrem na superfície por interações químicas ou eletroquímicas (KATO; ADACHI, 2001). Makhlof e Tiginyanu (2011) explicam que o desgaste triboquímico é um mecanismo de desgaste em que o deslizamento relativo expõe o material ao ambiente, causando uma reação com o meio reativo, e assim pode acelerar a degradação dos materiais porque estes sofrem ataque mecânico e químico combinados. Esse tipo de desgaste é representado na Figura 6 (a).

Na presença de oxigênio atmosférico, os detritos gerados por atrito formam pequenas partículas de óxidos. Superfícies com encaixes estão particularmente sujeitas à formação desses óxidos que ocorrem na interface eixo-alojamento. Juntas rebitadas, embreagens, elos de correntes ou molas, são outros componentes que podem desgastar devido às reações triboquímicas, como apresentado na Figura 6 (b) (ZUM GAHR, 1987).

Figura 6 - (a) Imagem do desgaste triboquímico e (b) onde ele ocorre.

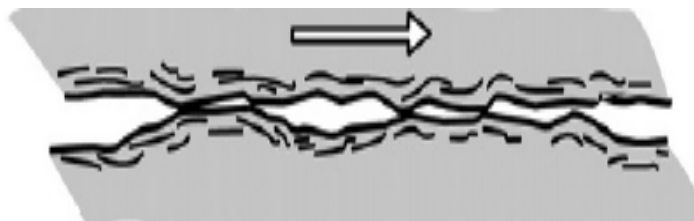


Fonte: (a) HOLMBERG; MATTHEWS, 2009; (b) Adaptado de (ZUM GAHR 1987).

2.2 DELAMINAÇÃO

Pequenas trincas podem ser nucleadas abaixo da superfície de qualquer material que transmite carga mecânica de um lugar para outro (FREUND; SURESH, 2003). Cargas adicionais podem motivar a formação de trincas que se propagam e se juntam às trincas vizinhas. As trincas tendem a se propagar paralelamente às superfícies de contato como ilustrado na Figura 7, resultando na delaminação de camadas longas e finas (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Figura 7 - Trincas subsuperficiais paralelas formadas por cargas repetidas.



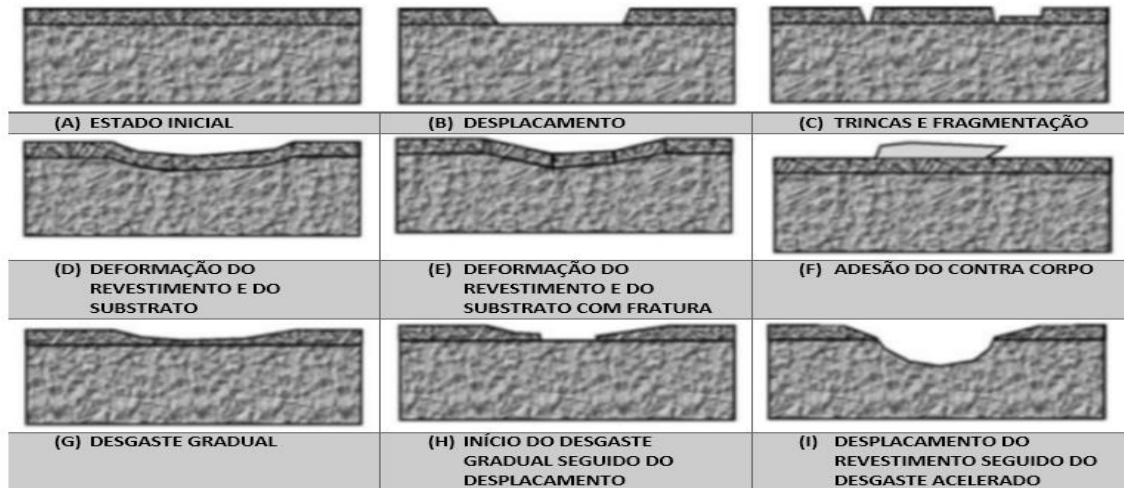
Fonte: HOLMBERG; MATTHEWS, 2009.

Eriksson e Olsson (2011) concluíram em seus estudos que a dureza do substrato tem uma forte influência na resistência ao desgaste dos revestimentos e na aderência destes ao substrato. A baixa dureza do substrato resulta em uma baixa capacidade de carga e aumenta a tendência à formação de trincas e delaminação.

Hogmark et al. (2000) explicam que normalmente os revestimentos podem romper por falha prematura ou por um desgaste gradual. As partículas de desgaste formadas podem se infiltrar nas interfaces de contato e assim acelerar o processo de desgaste devido à abrasão

dessas partículas mais duras do que o substrato. Os mecanismos de falha de revestimentos são apresentados na Figura 8.

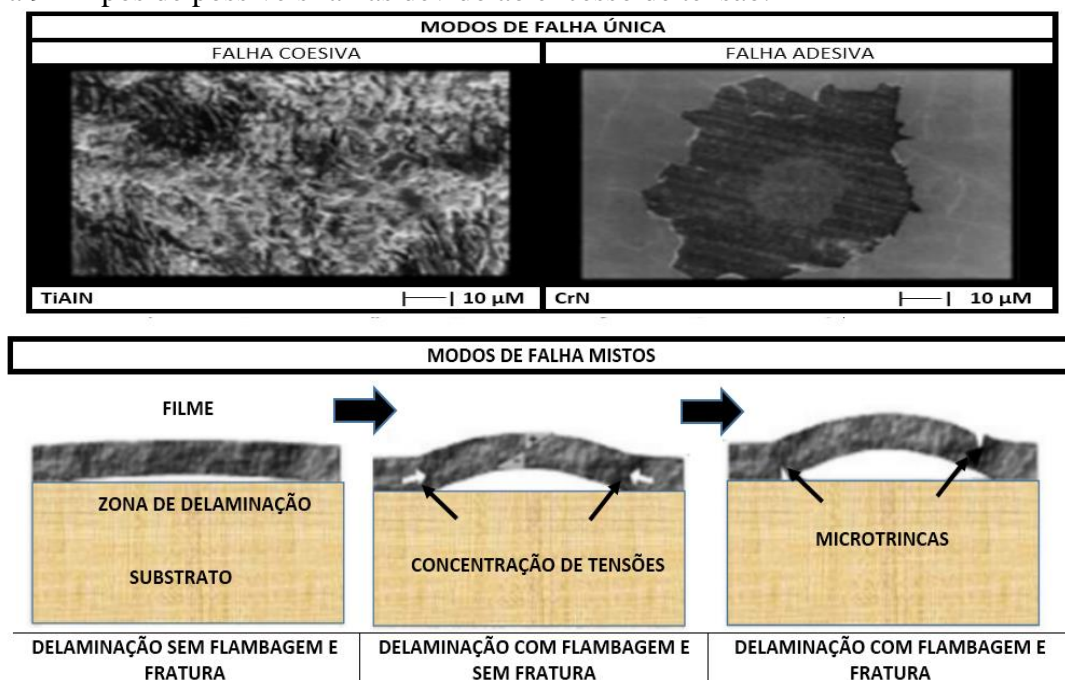
Figura 8 - Mecanismos de falha em revestimentos.



Fonte: Adaptado de (HOGMARK et al. 2000).

De acordo com Vidakis, Antoniadis e Bilalis (2003), o mecanismo de falha misto também tem probabilidade de ocorrer, este é mais difícil concluir isoladamente se a fratura é em função de falhas coesivas do próprio filme ou devido à delaminação. Normalmente esses mecanismos de falha mistos são resultado de uma combinação de tensões normais e de cisalhamento e estão demonstrados na Figura 9.

Figura 9 - Tipos de possíveis falhas devido ao excesso de tensão.



Fonte: Adaptado de (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

Portanto, para que haja boa adesão entre filme e substrato é preciso também compreender os mecanismos de interação que podem ocorrer entre estas superfícies.

2.2.1 Adesão do filme ao substrato

O termo adesão se refere à interação entre superfícies em contato, ou seja, um filme e seu substrato. De acordo com a norma ASTM D907-15, a adesão é definida como a condição em que duas superfícies são mantidas juntas por forças de ligação, ancoragem mecânica ou por ambas. Essas forças de ligação podem ser forças de Van der Waals, forças eletrostáticas ou ligações químicas na interface entre o revestimento e o substrato (BULL; RICKERBY, 2001).

Durante o contato entre superfícies que possuem filmes finos, é possível que ocorra falha na ligação ou na ancoragem entre filme e substrato. Portanto, quando o rompimento ocorre na interface filme-substrato a falha é dita adesiva, se ocorrer dentro do substrato ou dentro do filme, então será uma falha coesiva (BULL; RICKERBY, 2001).

Segundo Ohring (1991), existem pelo menos quatro tipos de interfaces as quais estão descritas a seguir e apresentadas na Figura 10.

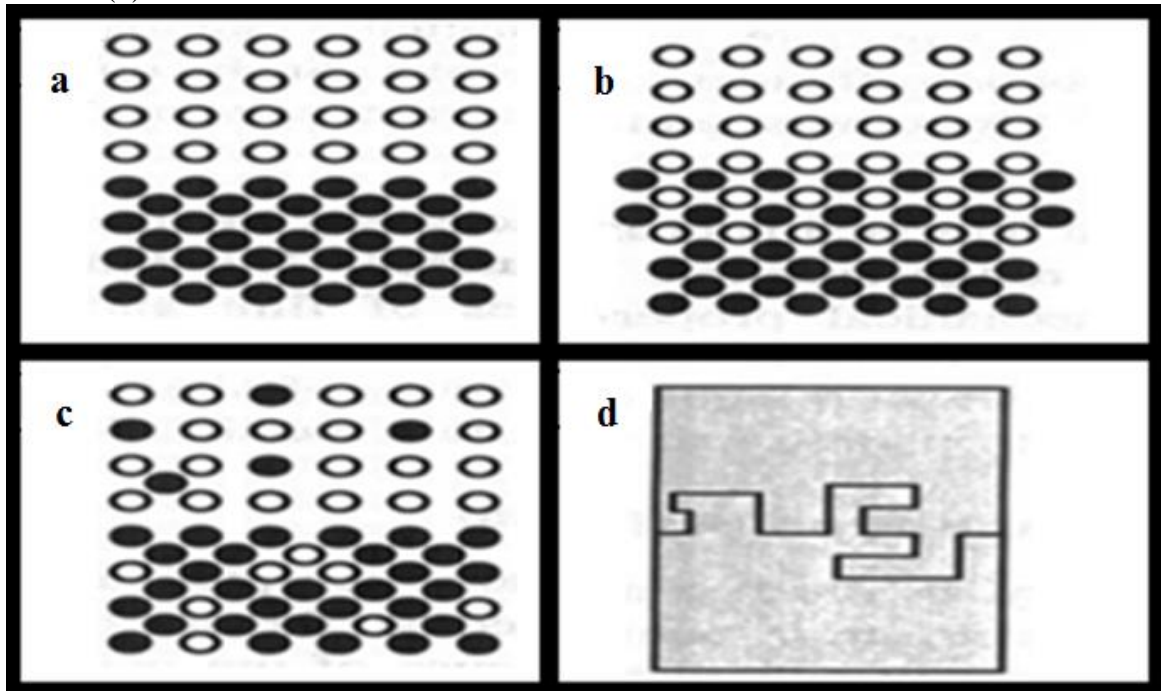
1 - A interface abrupta: é caracterizada por uma mudança repentina do filme em relação ao material de substrato dentro de uma distância de espaçamento atômico de aproximadamente 1 a 3 Å. Figura 10 (a).

2 - A interface composta: é caracterizada por uma camada de muitas dimensões atômicas de espessura que é formada por reação química e difusão entre os átomos do filme e do substrato. Figura 10 (b).

3 - A interface de difusão: é caracterizada por uma mudança gradual na composição entre filme e substrato. Solubilidade mútua de filme e substrato impede a formação de compostos interfaciais. Figura 10 (c).

4 - A interface mecânica: é caracterizada pelo intertravamento do material depositado com a superfície do substrato. Figura 10 (d).

Figura 10 - Tipos de interfaces: (a) interface abrupta, (b) interface composta, (c) interface de difusão e (d) interface mecânica.



Fonte: Adaptado de (OHRING, 1991).

A eficiência de uma junção adesiva depende da maneira pela qual o composto adesivo interage com as superfícies as quais supostamente adere (BUBERT; JENETT, 2002). Um tratamento pós-preparação pode ser usado para modificar as propriedades do filme de maneira controlada (DECHER; SCHLENOFF, 2002).

Quando um filme é depositado sobre um substrato, é importante saber o quão forte é esta interação da interface. A seguir, está descrito um dos principais métodos de avaliação de adesão entre filme-substrato e que foi utilizado neste estudo.

2.2.2 Teste de Indentação Rockwell C – Norma VDI 3198

No teste de adesão por indentação, uma fissura mecanicamente estável é introduzida na interface filme-substrato pelo uso de procedimentos convencionais de indentação (JINDAL; QUINTO; WOLFE, 1987 e CHIANG; MARSHALL; EVANS, 1981 apud BULL; RICKERBY, 2001).

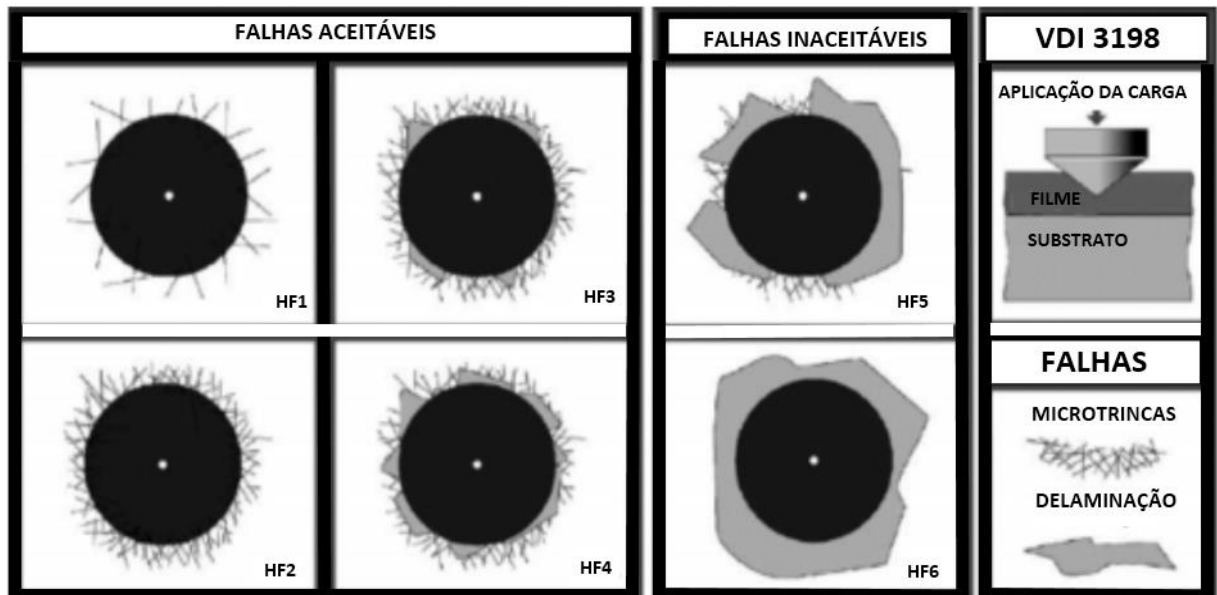
A resistência à propagação de uma trinca ao longo da interface é usada como uma medida de adesão, (LAWN; WILSHAW, 1975 e EVANS, 1982 apud BULL; RICKERBY, 2001). O teste baseia-se na justificativa de que uma interface na vizinhança da zona plástica criada durante a indentação tem uma dureza menor do que a do filme ou do material do substrato e será um local preferido para formação de trincas. Quando a fratura não pode ser

induzida na interface, mas ocorre no filme ou no substrato, pode-se concluir que a tenacidade da interface é pelo menos tão grande quanto à do componente mais fraco (BULL; RICKERBY, 2001).

Em cargas baixas o revestimento se deforma com o substrato, no entanto, se a carga for suficientemente alta uma trinca lateral é iniciada e se propaga na interface revestimento-substrato. O comprimento da trinca lateral aumenta com a carga de indentação. A carga mínima na qual a fratura do revestimento é observada é chamada de carga crítica e é empregada como uma medida de adesão do revestimento (BHUSHAN; GUPTA, 2001).

O ensaio de adesão Rockwell C (norma VDI 3198), consiste em avaliar de forma qualitativa a adesão de filmes finos ao substrato. O ensaio determina uma classificação variando índices entre HF1 até HF6. As classes HF1 a HF4 são consideradas como tendo boa adesão, já as classes HF5 e HF6 como de baixa adesão. Devido à presença de trincas ou deslocamentos, de acordo com a Figura 11, esse teste destrutivo é amplamente utilizado para avaliar qualitativamente a fragilidade do filme e sua adesão ao substrato (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

Figura 11 - Tipos de falhas, conforme VDI 3198.



Fonte: Adaptado de (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

O capítulo a seguir apresenta as estruturas cristalinas, aplicações e o comportamento tribológico em filmes de TiO_2 .

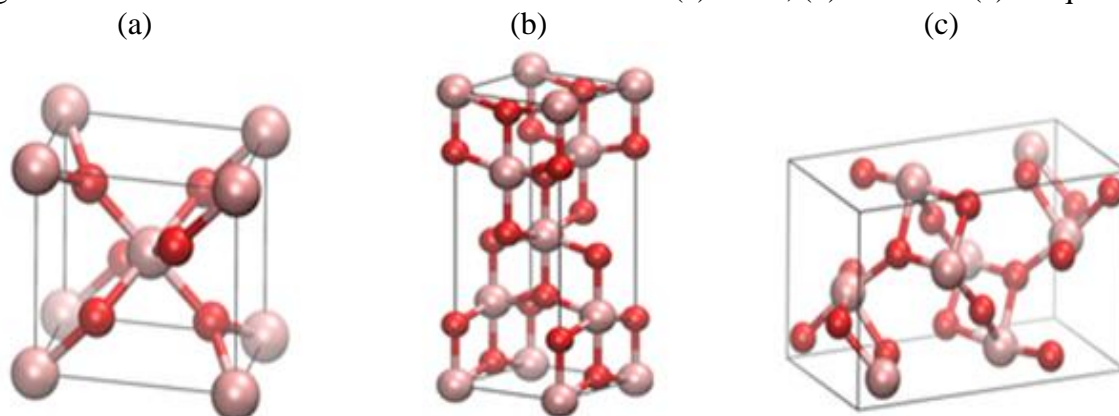
2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O interesse no TiO₂ tem crescido desde 1972, quando descoberto que irradiado com luz ultravioleta produz atividade fotocatalítica (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Depois disso surgiram outras aplicações. Recentemente o TiO₂ tem sido usado para fornecer superfícies com propriedades autolimpante, antibacterianas, funções antiembaçantes baseadas na hidrofobicidade fotoinduzida e como despoluidor (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011).

2.3.1 Estruturas cristalinas de TiO₂

O dióxido de titânio é encontrado comumente na natureza em três polimorfos, que são a anatase, rutilo e a broquita cujas estruturas cristalinas podem ser visualizadas na Figura 12. A estrutura rutilo é a forma mais estável do dióxido de titânio (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Figura 12 - Estruturas cristalinas de dióxido de titânio: (a) rutilo, (b) anatase e (c) broquita.



Fonte: Adaptado de (MOELLMANN, 2012).

O rutilo tem estrutura tetragonal ($a = b = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,958 \text{ \AA}$), a anatase possui estrutura tetragonal ($a = b = 3,783 \text{ \AA}$, $c = 9,51 \text{ \AA}$) e a broquita estrutura ortorrômbica ($a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) (SAMSONOV, 1973).

No TiO₂ cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de O e cada átomo de O por 3 átomos de Ti. O rutilo e a anatase são as fases que desempenham a maioria das aplicações tecnológicas do TiO₂ uma vez que são amplamente aplicados na ciência de superfícies. Em ambas as estruturas, a célula unitária consiste em uma configuração octaédrica (DIEBOLD, 2003). Cada uma dessas fases possuem propriedades que são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades físicas e estruturais das principais fases do TiO₂.

Propriedades	Anatase	Rutilo
Peso Molecular (g/mol)	79,88	79,88
Ponto de fusão (°C)	1825	1825
Ponto de ebulição (°C)	2500-3000	2500-3000
Dureza (GPa)	8	17
Módulo de elasticidade (GPa)	170	260
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Densidade (g/cm ³)	3,79	4,13

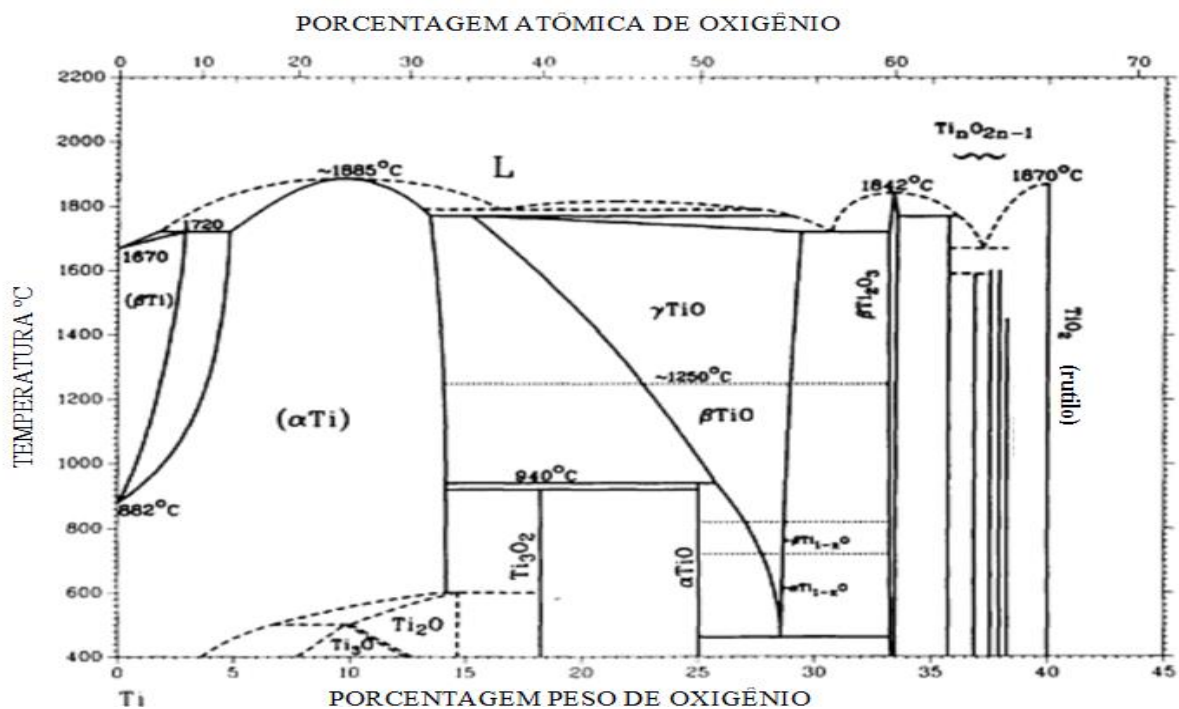
Fonte: Adaptado de (PELAEZ et al., 2012; TOKU, 2007).

É importante destacar que embora as fases rutilo e anatase possuam algumas propriedades com mesmo valor, as propriedades de dureza e módulo de elasticidade apresentam valores bastante distintos entre elas.

O rutilo é a única fase estável, enquanto que a anatase e a broquita são metaestáveis e transformam-se na fase rutilo quando são aquecidas a temperaturas superiores a 600 °C (HU; TSAI; HUANG, 2003) e (LAN; LU; REN, 2013).

A Figura 13 apresenta o diagrama de equilíbrio Ti-O onde pode ser observado o peso percentual em que a fase rutilo se forma.

Figura 13 - Diagrama de equilíbrio de Ti-O.



Fonte: Adaptado de (ASM, 1996).

A estrutura do filme formado está intimamente ligada a parâmetros do processo de deposição. Frach et al. (2006) utilizaram duas técnicas diferentes para obtenção dos filmes de TiO_2 , a primeira foi o *magnetron sputtering* pulsado (PMS) e a segunda por método evaporativo. Controlando adequadamente os parâmetros de ambos os processos pode-se obter rutilo ou anatase.

Sem aquecimento adicional do substrato as camadas de TiO_2 são predominantemente amorfas até uma espessura de 200 nm (ZYWITZKI, 2004). Frach et al. (2006) perceberam através da investigação por DRX que a pressão de oxigênio influenciou na formação da fase rutilo ou anatase. Com baixa pressão de oxigênio as camadas apresentaram apenas a fase rutilo, à medida que a pressão aumentava a fase rutilo era reduzida e a fase anatase aumentada até prevalecer totalmente esta fase. A baixa pressão produz maior corrente de íons no substrato em que a fase rutilo é preferida.

2.3.2 Produção e aplicação de dióxido de titânio

Aproximadamente 92% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante é obtido do rutilo, mineral com maior teor do elemento químico, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e rutilo totalizaram aproximadamente 790 milhões de toneladas, sendo que quase 60% das reservas mundiais estão localizadas na China (25,3%), Austrália (20,5%) e Índia (11,7%). O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,3% da produção mundial de titânio (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2016). Comercialmente o dióxido de titânio é produzido por dois processos: sulfatação e cloretação (BALTAR 2005) e também pode ser sintetizado em laboratório (PIWONSKI et al., 2011).

Fujishima e Honda (1972) descobriram a atividade fotocatalítica do TiO_2 pela exposição à luz ultravioleta, obtendo hidrogênio e oxigênio pela decomposição da água. Devido a atividade fotocatalítica, o TiO_2 passou a ser entendido como tendo propriedades antibacterianas após exposição à luz ultravioleta (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio é considerado de importância estratégica e vem sendo exaustivamente estudado nas últimas cinco décadas, por ser um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos perigosos e também como um composto atraente para conversão de energia solar (HIRANO; ITO, 2011). A ação fotocatalítica do dióxido de titânio pode ser aplicada em diversos campos como purificação do ar, da água, como fungicida, bactericida e viricida e como agente esterilizador

(SEABRA; PIRES; LAMBRINCHA, 2011).

O fotocatalisador é uma substância que depois de ser irradiada pela luz pode induzir a uma reação química (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010). Tanto a anatase como o rutilo absorvem apenas os raios ultravioletas (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011), nas energias de 3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para a anatase (KALEJI; SARRAF-MAMOORY; SANJABI, 2011).

A fotocatalise tem sido usada para a descontaminação da água (HOSSAIN, 2008), juntamente com a remoção de micro-organismos como uma alternativa ao tratamento convencional de água potável, bem como para a produção de água ultrapura para aplicações farmacêuticas (HIDALGO; SAKTHIVEL; BAHNEMANN, 2004), compostos corantes (REGO et al., 2009), degradação de poluentes do ar e na obtenção de superfícies autolimpantes (HOFER; PENNER, 2011).

Na maioria das pesquisas realizadas em fotocatalise o TiO_2 utilizado está sob a forma de partículas em pó, muitas vezes dispersos em solução. Por outro lado, para muitas aplicações a utilização mais adequada é na forma de filmes finos ligado a um substrato. Vários fabricantes já estão produzindo vidros autolimpantes e telhas cerâmicas que utilizam filmes finos de TiO_2 para a decomposição e remoção de poluentes (ANDRONIC et al., 2011).

Os filmes de dióxido de titânio podem atingir características tornando-se importantes tanto para aplicações comuns quanto para tecnologias avançadas, dependendo do seu método de deposição. Algumas características que podemos citar são: alta mobilidade de elétrons, excelente estabilidade térmica, alta dureza, resistência a ataques químicos, transparência e altos índices de refração. Essas propriedades são obtidas de acordo com a fase cristalina do filme e conseqüentemente em relação aos parâmetros de deposição (TOKU, 2007). Entre os semicondutores é o mais estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). É a substância mais utilizada no mundo como pigmento branco devido ser estável quimicamente e ser de baixo custo (SALEIRO; CARDOSO; HOLANDA, 2010).

O item a seguir apresenta resultados de pesquisas sobre o comportamento tribológico de filmes de TiO_2 semelhantes ao estudado neste trabalho, trazendo resultados de formas de deposição e caracterização.

2.3.3 Comportamento tribológico em filmes de TiO₂

Krishna e Sun (2005) depositaram TiO₂ sobre o aço inoxidável AISI 316L através de deposição metálica com posterior oxidação térmica. Obtiveram a fase rutilo no topo do revestimento o que resultou em significativo aumento de dureza, coeficiente de atrito bastante reduzido e aumento da resistência ao desgaste.

Chung et al. (2009) obtiveram filmes de TiO₂ reativo com fase anatase e dureza de até 679,6 HV depositado sobre aço inoxidável AISI 304. Perceberam que o desempenho do revestimento está intimamente ligado com sua microestrutura. O aumento do tempo de deposição produz uma estrutura colunar mais compacta de grãos que aumenta a resistência ao desgaste.

Leite (2012) depositou filmes de TiO₂ de forma reativa sobre o substrato de aço SAE 10B30 nitretado e não nitretado, avaliou o comportamento tribológico através de ensaios de desgaste por deslizamento do tipo pino-sobre-disco com carga de 5 N. A deposição de TiO₂ não reduziu o coeficiente de atrito, mas a resistência ao desgaste melhorou em comparação com a condição sem tratamento.

Çomaklı, Yetim e Çelik (2014) obtiveram filmes de TiO₂ pelo método de deposição sol-gel. Para estudar as propriedades tribológicas, utilizaram um tribômetro do tipo pino-sobre-disco com carga de 1 N. A fase rutilo apresentou comportamento semelhante a um autolubrificante.

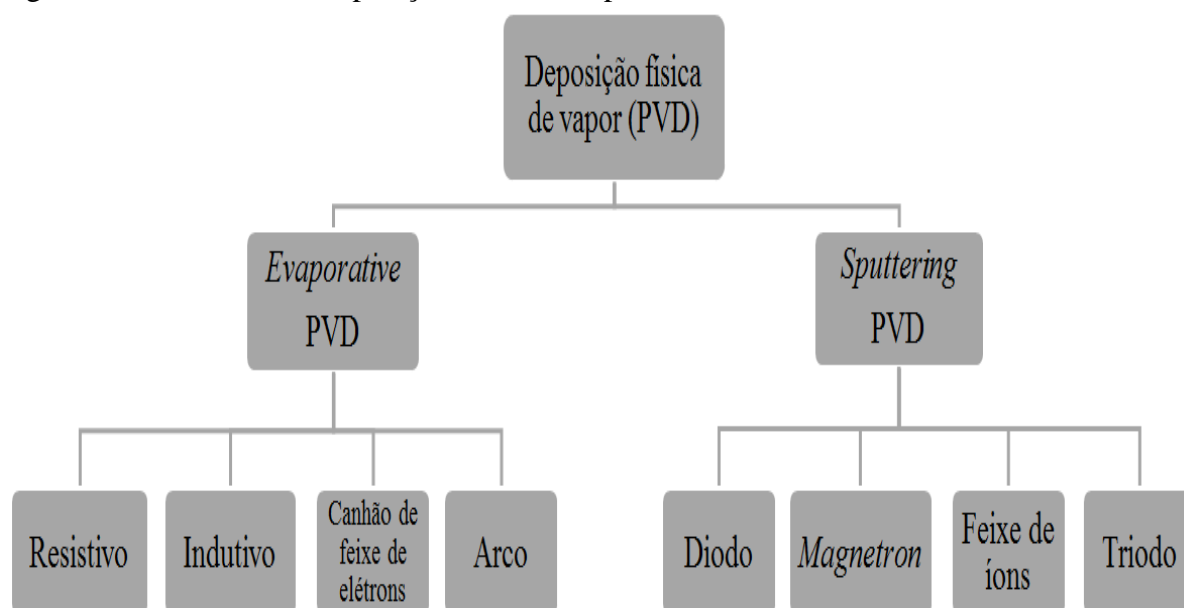
Wu et al. (2018) estudaram o comportamento tribológico de um lubrificante à base de água com partículas de TiO₂ contendo 75% de anatase e 25% de rutilo sobre o aço inoxidável ferrítico FSS 445. Os testes foram executados utilizando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco. A superfície plana do disco foi coberta com uma camada de lubrificante com volume fixo de 2 ml para cada teste com lubrificação. Os resultados mostraram que concentrações de 0,4 a 8,0% em peso de TiO₂ reduzem significativamente o coeficiente de atrito. Com concentração de 4,0% em peso de lubrificante de TiO₂ obtiveram as melhores propriedades tribológicas, incluindo o menor coeficiente de atrito e a maior resistência ao desgaste.

Portanto, com base em pesquisas já executadas sobre os filmes de TiO₂, pode-se concluir que as fases anatase e rutilo podem fornecer melhores propriedades tribológicas se comparado com o substrato sem revestimento, dependendo dos parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste.

2.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Existem duas formas de deposição de filmes finos através da fase vapor: os processos CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e PVD (*Physical Vapour Deposition*). Os processos CVD se baseiam em reações químicas para produzir o reagente e espécies para formar o filme, enquanto os métodos PVD usam processos físicos. A deposição PVD ocorre por evaporação/pulverização, transporte e precipitação dos elementos a serem depositados no substrato. As principais vantagens dos métodos PVD são a possibilidade de obter revestimentos uniformes, ampla utilização de materiais para revestimento e possibilidade de obter revestimentos de alta pureza (SHISHKOVSKY; LEBEDEV, 2011). Para os processos de deposição por PVD, existem algumas subdivisões que são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Processos de deposição física de vapor.



Fonte: Adaptado de (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

O *sputtering* utiliza o plasma como agente físico para produzir um fluxo de íons de um gás (N_2 , Ar, O_2) usualmente sobre uma superfície sólida, que por sua vez se torna o catodo do circuito elétrico. A alimentação é feita por tensão contínua, rádio frequência (RF) (RECCO, 2008), ou fonte pulsada de alta potência (HiPIMS) (GUDMUNDSSON, 2010).

No processo de deposição por *sputtering*, átomos são ejetados do alvo e se depositam sobre um substrato produzindo um filme fino que consiste em uma lâmina delgada cuja espessura varia da ordem de nano até micrometros (STRYHALSKI, 2015). Isso envolve o transporte de material de uma fonte (alvo) para o substrato pelo bombardeamento do alvo por um gás ionizado que é acelerado por uma tensão. Assim, átomos do alvo são ejetados pela

transferência de momento entre os íons do gás incidente e o alvo. Essas partículas ejetadas se movem dentro de uma câmara de vácuo para serem depositadas no substrato (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Durante a deposição dos átomos sobre o substrato, existe mobilidade podendo estes se deslocar formando ilhas. Eventualmente essas ilhas coalescem para formar um filme contínuo. Para que isso ocorra é necessário que a temperatura do substrato seja alta o suficiente para ativar a mobilidade superficial de tal forma que os átomos encontrem as posições energeticamente favoráveis na estrutura cristalina (FONTANA, 1997).

A maioria das propriedades físicas de filmes finos são frequentemente anisotrópicas. Muitas tentativas foram feitas para produzir modelos generalizados descrevendo a microestrutura como uma função dos parâmetros do processo de deposição de filmes finos. No entanto, devido à natureza complexa do processo de deposição e ao grande número de parâmetros que impõem limitações cinéticas ao processo de crescimento, é difícil prever a microestrutura e as propriedades físicas dos filmes depositados a partir de um conhecimento das condições de deposição utilizadas. Além disso, a microestrutura não é determinada apenas pelo processo de deposição, mas é uma função também da constituição do substrato e o filme raramente é homogêneo em todo o revestimento mas evolui com a espessura (HULTMAN; SUNDGREN, 2001).

A seguir são apresentados com mais detalhes os principais métodos de deposição de filmes finos por *sputtering*: *sputtering* convencional, *magnetron sputtering* e *triode magnetron sputtering*.

2.4.1 *Sputtering* convencional

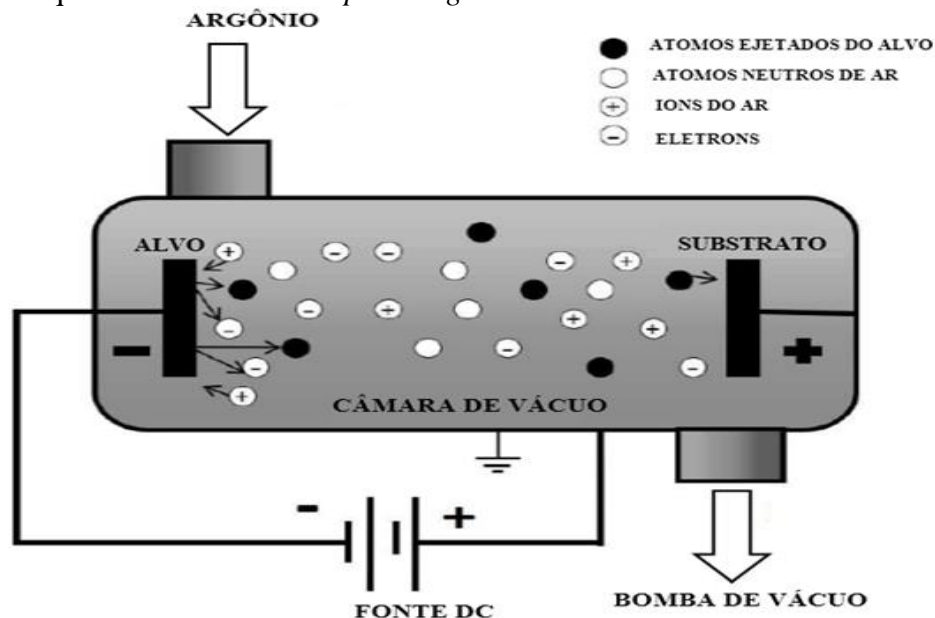
O *sputtering* convencional também denominado de diodo DC é realizado em uma câmara de vácuo a qual é aterrada e bombeada até um nível de vácuo de 10^{-1} a 1 Torr. Nela é colocado o substrato a certa distância do catodo que está ligado a uma fonte de tensão de 500 a 5000 Volts (PASCOALI, 2007).

O material alvo é parte integrante de um dos eletrodos do circuito elétrico do sistema denominado catodo. O substrato ao qual se deseja depositar o filme é colocado no anodo. Os eletrodos ficam dentro da câmara de deposição. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara e então aplicado uma tensão entre os eletrodos de modo a produzir uma descarga elétrica. A descarga elétrica produz íons positivos de Ar^+ que são acelerados em direção ao alvo (catodo) e podem arrancar átomos devido a colisões que ocorrem conforme

ilustrado na Figura 15 (FONTANA, 1997).

Pascoali (2007) cita dois inconvenientes dessa técnica. O primeiro diz respeito às pressões usadas. Nesse caso, o livre caminho médio do gás é da ordem de alguns milímetros e os átomos perdem energia para o gás e incidem sobre o substrato com baixa energia, sendo comprometidas a densidade e aderência do filme. Em segundo lugar está o aquecimento do substrato. Os elétrons de alta energia bombardeiam continuamente a superfície do anodo e do substrato, o calor restringe a aplicação a materiais resistentes a altas temperaturas. Uma maneira de diminuir estas restrições é a utilização de campos magnéticos estrategicamente colocados junto ao catodo, o que será explicado no próximo item.

Figura 15 - Esquema de um sistema *sputtering* convencional.



Fonte: Adaptado de (FONTANA, 1997).

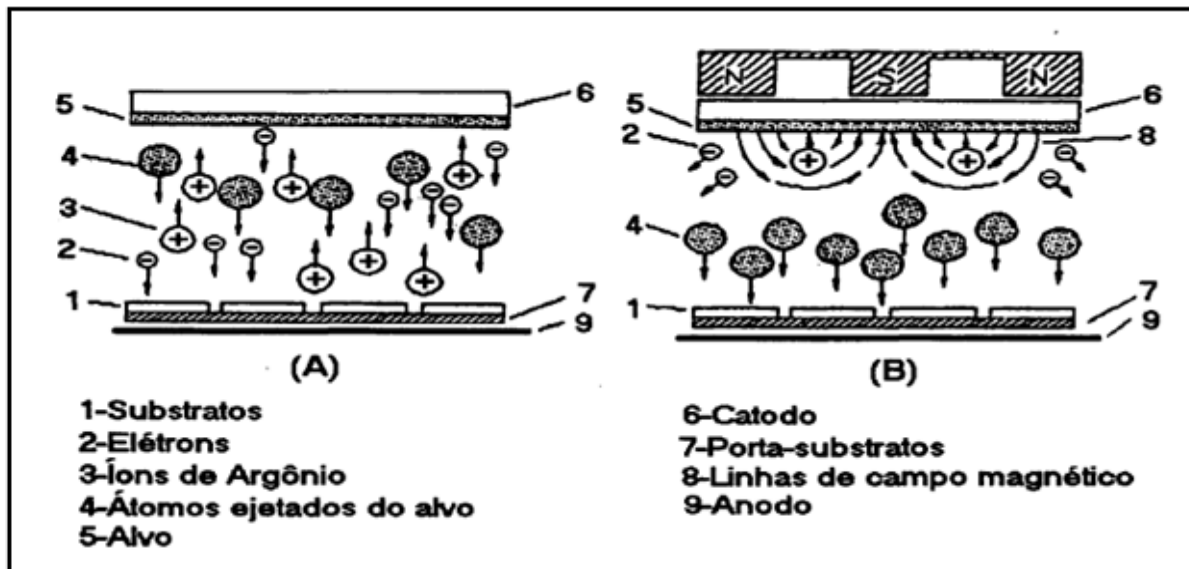
2.4.2 Magnetron sputtering

O *magnetron sputtering* apresentado na Figura 16, se distingue do sistema convencional pela presença de campos magnéticos produzidos por ímãs colocados próximos do alvo de modo a aprisionar os elétrons secundários numa região próxima à superfície do catodo. Assim, a taxa de ionização é aumentada no plasma, que por sua vez permite arrancar mais átomos do alvo com esses íons (FONTANA, 1997). Os filmes crescem no substrato posicionado dentro desta região, estes estarão submetidos a bombardeio iônico que pode influenciar fortemente a estrutura e as propriedades do filme em crescimento (KELLY; ARNELL, 2000). Tensões menores que 350 V e correntes entre 1 a 10 A, percorrem o catodo onde o plasma fica confinado. Desse modo o substrato não é muito bombardeado por elétrons

energéticos (LAGATTA, 2011). No *magnetron sputtering*, a ionização acontece logo à frente do catodo, aumentando a possibilidade de um maior número de átomos recém ionizados alcançarem o alvo, aumentando as colisões de íons com o catodo e conseqüentemente a remoção de elétrons secundários e átomos por *sputtering* (FONTANA; MUZART, 1998).

A principal vantagem desse processo é a obtenção de uma maior densidade de plasma em relação ao sistema convencional sob as mesmas condições de deposição. Devido a isso, é comum utilizar-se em *magnetron sputtering* tensões de polarização do catodo da ordem de metade do valor usado para *sputtering* em modo convencional, e ainda assim, obter taxas de deposição consideravelmente maiores (SANTANA, 2011).

Figura 16 - Cinética de partículas: (a) *sputtering* convencional (b) *magnetron sputtering*.

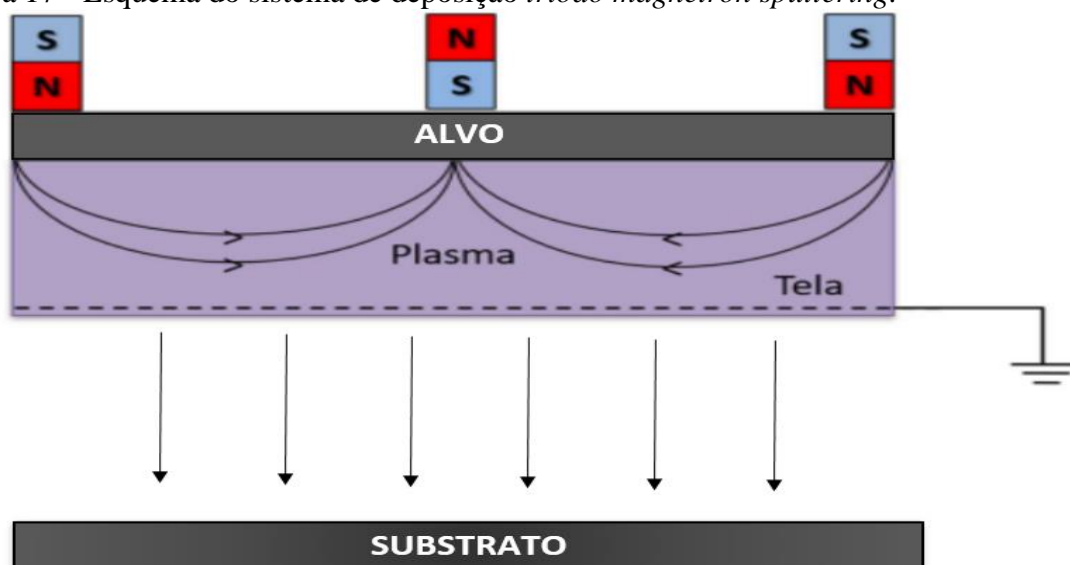


Fonte: FONTANA, 1997.

2.4.3 Triodo magnetron sputtering

A principal diferença entre o *magnetron sputtering* e o *triodo magnetron sputtering* é a presença de uma tela aterrada, situada próxima ao alvo, como mostrado na Figura 17. Esta modificação proporciona uma descarga com menor tensão de ignição e mais estável, o que proporciona um significativo aumento na taxa de ionização, além de melhorar a estabilidade do plasma. A possibilidade de manter a descarga a pressões menores proporciona a deposição de filmes com maior densidade e estrutura de grãos mais finos. A provável causa para o melhor desempenho do sistema em relação ao *magnetron sputtering* convencional é o recolhimento de elétrons frios (de baixa energia) pela tela, que ficam aprisionados no campo magnético (RECCO; MUZART; FONTANA, 2002).

Figura 17 - Esquema do sistema de deposição *triodo magnetron sputtering*.



Fonte: Adaptado de (RECCO, 2008).

Se a maioria dos elétrons de baixa energia são coletados pela tela, há maior homogeneidade e maior estabilidade de descarga, o que resulta em um filme denso em uma temperatura do substrato mais baixa. A maior energia dos átomos pulverizados também resulta em uma estrutura de filme mais compacta (FONTANA; MUZART, 1998).

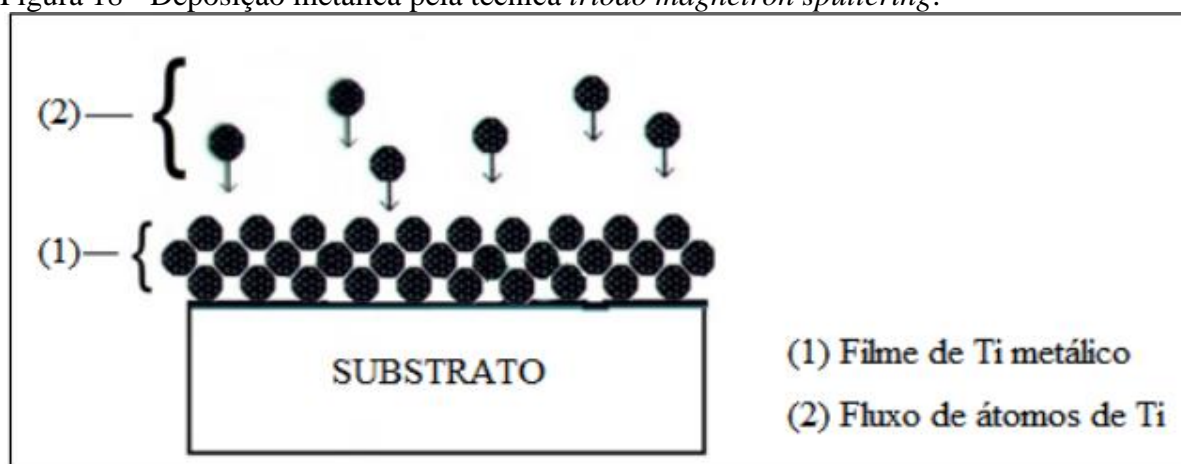
2.5 OXIDAÇÃO DO FILME DE Ti

Nos processos de deposição por *sputtering* átomos são ejetados do alvo, os quais se depositam sobre um substrato produzindo um filme fino. Esse filme pode ser constituído de átomos exclusivamente do alvo ou composto com átomos de um gás liberado dentro do reator, ao qual denominamos de deposição metálica ou reativa respectivamente. Essas duas técnicas são apresentadas a seguir.

2.5.1 Deposição metálica

A deposição do filme metálico de Ti pode ser feita através de pulverização catódica (*sputtering*), em que átomos de Ti ejetados de um alvo sólido de titânio chegam ao substrato e formam um filme de Ti metálico, como ilustrado na Figura 18. Nesse processo de deposição o filme é mais denso e mais aderente ao substrato devido a maior mobilidade dos átomos na superfície do substrato que produzem menores defeitos cristalinos (KELLY; ARNELL, 2000).

Figura 18 - Deposição metálica pela técnica *triodo magnetron sputtering*.



Fonte: MISSNER, 2017.

Para a obtenção do filme de TiO_2 , a deposição metálica de Ti pode ser feita sobre o substrato e posteriormente a superfície é oxidada em forno através de tratamento de oxidação térmica, ou seja, não há gás reativo dentro do reator, apenas o gás inerte que normalmente é o argônio utilizado para remover átomos do alvo. Porém, o filme puramente metálico pode reagir e formar compostos se posto em outra atmosfera e fornecer calor como no caso do TiO_2 oxidado em forno.

Além da deposição metálica, o filme de TiO_2 também pode ser obtido por deposição reativa. Nesse caso o oxigênio reage com o titânio dentro da câmara de deposição.

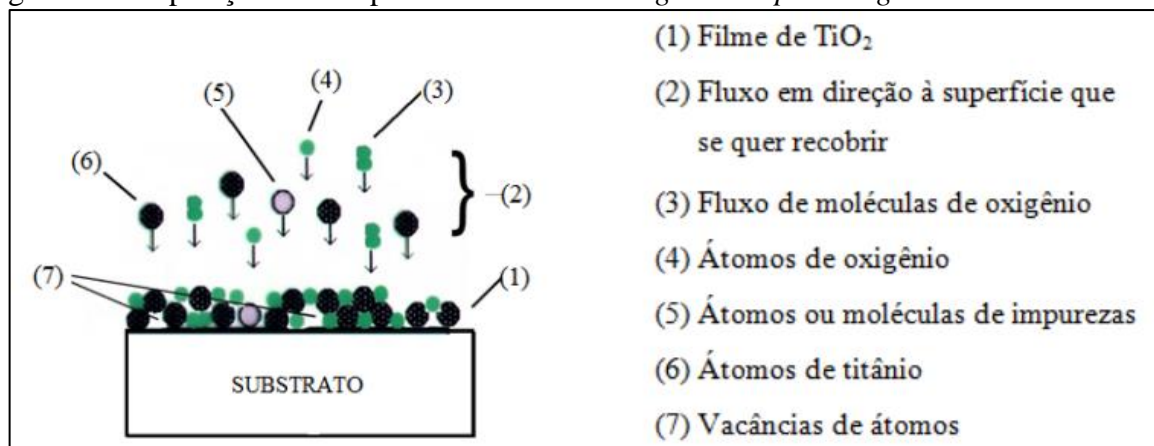
2.5.2 Deposição reativa

No caso da deposição reativa, o TiO_2 é formado através da reação dos átomos de titânio ejetados do alvo com o gás oxigênio liberado dentro da câmara de deposição. O esquema de deposição para essa técnica é apresentado na Figura 19.

Como exemplo, para a obtenção do filme de TiO_2 a partir de um alvo de titânio, o gás de trabalho utilizado é uma mistura de Ar e O_2 . Através de um controlador de fluxo de massa o gás reativo é introduzido dentro da câmara de trabalho. A quantidade de gás presente na câmara deve ser balanceada e suficiente para formar o composto TiO_2 no substrato. A quantidade de gás reativo deve ser controlado para ele se ligar apenas com os átomos que estão sendo ejetados do alvo, caso muito gás seja injetado, ele será suficiente para reagir com a superfície do alvo, formando uma camada superficial de TiyOx . Este fenômeno é conhecido como envenenamento do alvo e geralmente resulta em um decréscimo na razão de deposição e no rendimento do processo. Isso acontece devido à ligação química do composto TiyOx ser

mais forte do que a ligação química do Ti puro. Normalmente o processo de deposição é interrompido quando o alvo é contaminado (RECCO, 2008). As taxas de deposição de metais caem drasticamente quando os compostos se formam nos alvos. O condicionamento do alvo em Ar puro é necessário para restaurar a superfície de metal puro e as taxas de deposição desejadas (OHRING, 1991).

Figura 19 - Deposição reativa pela técnica *triode magnetron sputtering*.



Fonte: MISSNER, 2017.

Durante a deposição reativa, filmes finos de TiO_2 também podem apresentar diferentes fases em função da potência de *sputtering*. Menor potência favorece a formação da fase anatase enquanto maior potência favorece a formação da fase rutilo (ASTINCHAP, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos usados nesta pesquisa. Todo o trabalho experimental foi realizado nos laboratórios dos departamentos de Engenharia Mecânica e de Física (DEM e DEFIS) do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e laboratórios do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) do câmpus Jaraguá do Sul - Rau.

3.1 SUBSTRATO DE AÇO SAE 4140

O substrato selecionado para o estudo executado foi o aço SAE 4140. A sua composição está descrita na Tabela 2. Esse aço foi selecionado devido à sua grande aplicabilidade em componentes de construção mecânica.

Tabela 2 - Composição química do aço SAE 4140 (% peso).

Composição	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	V
Química	0,39	0,75	0,21	0,008	0,02	0,94	0,02	0,03	0,16	0,006

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A composição química foi obtida por espectroscopia de emissão óptica. As amostras foram confeccionadas a partir de uma barra de seção transversal circular de 7/8" de diâmetro (22,2 mm). O diâmetro externo depois de usinado ficou com 22 mm. Após a usinagem da barra, a mesma foi cortada em uma serra fita em discos de espessura aproximada de 7 mm. Após as amostras serem cortadas, as suas faces foram retificadas em uma retificadora plana tangencial com o intuito de diminuir a rugosidade e padronizar a espessura das amostras que ficaram com 6,5 mm.

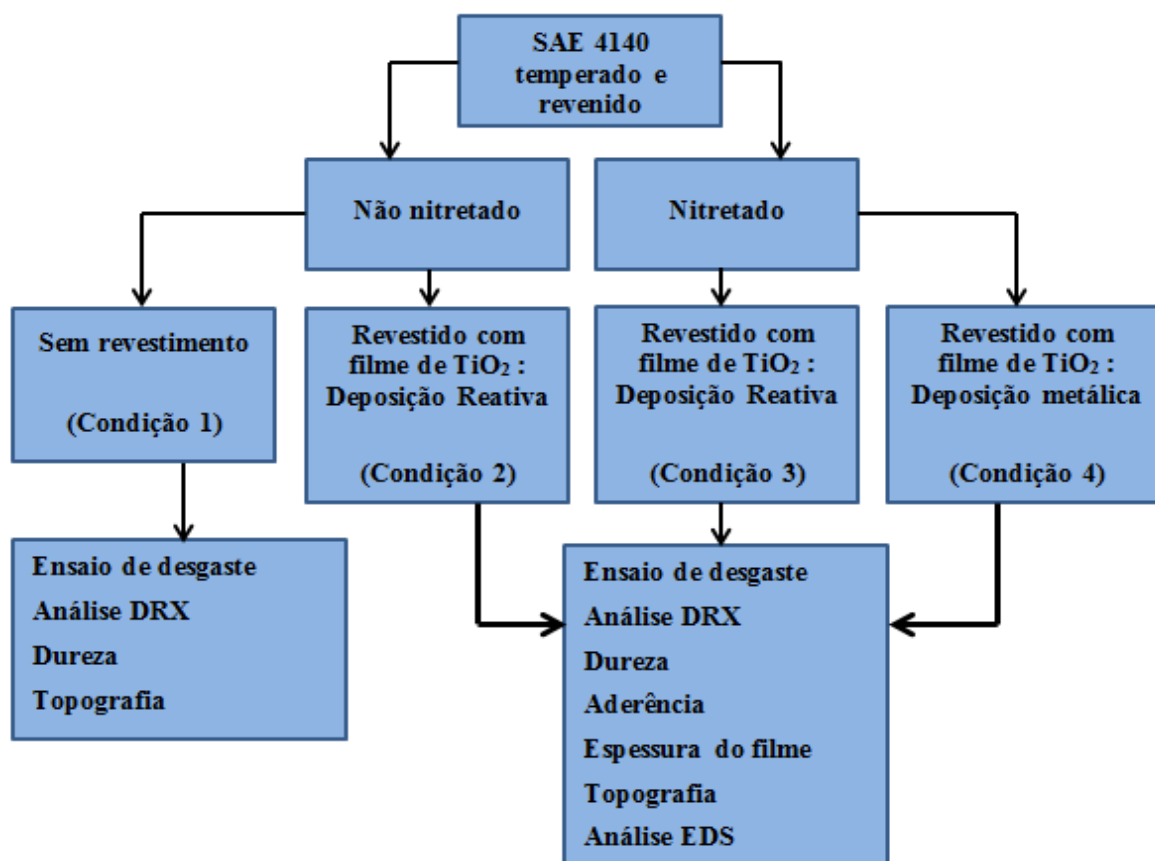
Após o processo de retificação das amostras, estas foram temperadas e revenidas. Após o tratamento térmico, foram lixadas para retirar possíveis incrustações que poderiam ter ficado do processo de retificação com lixas de granulometria de 320, 400, 600 e 1200 mesh e em seguida polidas com alumina (Al_2O_3) em suspensão de 1 μm para padronização das superfícies que ficaram com rugosidade Ra de $(0,056 \pm 0,005)$ μm , medida através de rugosímetro portátil.

Com as amostras polidas, estas foram divididas em quatro condições, ao total foram utilizadas vinte amostras, cinco para cada condição:

- **Condição 1:** Aço SAE 4140 sem revestimento (SR);
- **Condição 2:** Aço SAE 4140 com deposição reativa de filme de TiO_2 (TiO_2 -DR);
- **Condição 3:** Aço SAE 4140 nitretado com 5% de nitrogênio com posterior deposição reativa de filme de TiO_2 (Nit5 + TiO_2 -DR);
- **Condição 4:** Aço SAE 4140 nitretado com 5% de nitrogênio com posterior deposição metálica de filme de Ti e posterior tratamento de oxidação para obtenção de TiO_2 (Nit5 + Ti-DM + O);

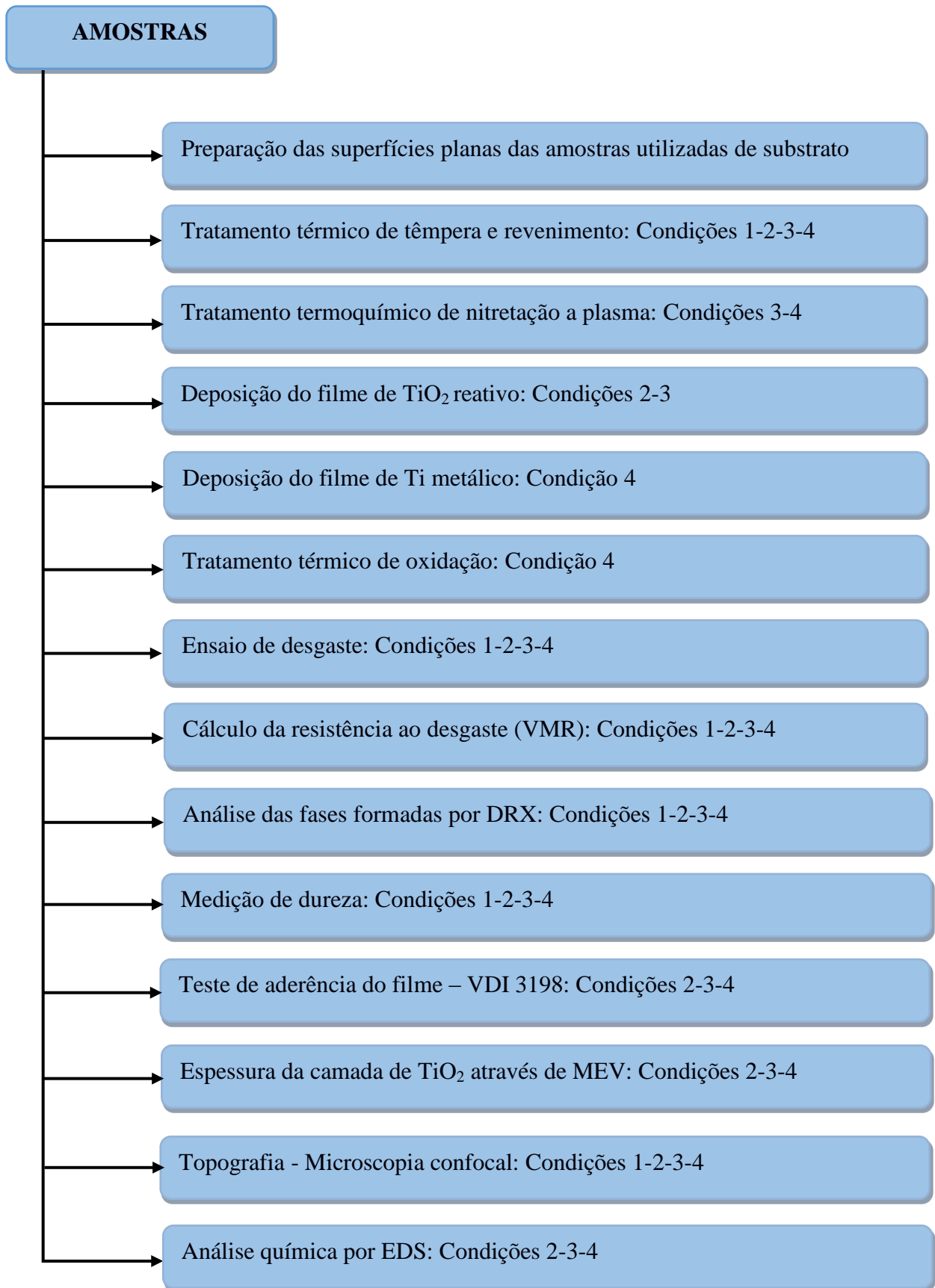
A Figura 20 apresenta um organograma com as condições e as atividades executadas para cada condição de trabalho estabelecida. Já a Figura 21 ilustra um fluxograma com a rota de atividades executadas em ordem cronológica.

Figura 20 - Organograma das condições experimentais estudadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

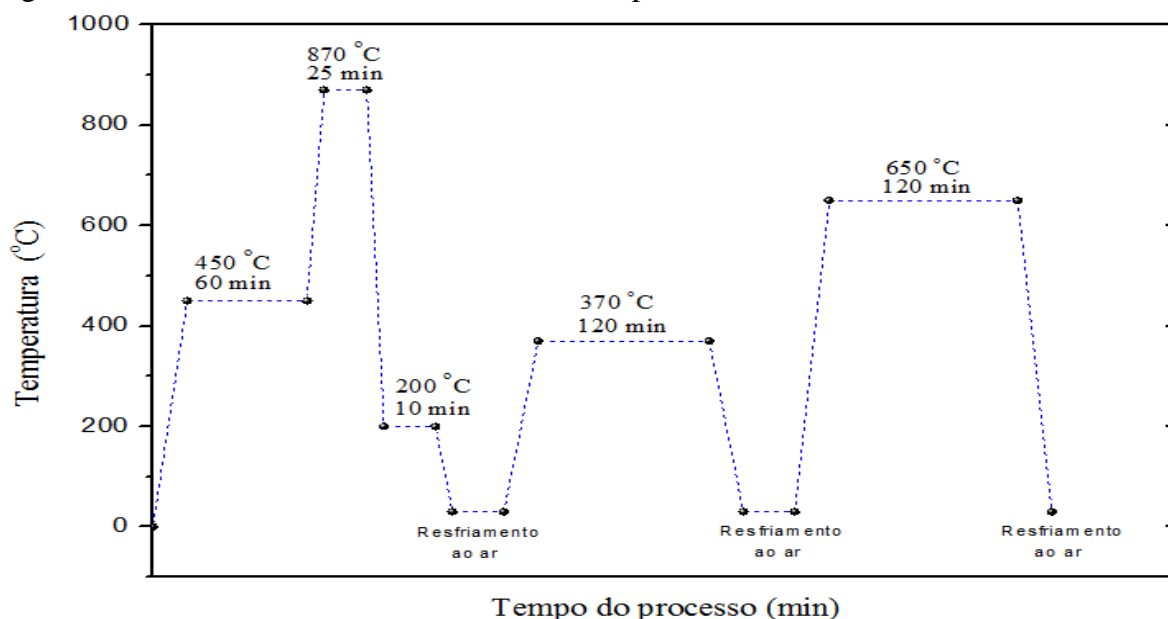
Figura 21 - Fluxograma das etapas de execução do trabalho em ordem cronológica.



3.2 TÊMPERA E REVENIMENTO

A melhor combinação entre resistência e tenacidade dos aços normalmente é atingida pela microestrutura martensita revenida. Porém, esta microestrutura não é obtida em materiais no estado bruto de fornecimento, sendo necessário submeter esses materiais ao tratamento térmico de têmpera e revenimento (ZUPPO, 2011). O ciclo de tratamento térmico executado nas amostras deste trabalho está apresentado na Figura 22, ocorreu da seguinte forma: pré-aquecimento até a temperatura de 450 °C durante 60 minutos, aquecimento até 870 °C por 25 minutos, resfriamento em banho de sal a 200 °C e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizado um duplo revenimento com aquecimento a 370 °C por 120 minutos, resfriado ao ar até a temperatura ambiente, reaquecido até 650 °C por 120 minutos e resfriado à temperatura ambiente. A intenção do duplo revenimento foi produzir melhores combinações de propriedades como tensão de escoamento, resistência ao impacto, estabilidade dimensional e tenacidade (CARDOSO, 2011).

Figura 22 - Gráfico do ciclo do tratamento de têmpera e revenimento.



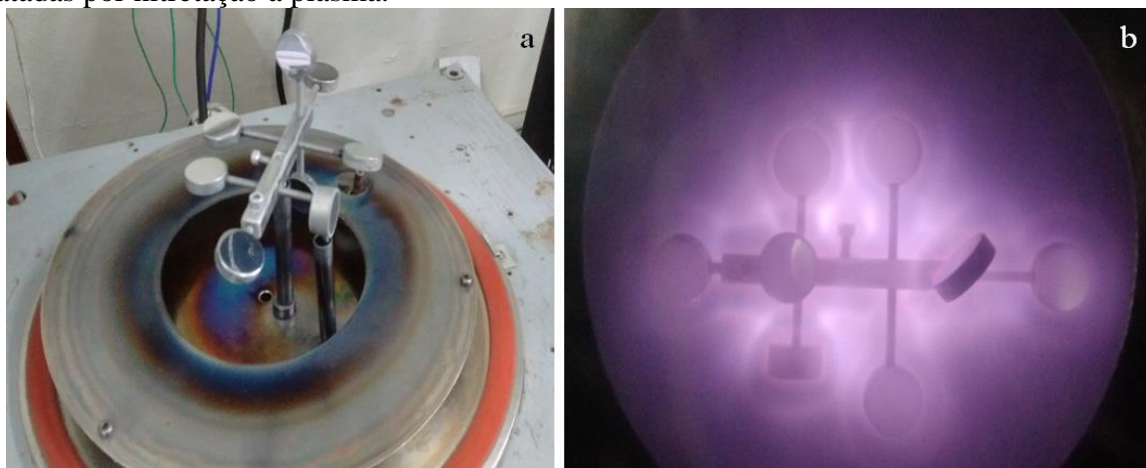
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Essa temperatura de revenimento (650 °C) foi escolhida para que a estrutura do material não sofresse alteração no tratamento de oxidação subsequente ao do filme de Ti, que foi realizado a 600 °C para a condição 4. Após o tratamento de têmpera e revenimento, as amostras das condições 3 e 4 foram submetidos ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma.

3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

Antes do tratamento de nitretação a plasma, as amostras foram limpas com detergente líquido e através de imersão em acetona P.A. por 15 minutos em cuba de ultrassom para remoção de sujeira. Também foi feita uma limpeza por *sputtering* (colisão de íons) dentro do reator com fluxo de gás argônio por 20 minutos e temperatura de 200 °C objetivando a remoção de óxidos da superfície que seria tratada. As amostras nitretadas foram posicionadas no suporte do reator de nitretação a plasma, como apresentado na Figura 23.

Figura 23 - (a) Amostras posicionadas no reator de nitretação a plasma, (b) amostras sendo tratadas por nitretação a plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A nitretação a plasma pode fornecer camadas de compostos, difusão ou de ambas em função dos parâmetros de deposição. Franco Jr., Tschiptschin e Pinedo (2009) afirmam que a camada de compostos entre um filme fino e a zona de difusão pode afetar de maneira negativa as propriedades tribológicas do material, no sentido de que a camada de compostos é dura e frágil e se for pouco espessa pode vir a quebrar e formar partículas de desgaste abrasivas. Entretanto, Franco Jr. (2003) explica que, controlando-se o percentual de nitrogênio e o tempo de nitretação é possível obter apenas a camada de difusão, sendo a amostra nitretada isenta da camada de compostos. Com base nessas informações, os parâmetros utilizados para nitretação a plasma estão apresentados na Tabela 3, os quais foram tomados com base em resultados observados em estudos anteriores (LEITE, 2012); (FRANCO Jr, 2003) e (SKONIESKI, 2008).

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no tratamento de nitretação a plasma.

Parâmetros	Valores adotados
Proporção dos gases	80% H ₂ - 15% Ar - 5% N ₂
Pressão do gás Ar para limpeza	2 Torr (266,6 Pa)
Limpeza por <i>sputtering</i>	Ar, 200 °C, 20 minutos
Temperatura e tempo de nitretação	300 °C, 2 horas
Resfriamento	Na câmara de vácuo até temperatura ambiente
Corrente	0,17 A
Potência	85 W
Tensão	500 V
Frequência	20 kHz

Fonte: elaborado pelo autor, 2019.

Optou-se pela temperatura de 300 °C, pois temperaturas maiores promovem a formação de redes de nitretos precipitados, promovendo dessa forma a fragilização da zona tratada. Já temperaturas mais baixas, como a utilizada, são benéficas para a tenacidade (SKONIESKI, 2008).

A quantidade de nitrogênio estabelecida na Tabela 3 foi escolhida justamente para a formação apenas da camada de difusão na superfície nitretada. Vale salientar também que a quantidade de nitrogênio afeta a rugosidade média. Para um aço-rápido com superfície polida, a rugosidade aumenta em 2 vezes após nitretação a plasma com atmosfera pobre em nitrogênio e 4 vezes quando esta atmosfera é rica em nitrogênio (ROCHA, 2000).

A opção pelo hidrogênio é pela sua importante função redutora, atuando como agente de limpeza superficial na remoção de óxidos superficiais, fazendo assim com que a adsorção de elementos químicos na superfície seja eficiente (RIE, 1999). A utilização de argônio no processo de nitretação produz uma maior transferência de energia cinética, devido sua maior massa atômica, conseqüentemente provocando uma temperatura final maior (RECCO, 2008) o que pode auxiliar na manutenção da temperatura pretendida durante a nitretação.

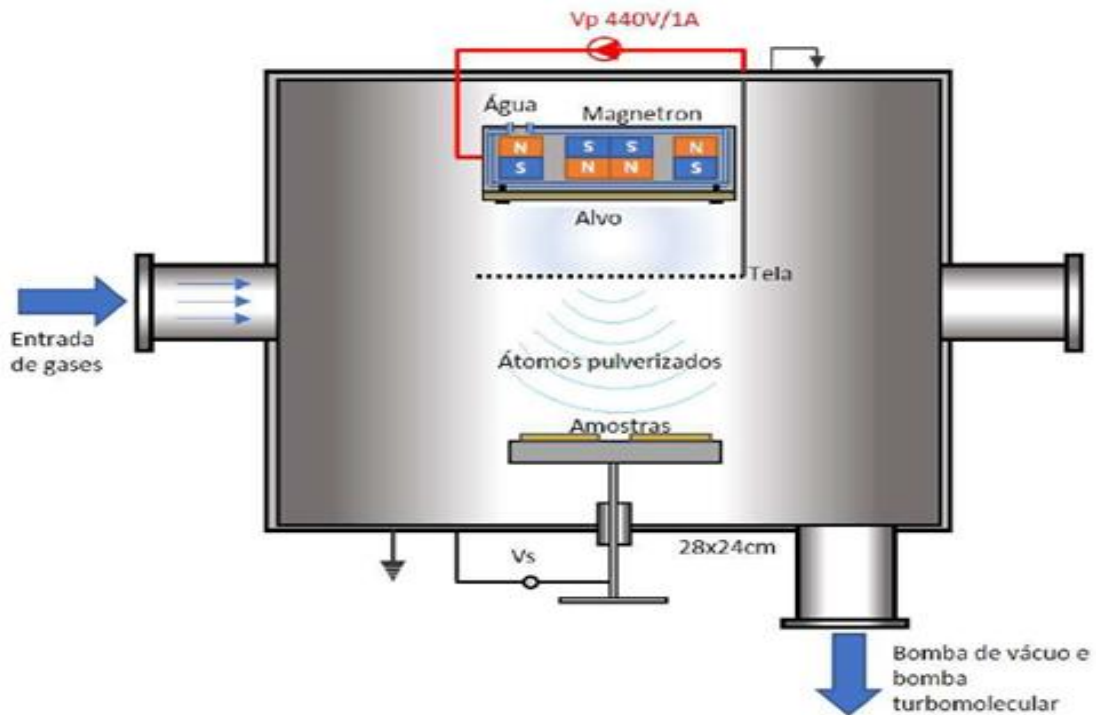
Como fonte de tensão, utilizou-se uma fonte pulsada. Segundo Grün e Günther (1991), as fontes pulsadas evitam arcos elétricos indesejáveis e o superaquecimento das peças que estão sendo tratadas. Após o tratamento de nitretação a plasma das condições 3 e 4, foram produzidos os filmes finos para as condições 2, 3 e 4.

3.4 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂

Para esta etapa as amostras seguiram para o interior da câmara de deposição de filmes finos, como ilustra a Figura 24. Para o processo de deposição do filme foram realizadas as

seguintes etapas: Vácuo da câmara de deposição com bomba mecânica, vácuo com bomba turbomolecular, aquecimento da amostra, limpeza por *sputtering*, descarga com plasma e abertura da válvula de oxigênio para o caso de deposição reativa.

Figura 24 - Representação esquemática da câmara de deposição de filmes finos por *triode magnetron sputtering*.



Fonte: MORAIS, 2018.

Para este trabalho utilizou-se tensão pulsada para o *magnetron* e para o porta amostras. Para a pulverização catódica por *magnetron sputtering*, já é bem conhecido que o processamento de frequência média (20 - 350 kHz) oferece muitas vantagens em relação ao processamento DC para a deposição reativa de filmes finos. Propriedades tribológicas estudadas foram superiores quando o processamento pulsado foi usado ao invés do processamento DC em termos da densidade do filme e rugosidade (KELLY, 2003).

Na deposição reativa, foi feita a deposição direta do composto de TiO_2 durante a deposição do filme no substrato usando uma atmosfera oxidante. Conforme Kelly e Arnel (2000), o filme se forma pela reação química de átomos de titânio com átomos de oxigênio provenientes da fase vapor que se depositam no substrato.

Os parâmetros utilizados foram baseados em trabalhos prévios em que obteve-se melhor estabilidade do plasma e maior aderência do tratamento, encontrado em MISSNER (2017) e STRYHALSKI (2015), conforme mostra a Tabela 4.

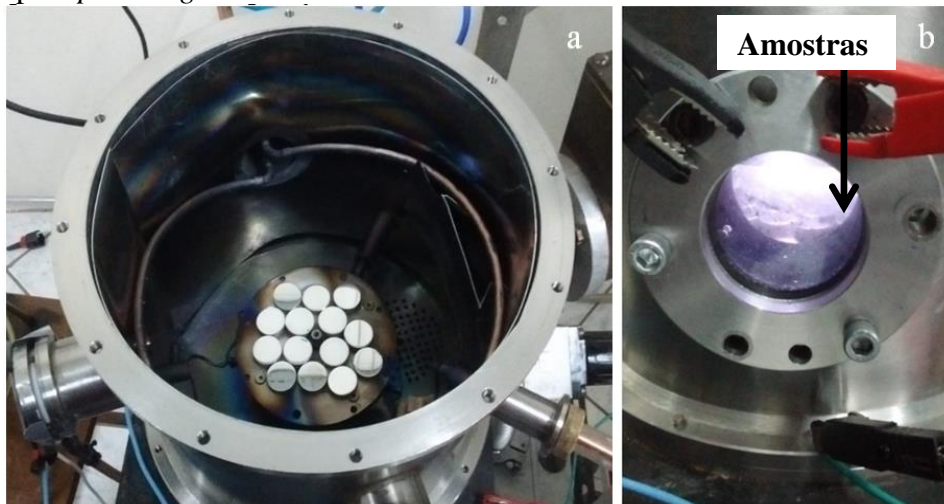
Tabela 4 - Parâmetros de deposição metálica e reativa.

Parâmetros de deposição		Condição de deposição	
		Metálica	Reativa
Fluxo de Argônio (sccm)		2,7	4,5
Fluxo de O ₂ (sccm)		-	20
Tempo de deposição (min)		20	60
Temperatura do substrato (°C)		300	150
Polarização do catodo (alvo de Ti)	Potência (W)	470	300
	Frequência (kHz)	20	350
	Tempo ligado (µs)	47,5	2,3
	Tempo desligado (µs)	2,5	0,5
	<i>Duty cycle</i> (tligado/tperíodo) (%)	95	82,5
Polarização do substrato	Tensão (V)	-50	-100
	Frequência (kHz)	250	200
	Tempo ligado (µs)	2,5	4,5
	Tempo desligado (µs)	1,5	0,5
	<i>Duty cycle</i> (tligado/tperíodo) (%)	62,5	90

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 25 apresenta as amostras dispostas dentro do reator de deposição de filmes finos. Foi possível alocar todas as amostras para as condições 2 (TiO₂-DR) e 3 (Nit5 + TiO₂-DR), ou seja, para essas duas condições a deposição do filme ocorreu na mesma batelada.

Figura 25 - (a) Amostras dispostas dentro do reator de filmes finos, (b) amostras sendo recobertas por *sputtering* de forma reativa.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

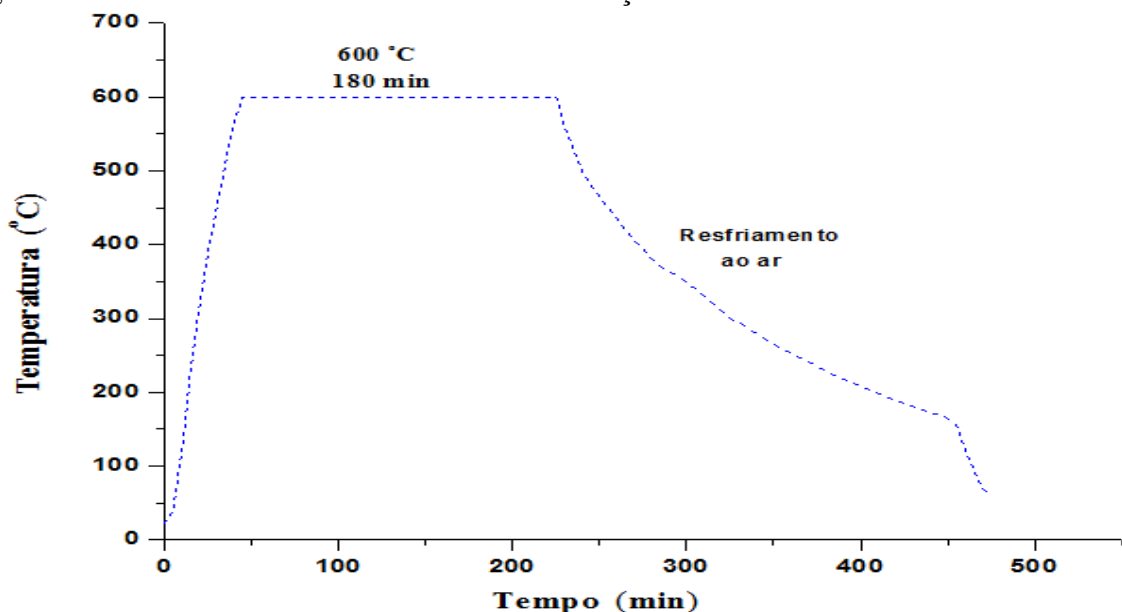
Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O), o filme de Ti é depositado separadamente das condições 2 (TiO₂-DR) e 3 (Nit5 + TiO₂-DR) devido não utilizar oxigênio na câmara de deposição, sendo posteriormente oxidado em forno, este procedimento é explicado no item a seguir.

3.5 OXIDAÇÃO DO FILME DE Ti

Após o substrato de aço SAE 4140 receber o filme de Ti metálico depositado através de pulverização catódica de um alvo de titânio, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera ambiente para oxidar o recobrimento de Ti, obtendo TiO₂.

O tratamento térmico de oxidação foi realizado em atmosfera ambiente, controlando a temperatura durante o processo. O tratamento foi realizado para as amostras com deposição metálica recobertas com filmes de Ti, na temperatura de 600 °C, por três horas e resfriadas lentamente dentro do forno mufla Cienlab CE-800/s-6 por quatro horas. Estes parâmetros foram baseados em estudos de Missner (2017), onde a camada de Ti metálica foi oxidada sobre substrato de vidro. O gráfico da Figura 26 apresenta o ciclo de tratamento térmico realizado para a oxidação do filme de Ti da condição 4.

Figura 26 - Gráfico do ciclo de tratamento de oxidação térmica.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Até a presente etapa do trabalho, foram concluídos todos os tratamentos térmico, termoquímico, deposição de filme de TiO₂ e de oxidação térmica, sendo que o próximo passo foi efetuar os ensaios de resistência ao desgaste, apresentado no item a seguir.

3.6 ENSAIO DE DESGASTE

Para a avaliação do comportamento tribológico do aço SAE 4140, nas diferentes condições com revestimento, foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento do tipo pino-sobre-disco. Os ensaios foram realizados a seco com base na norma ASTM G99-17. Para cada condição experimental, foram executados 5 ensaios de desgaste utilizando os parâmetros mostrados na Tabela 5. Para obter as pistas de desgaste foram utilizados como contra corpo uma esfera de alumina e uma esfera de aço SAE 52100, ambas com 6 mm de diâmetro, porém, tendo em vista que o par aço-filme de TiO_2 é um sistema tribológico mais comum do que o par cerâmica-filme. O parâmetro de carga foi utilizado de acordo com a literatura (LEITE, 2012).

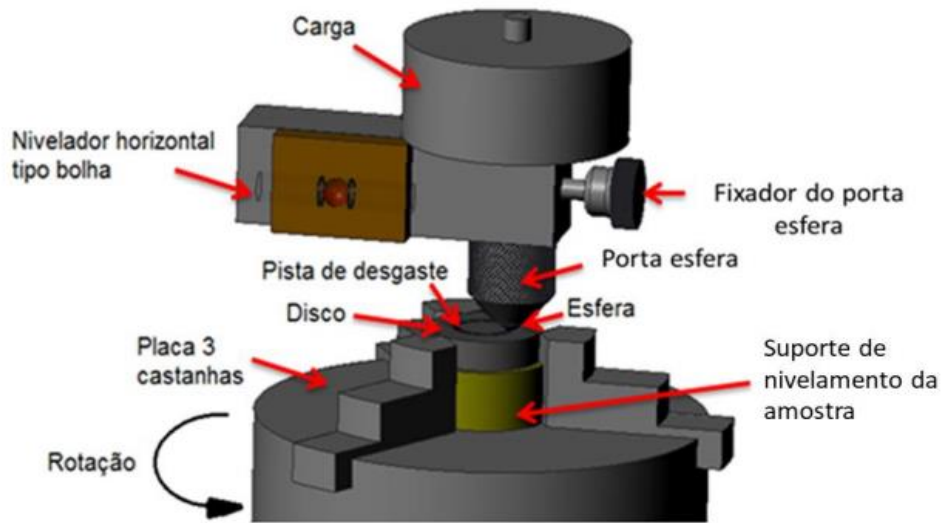
Tabela 5 - Parâmetros e condições para o ensaio de deslizamento do tipo pino-sobre-disco.

Carga	5 N
Velocidade	0,1 m/s
Distância percorrida	500 m
Raio da pista (alumina)	6 mm
Raio da pista (aço)	8 mm
Temperatura ambiente	25 °C
Umidade relativa	60 %
Contra corpo	Esfera de alumina Ø 6 mm
Contra corpo	Esfera de aço Ø 6 mm

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O coeficiente de atrito dinâmico (μ_d) foi monitorado através de gráficos pela obtenção da força de atrito medida por uma célula de carga disposta no tribômetro, de modo que fosse possível medir a força tangencial resistente ao movimento. Sabendo que o coeficiente de atrito dinâmico é a razão entre a força de atrito e a força normal perpendicular aplicada, foi possível gerar gráficos com os valores obtidos durante o ensaio. Para o ensaio de desgaste por deslizamento, foi utilizado o tribômetro do tipo pino-sobre-disco mostrado esquematicamente na Figura 27.

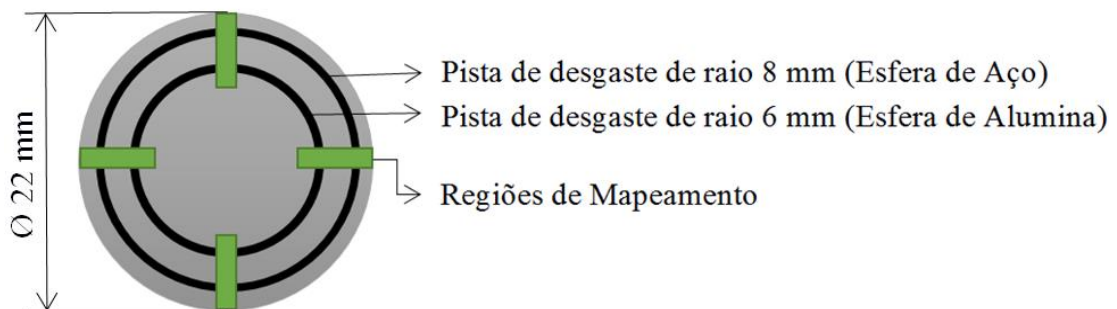
Figura 27 - Esquema ilustrativo do ensaio de deslizamento do tipo pino-sobre-disco.



Fonte: ZAPPELINO, 2017.

Obtido as pistas de desgaste, foi feito o mapeamento destas através de microscopia confocal. Para isso, a pista foi dividida em quatro regiões apresentadas na Figura 28, para obter uma média da área do perfil das pistas. Todas as pistas foram mapeadas, levando em conta que havia duas pistas em cada amostra (6 e 8 mm), foram mapeadas 40 pistas, totalizando 160 regiões de mapeamento.

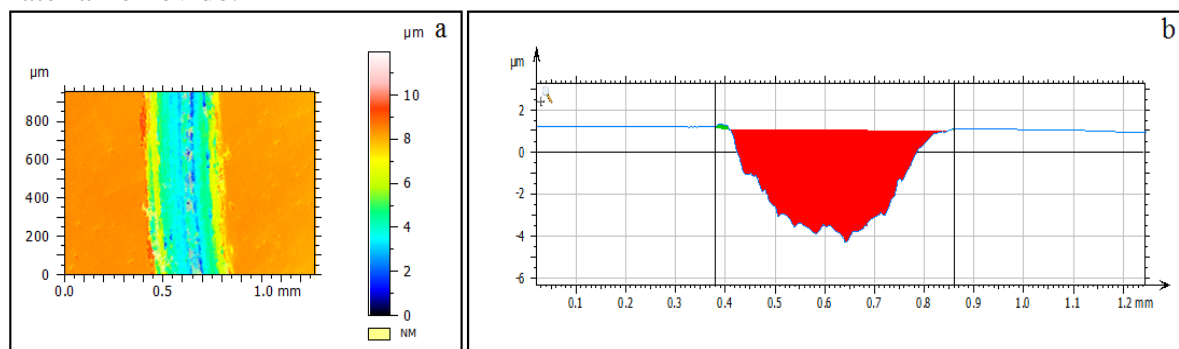
Figura 28 - Ilustração dos pontos de mapeamento das pistas de desgaste.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para o cálculo do volume de material removido (VMR), foi utilizada uma rotina computacional para obter a média da área do perfil da pista, como apresentado na Figura 29, através dos resultados obtidos do microscópio confocal. O valor da área obtida foi multiplicado pelo comprimento da pista de desgaste ($2\pi R$). Portanto, a etapa seguinte foi carregar os resultados obtidos por microscopia confocal na rotina computacional, a camada topográfica extraída é convertida em uma série de perfis, desses perfis, um perfil médio é calculado pelo método dos mínimos quadrados.

Figura 29 - (a) Micrografia da pista de desgaste obtida por microscopia confocal e (b) área do perfil da pista de desgaste obtido em rotina computacional para o cálculo de volume de material removido.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O capítulo seguinte trata das caracterizações das amostras: identificação das fases formadas, medição da dureza e perfil de dureza, teste de adesão, determinação da espessura do filme e topografia.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras com e sem filme de TiO_2 foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), a dureza do filme foi medida através de microdurômetro e por indentação instrumentada, a adesão do filme ao substrato foi classificada por meio de indentação Rockwell C, a espessura da camada de filme foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por fim analisada a topografia das amostras por meio de microscopia confocal e rotina computacional.

3.7.1 Verificação das fases formadas (DRX)

As fases cristalinas formadas no filme de TiO_2 e nas amostras nitretadas foram verificadas por difração de raios X (DRX) através do difratômetro de raios X, modelo 6000 de fabricação da Shimadzu.

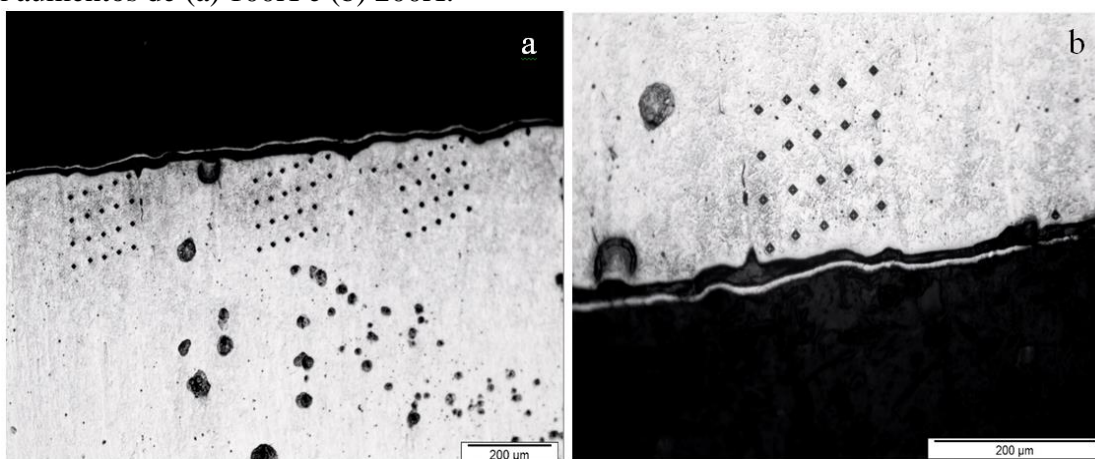
Para essa verificação utilizou-se a radiação do tipo cobre $K\alpha$, com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. A energia utilizada foi de 40 kV, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e corrente de 30 mA. Ângulo de varredura de $20\text{-}120^\circ$ para amostras sem revestimento, e de $20\text{-}42^\circ$ para amostras com revestimento. A identificação das fases através dos picos de difração foram realizadas com base nas informações disponíveis no banco de dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.7.2 Medição da dureza e perfil de dureza

A microdureza do substrato temperado e revenido foi medida por microdureza Vickers com carga de 500 g. A microdureza das amostras com o filme de TiO_2 também foi obtida por microdureza Vickers com carga de 10 g. A distância entre cada impressão foi de 2,5 vezes o comprimento médio das duas diagonais, esta metodologia foi empregada de forma a seguir a norma ASTM-E384, isso utilizando um microdurômetro Shimadzu HVM. Já a nanodureza é medida por indentação instrumentada acoplado ao microscópio de força atômica Nanosurf modelo Nanite-B, módulo para indentação. A ponta do indentador utilizada para o ensaio de indentação instrumentada foi a de diamante tipo Berkovick com raio de 100 nm. Foram executadas dezesseis indentações para cada condição proposta. De acordo com Pharr e Oliver (1992), para não haver efeito do substrato na medição, a profundidade de indentação máxima é limitada a menos de 10% da espessura do filme.

O perfil de dureza foi executado através de microdurômetro com indentações feitas em distância de 10 em 10 μm com carga de 25 g em uma amostra nitretada cortada transversalmente e embutida em baquelite. A Figura 30 apresenta o método de obtenção do perfil de dureza medido no aço SAE 4140 com tratamento de nitretação a plasma. A média foi realizada tomando como base três medidas referente a mesma distância da superfície.

Figura 30 - Método de obtenção do perfil de dureza medido de 10 em 10 μm e carga de 25 g com aumentos de (a) 100X e (b) 200X.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

3.7.3 Teste de adesão do filme ao substrato

Utilizando um durômetro Rockwell C foram realizadas três indentações com uma carga de 1471 N nas três condições experimentais com filme, conforme prescrito na norma

VDI 3198 (KAYALI; YALÇIN; TAKTAK, 2011). As bordas das indentações foram analisadas por meio de microscopia óptica, sendo possível avaliar e comparar a adesão entre as três condições experimentais que possuem o filme de TiO_2 .

3.7.4 Determinação da espessura da camada de TiO_2

A seção transversal de uma amostra de cada condição foi avaliada e a espessura do filme foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio *field emission gun* (FEG), modelo JSM-6701F-JEOL. Para auxiliar na identificação do filme depositado, a Figura 31 apresenta os processos de deposição por eletrólise utilizados para revestir as amostras com cobre e níquel que foram cortadas transversalmente.

Figura 31 - Esquema de eletrodeposição de cobre e níquel: (a) solução com sulfato de cobre e (b) solução com sulfato de níquel.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 31 (a) representa a deposição de cobre em solução de sulfato de cobre e a Figura 31 (b) representa a deposição de níquel em solução de sulfato de níquel. Ambos os processos de deposição foram feitos em temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, tensão da fonte de 9 V e tempo de 15 minutos.

3.7.5 Topografia

A análise da topografia da superfície foi obtida através de um microscópio confocal Leica DCM3D e rotina computacional, carregando o arquivo gerado pelo microscópio

confocal na rotina computacional é possível obter valores de rugosidade. Após os tratamentos e a deposição do filme, as amostras foram avaliadas para medidas de parâmetros de rugosidade Ra, Rq, Ssk e Sku, considerando estes parâmetros os principais a serem avaliados.

O desvio médio do perfil é avaliado pelo parâmetro Ra, e a rugosidade média quadrática, Rq. Se comparado ao Ra, o Rq é mais sensível a desvios da linha média, entretanto não fornece uma descrição detalhada da superfície. Tanto o Ra quanto o Rq não fornecem informações quanto à forma do perfil, sendo necessária a análise de outros parâmetros de rugosidade que melhor descrevem a superfície, como o Ssk e o Sku (SEDLAČEK; PODGORNIK; VIŽINTIN, 2009).

O Ssk (skewness) é denominado como fator de assimetria, no qual avalia a simetria do perfil em relação à linha média. Esse parâmetro é sensível a vales profundos e a elevados picos. Já o parâmetro Sku (kurtosis) é definido como o fator de achatamento e avalia a convexidade da superfície (SEDLAČEK; PODGORNIK; VIŽINTIN, 2009).

3.7.6 Análise química (EDS)

Para analisar a composição química das pistas de desgaste com o intuito de verificar se houve rompimento dos filmes depositados, as três condições com filme ensaiadas com esfera de alumina foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento por emissão de campo (FEG) por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As calotas de desgaste tanto da esfera de aço quanto de alumina também são avaliadas a fim de verificar se vestígios de filme ficaram aderidos na esfera.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões das caracterizações dos filmes de TiO_2 depositados sobre o aço SAE 4140 e caracterizações do próprio aço. Entre eles estão a análise da microestrutura do substrato, tratamento de nitretação a plasma e deposição dos filmes de TiO_2 com respectivas caracterizações como: difração de raios X, medição das espessuras dos filmes obtidos, medidas de dureza, testes de adesão e avaliação da topografia. Estas caracterizações, juntamente com os ensaios de desgaste do tipo pino-sobre-disco, com avaliação do coeficiente de atrito, volume de material removido e mecanismos de desgaste, permitiram avaliar o comportamento tribológico destes materiais.

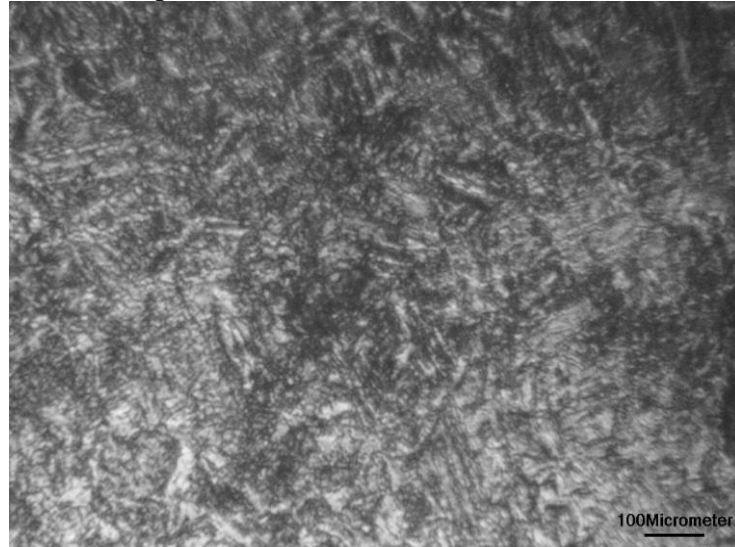
4.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO SUBSTRATO

As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica para a determinação da microestrutura do substrato. A Figura 32 apresenta a microestrutura denominada martensita revenida, que é a microestrutura esperada para o tratamento térmico executado levando em conta que o revenimento foi feito em $650\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura de revenimento foi escolhida para que a estrutura do material não sofresse alteração no tratamento de oxidação térmica subsequente à deposição do filme de Ti, a qual foi realizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ na condição 4.

A temperatura e o tempo do revenido influenciaram na microestrutura do substrato. Quanto maiores esses parâmetros, menor é a dureza do aço. O aquecimento da martensita permite que o reticulado tetragonal instável, se transforme em reticulado cúbico centrado estável da ferrita, produzindo novos arranjos cristalinos que aliviam as tensões e induzem à precipitação de carbonetos. Nos revenimentos entre 600 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre recristalização e crescimento de grão, a cementita precipitada apresenta a forma esferoidal e a ferrita apresenta forma equiaxial e caracteriza-se por ser tenaz e de baixa dureza (CHIAVERINI, 1988).

Rios, Amaral e Souza (2016) estudaram o tratamento de têmpera e revenimento do aço SAE 4140 com temperatura de revenimento de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Obtiveram padrões de difração de raios X com picos difratados correspondente à fase ferrita. Em temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, o amolecimento do aço temperado ocorre devido à formação de fases mais estáveis e mais grossas, inclusive podendo ocorrer uma esferoidização da fase cementita e engrossamento da ferrita conferindo ao aço características de usinabilidade com durezas em torno de 302 HV, próximo ao encontrado neste estudo, em torno de 278 HV (Tabela 7) devido a maior temperatura de revenimento de $650\text{ }^\circ\text{C}$ que diminui mais ainda a dureza do material.

Figura 32 - Micrografia do aço SAE 4140 temperado e revenido, obtida por microscopia óptica, atacada com nital 3%, por 10 s e aumento de 1000X.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Percebe-se também uma tendência de engrossamento das fases escuras que corresponde à fase cementita (Fe_3C), enquanto a fase de tonalidade clara corresponde à fase ferrita. Essas mudanças estruturais também são observadas no trabalho de Rios, Amaral e Souza (2016), que dizem que na faixa de 400 a 600 °C ocorre a decomposição da fase austenita retida em ferrita e cementita, fase esta não detectada nesta pesquisa (austenita), pois a temperatura de revenimento ocorreu a 650 °C, ou seja, acima da faixa mencionada.

4.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

Este item apresenta os resultados obtidos no tratamento de nitretação a plasma, entre eles estão resultados como: espessura da seção transversal da amostra nitretada, valores do perfil de dureza e o difratograma de raios X.

A Figura 33 apresenta a imagem da camada nitretada. A barra em azul representa a profundidade da nitretação com base no perfil de microdureza da Figura 34.

Figura 33 - Micrografia com indicação da profundidade da camada nitretada, obtida por MEV, da amostra de aço SAE 4140.



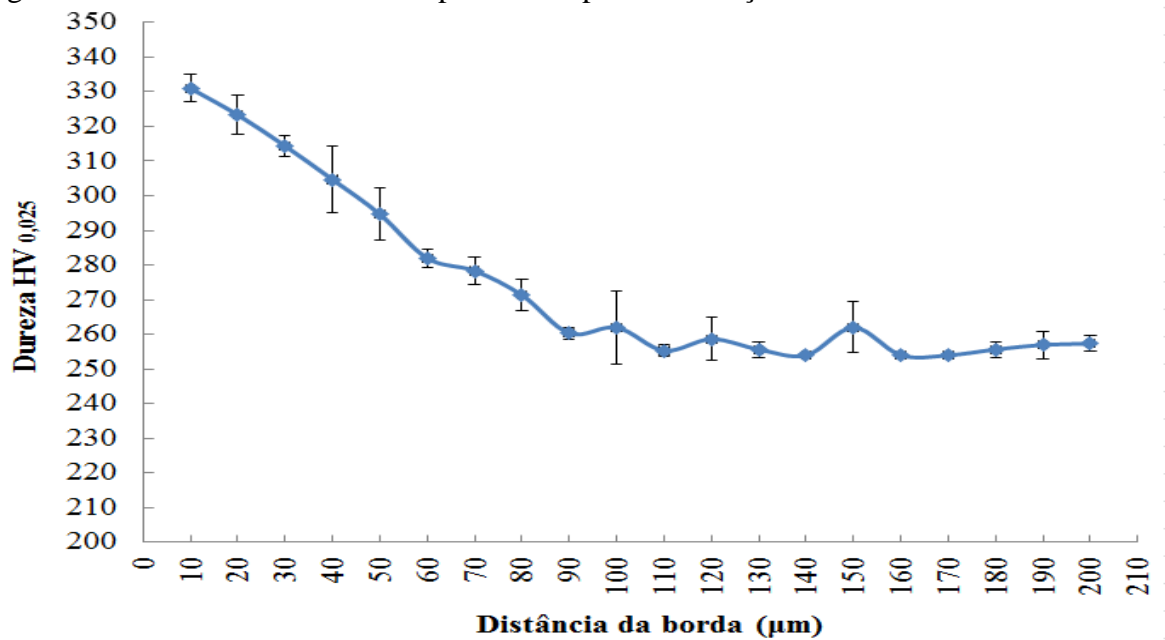
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O filme de cobre não aderido visto na Figura 33, é referente ao processo de deposição por eletrólise, onde o intuito do filme foi produzir uma interface que deixasse mais evidente a transição entre a baquelite e o aço SAE 4140. Porém, não houve adesão do filme de cobre ao substrato do aço SAE 4140 nitretado, ficando baquelite entre o substrato e o filme de cobre, caso que também ocorreu com a deposição de níquel. Isso pode ser explicado pelas diferenças nas estruturas cristalinas, o aço SAE 4140 com microestrutura martensita revenida (fase ferrita + cementita) com arranjo CCC para fase alfa e ortorrômbica para cementita, enquanto o cobre e o níquel com arranjo CFC. De acordo com Callister (2012), para que a solubilidade entre dois metais seja apreciável, a estrutura cristalina de ambos deve ser a mesma, assim como ter raios atômicos que não difiram de $\pm 15\%$, tenham eletronegatividade similares e também mesma valência.

A Figura 34 apresenta o perfil de microdureza obtido através das indentações apresentadas na Figura 30, isso para verificar como a difusão de nitrogênio influencia na dureza das amostras em função da profundidade de tratamento atingido.

É possível observar a partir da Figura 34 que o tratamento termoquímico de nitretação a plasma alcançou uma profundidade de 100 μm . Devido aos parâmetros utilizados na nitretação e tendo em vista que não se queria obter camada de compostos, e sim camada de difusão, a dureza atingiu o valor máximo de $(349,2 \pm 7,3) \text{HV}_{0,5}$ (Tabela 7), isto no topo da superfície. Tomando como referência a dureza obtida, o difratograma de raios X que indica que não houve camada de compostos e que o substrato é um aço de baixa liga, entende-se que o nitrogênio difundido apresenta-se principalmente por solução sólida.

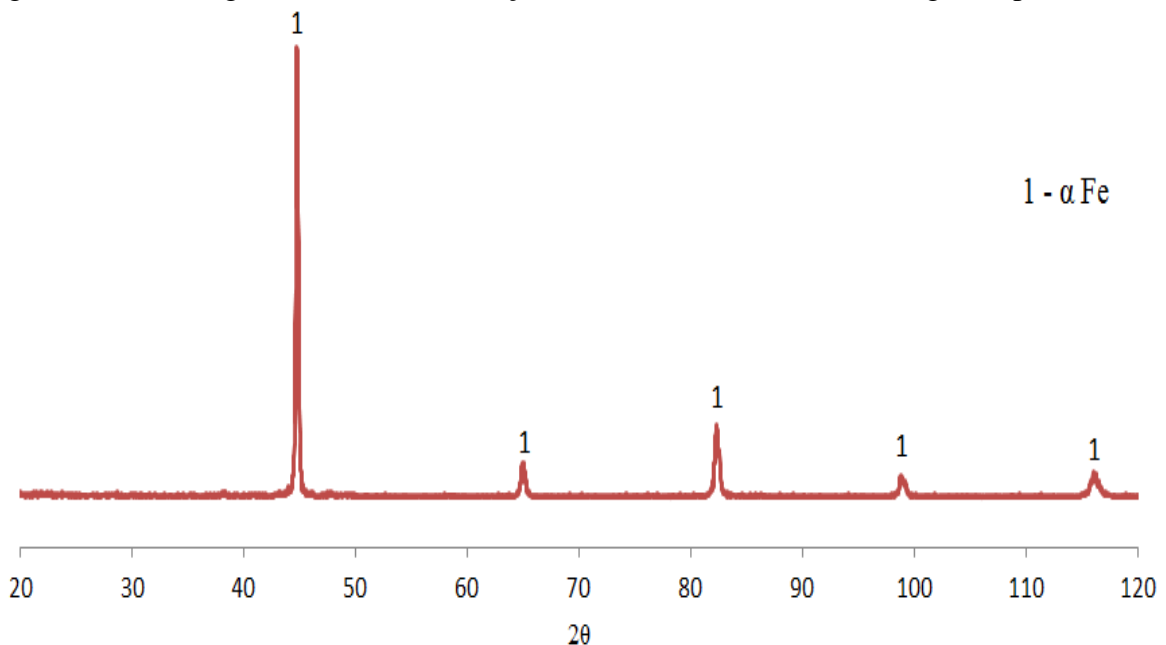
Figura 34 - Perfil de microdureza a partir da superfície do aço SAE 4140 nitretado.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 35 apresenta os picos referente a fase cristalina encontrada após o tratamento de nitretação a plasma.

Figura 35 - Difratoograma de raios X do aço SAE 4140, nitretado 5% nitrogênio, por 2 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O difratograma da Figura 35 apresenta apenas os picos da fase ferro α . Estes estão de acordo com os encontrados por (RIOS; AMARAL; SOUZA, 2016) e (SILVA, 2012), o que justifica que não ocorreu formação de camada de compostos.

A seguir são apresentados em ordem cronológica, alguns trabalhos em que o aço SAE 4140 recebeu tratamento termoquímico de nitretação a plasma, isso para comparação com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Panoni e Pinedo (2006) fizeram nitretação a plasma em aço 4140 temperado e revenido e obtiveram dureza de 35 HRC. O tratamento foi realizado nas temperaturas de 500 e 550 °C. Para 5% N₂ a camada nitretada é predominante de zona de difusão.

Zambon et al. (2010) fizeram nitretação a plasma em aço 4140 temperado e revenido durante 5 horas em temperaturas de 400, 450 e 500 °C com mistura de gases de 20% nitrogênio e 80% hidrogênio. Obtiveram camadas com aumento da espessura em relação ao aumento de temperatura, presença de nitretos γ' (Fe₄N) e nitretos de elementos de liga (CrN).

Li et al. (2010) fizeram nitretação a plasma sobre o aço 4140 em temperaturas de 380, 430, 470 e 500 °C por 8 horas. Em todas as temperaturas obtiveram camada de compostos, de tal forma que a espessura da camada aumentou com o aumento da temperatura.

Skonieski et al. (2013) nitretaram o aço SAE 4140 temperado e revenido. Utilizaram nitrogênio e argônio a 500 °C com 5% nitrogênio por 2 horas e 6 horas. Para 2 horas obtiveram camadas de Fe- α e γ' (Fe₄N) com camada de compostos menor que 1 μ m e camada total (compostos + difusão) de 150 μ m. Para o tempo de 6 horas, obtiveram camada de fase γ' (Fe₄N) com espessura de 2,5 μ m e camada total (compostos + difusão) de 300 μ m.

Kovaci et al. (2017) nitretaram a plasma o aço 4140 com mistura gasosa de 50% H₂ e 50% N₂ nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C e tempo de 1 e 4 horas. Perceberam que aumentando o tempo e a temperatura do tratamento, faz com que também aumente a espessura da camada nitretada. Para todas as condições obtiveram camada de compostos.

Comparando os parâmetros utilizados nesta pesquisa com os parâmetros utilizados em outros estudos, é perceptível que a camada de difusão obtida ocorre com menor temperatura, tempo e menor concentração de nitrogênio.

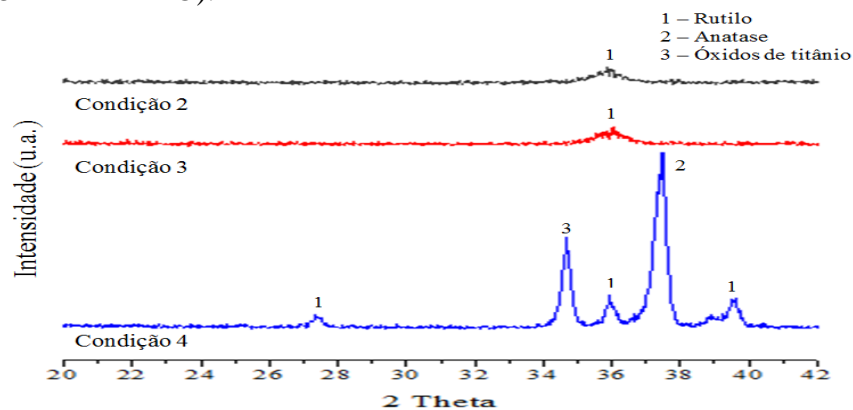
4.3 DEPOSIÇÃO DO FILME DE TiO₂

Este item discute os resultados das caracterizações dos filmes de TiO₂, contempla os resultados obtidos nas análises de difração de raios X dos filmes das condições 2 (TiO₂-DR), 3 (Nit5 + TiO₂-DR) e 4 (Nit5 + Ti-DM + O), apresenta a espessura dos filmes obtidos, a microdureza de cada condição, a nanodureza por indentação instrumentada, os testes de adesão e também os valores dos parâmetros de rugosidade.

4.3.1 Verificação das fases formadas (DRX) nos filmes de TiO_2

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios X. Os picos das condições 2 e 3 ficaram idênticos, ressaltando que a fase formada foi a fase rutilo representado pelo pico 1. Na condição 4, o pico 2 é referente ao TiO_2 com fase anatase e o pico 3 se trata de sub-óxido de titânio, porém coincide com várias estequiometrias como: TiO , Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O , Ti_2O_3 e Ti_3O_5 , dificultando sua identificação exata.

Figura 36 - Espectro de difração de raios X do TiO_2 . Condições 2 (TiO_2 -DR), 3 (Nit5 + TiO_2 -DR), e 4 (Nit5 + Ti-DM + O).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A formação da fase rutilo nas condições 2 e 3 (deposição reativa), pode ser atribuída à maior tensão de polarização do substrato (-100 V). Quando maior energia é fornecida à deposição de TiO_2 a fase rutilo pode ser formada preferencialmente. Devido à relativa alta tensão, pode ter havido *resputtering* do filme em crescimento, que acelera íons contra o substrato com relativa alta energia e o filme fica menos espesso. Feltrin et al. (2013) afirmam que a transformação de fase anatase em rutilo ocorre em uma faixa de temperatura variável, dependente também de parâmetros relacionados com a natureza do material.

As diferentes estequiometrias em óxidos é um fenômeno comum dependendo da temperatura e do tempo de tratamento, óxidos com vários teores de oxigênio podem ser produzidos cuja estequiometria exata não é facilmente obtida. O diagrama de fases do titânio-oxigênio possui muitas fases estáveis, conseqüentemente o TiO_2 pode ser obtido facilmente. As diferentes estruturas possuem cores resultantes diferentes, pronunciada nos cristais de TiO_2 , inicialmente transparente à luz (KING; WOODRUFF, 2001). Já para Skowronski (2016), as diferentes cores são associadas à variação de espessura dos filmes. As diferentes cores podem ser vistas na Figura 37.

Figura 37 - Camada de TiO₂ por deposição reativa sobre o aço SAE 4140.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Mesmo tendo ocorrido a fase rutilo para as condições com deposição reativa, como apresentado nos resultados de DRX da Figura 36, outros sub-óxidos não identificados podem ter ocorrido, ou mesmo uma variação de espessura no filme, os quais apresentam as cores observadas. Também é possível que uma parte do filme tenha ficado com estrutura amorfa devido a menor temperatura do substrato na deposição reativa, isso com base na dureza encontrada na Tabela 9. Segundo Feil (2006) a dureza do TiO₂ amorfo está entre 7,4 e 7,8 GPa, bem abaixo da dureza da fase rutilo (17 GPa), sendo assim a dureza do filme pode ser uma combinação entre a fase amorfa e a fase cristalina.

4.3.2 Determinação da espessura da camada de TiO₂

A Tabela 6 apresenta os valores de espessura medidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), da camada de filme de dióxido de titânio depositado para cada condição com filme.

Tabela 6 - Medida das espessuras das camadas do filme de TiO₂.

Condição	Espessura medida (μm)				Espessura média (μm)
2 - TiO₂-DR	0,535	0,741	0,722	0,525	0,633 ± 0,098
3 - Nit5 + TiO₂-DR	0,319	0,253	0,376	0,310	0,315 ± 0,033
4 - Nit5 + Ti-DM + O	1,782	1,823	1,848	1,835	1,822 ± 0,020

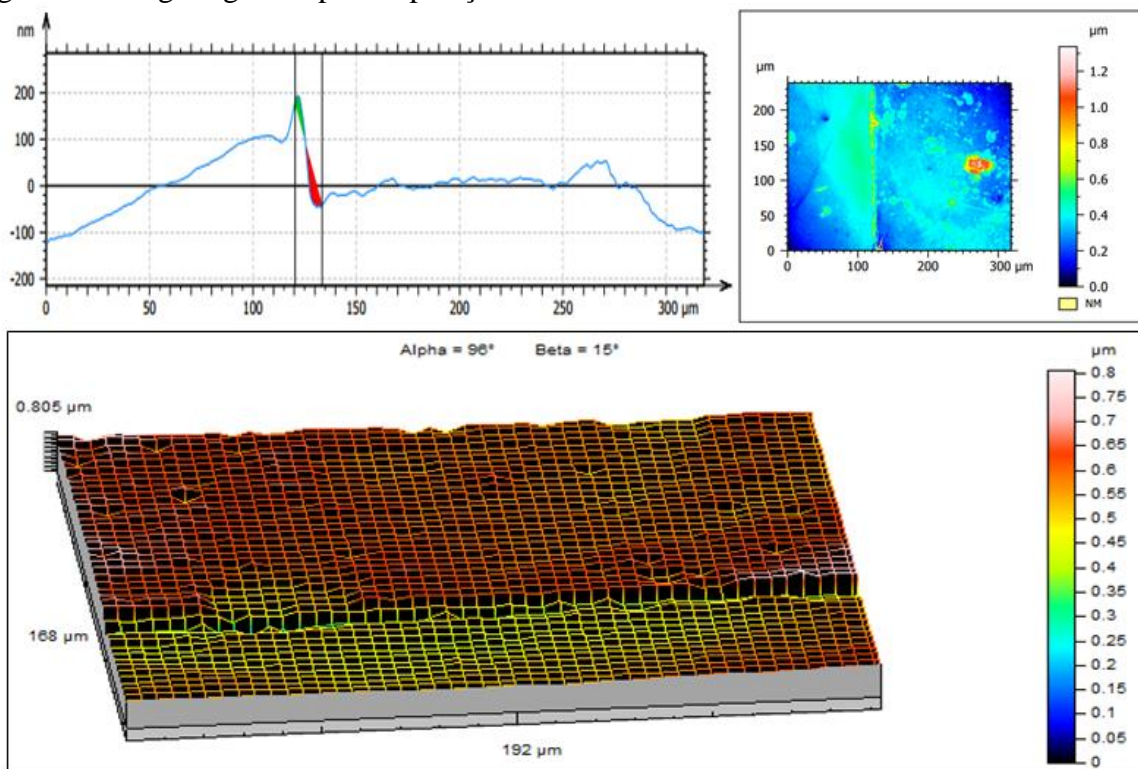
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Antes da deposição dos filmes para as condições 2 (TiO₂-DR) e 3 (Nit5 + TiO₂-DR), foram realizados ensaios preliminares para verificação dos parâmetros de deposição listados

na Tabela 4. No pré-teste a espessura da camada foi medida através de perfilômetro pelo degrau gerado entre o revestimento e o substrato, onde foi colocado um anteparo para gerar esse degrau. Como o objetivo era obter uma espessura próxima da obtida na deposição metálica, estabeleceu-se os parâmetros e utilizou-se durante a deposição dos filmes nos substratos.

Quando as medidas de espessura dos filmes foram obtidas, percebeu-se que a camada ficou mais fina do que se esperava e que havia diferenças de espessura entre as amostras produzidas no mesmo lote. O que provavelmente ocorreu, foi que a quantidade de gás reativo foi suficiente para reagir com a superfície do alvo formando uma camada superficial de Ti_2O_3 em alguns pontos, resultando em um decréscimo da taxa de pulverização devido a formação de ilhas isolantes (oxidadas). A Figura 38 apresenta a imagem do degrau obtido na deposição a partir da varredura da superfície obtida em microscópio confocal e processada em uma rotina computacional.

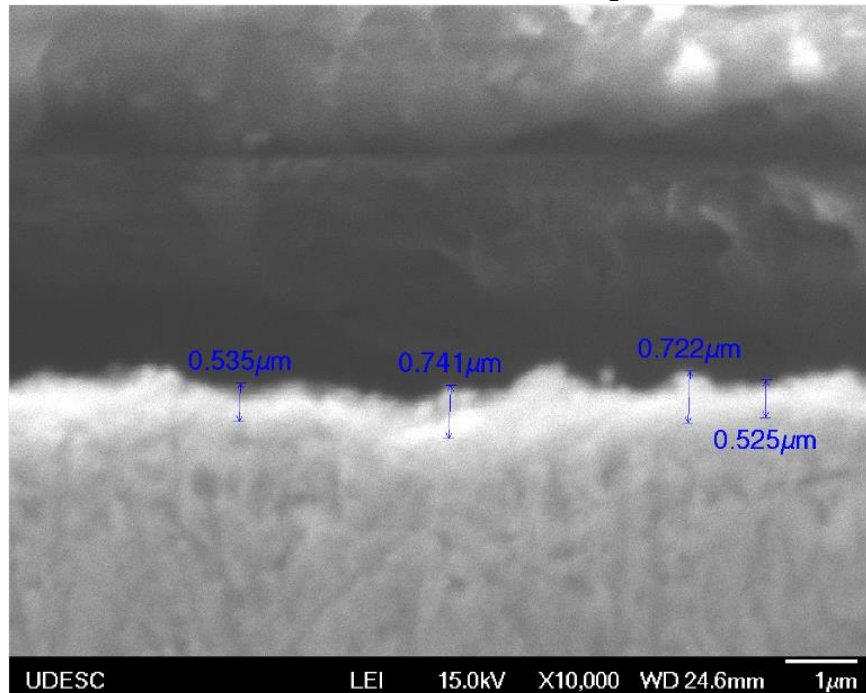
Figura 38 - Degrau gerado pela deposição reativa do filme de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 39 mostra a camada de TiO_2 e as medidas de espessuras realizadas para a condição 2 (TiO_2 -DR) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

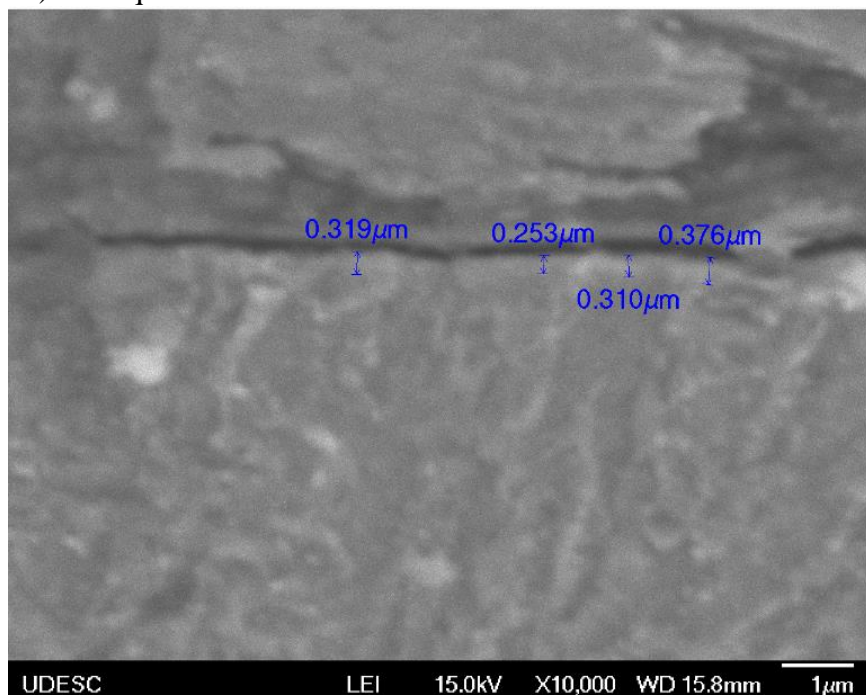
Figura 39 - Micrografia do aço SAE 4140 com filme de TiO_2 para a condição 2 (TiO_2 -DR) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 40 mostra a medida da camada de TiO_2 realizadas para a condição 3 (Nit5 + TiO_2 -DR) através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

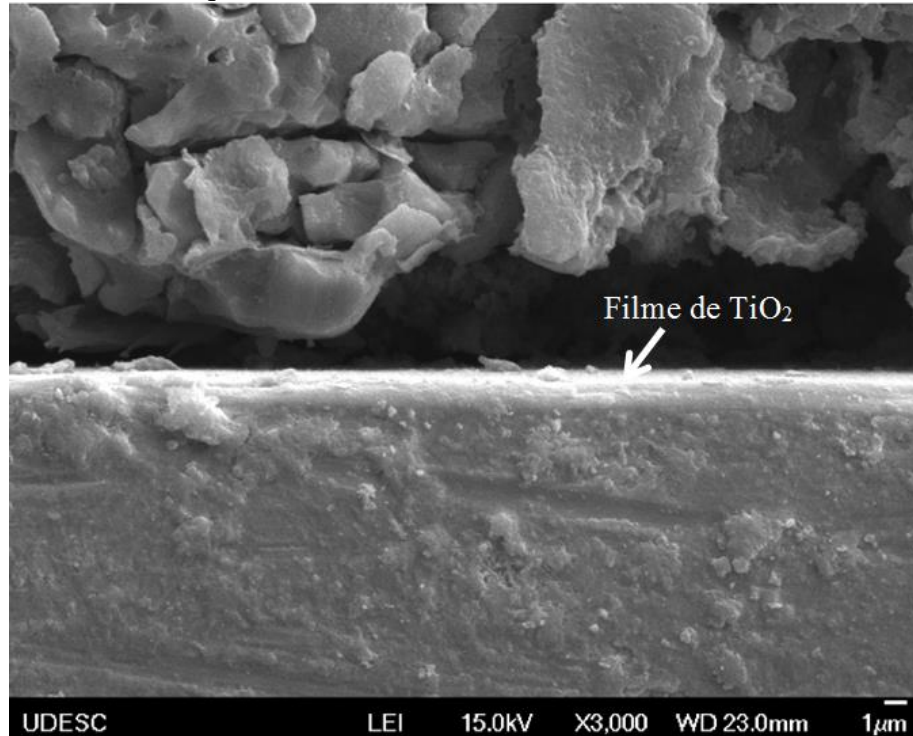
Figura 40 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 3 (Nit5 + TiO_2 -DR) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

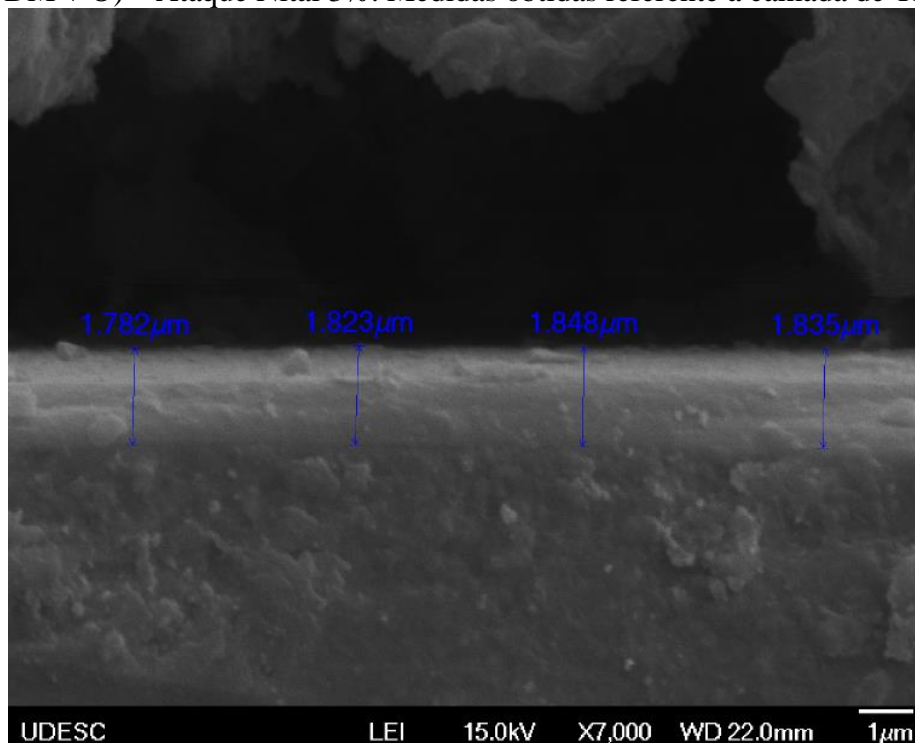
As Figuras 41 e 42 mostram a camada de TiO_2 para a condição 4.

Figura 41 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) – Ataque Nital 3%.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 42 - Micrografia do aço SAE 4140 nitretado e com filme de TiO_2 para condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) – Ataque Nital 3%. Medidas obtidas referente a camada de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.3.3 Medição da microdureza dos filmes de TiO₂

Para a condição 1 (SR) apenas temperado e revenido a 650 °C, a microdureza medida foi de $(277,7 \pm 15,4)$ HV_{0,5}. Para as condições com nitretação 5% Nit a microdureza subiu para $(349,2 \pm 7,3)$ HV_{0,5}. Conforme explicam Rios, Amaral e Souza (2016), em temperaturas de revenimento maiores a menor dureza em relação a condições com a temperatura de revenimento mais baixas se explica devido à formação de fases mais estáveis e mais grossas e inclusive pode ocorrer uma esferoidização da fase cementita e engrossamento da ferrita, conferindo ao aço características de usinabilidade.

Para as condições 2 (TiO₂-DR), 3 (Nit5 + TiO₂-DR) e 4 (Nit5 + Ti-DM + O), considerando que o filme tem espessura da ordem de nanômetros até micrometro, optou-se por usar a menor carga disponível pelo microdurômetro, lembrando que essa é uma dureza resultante da combinação das durezas dos filmes de TiO₂ e do substrato. Para a condição 2 (TiO₂-DR), com filme de TiO₂ por deposição reativa a dureza obtida foi de $(457,8 \pm 18,2)$ HV_{0,01}. Para a condição 3 (Nit5 + TiO₂-DR), com filme de TiO₂ por deposição reativa sobre o substrato nitretado, a dureza obtida foi de $(514,6 \pm 15,4)$ HV_{0,01}. Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) com filme de TiO₂ por deposição metálica, a dureza obtida foi de $(805,6 \pm 30,0)$ HV_{0,01}.

Como nas condições 2 e 3 as deposições foram feitas no mesmo lote, a maior dureza da condição 3 pode ser atribuída à nitretação a plasma pois para essa medição o substrato influencia no resultado obtido. Os resultados de microdureza são apresentados na Tabela 7.

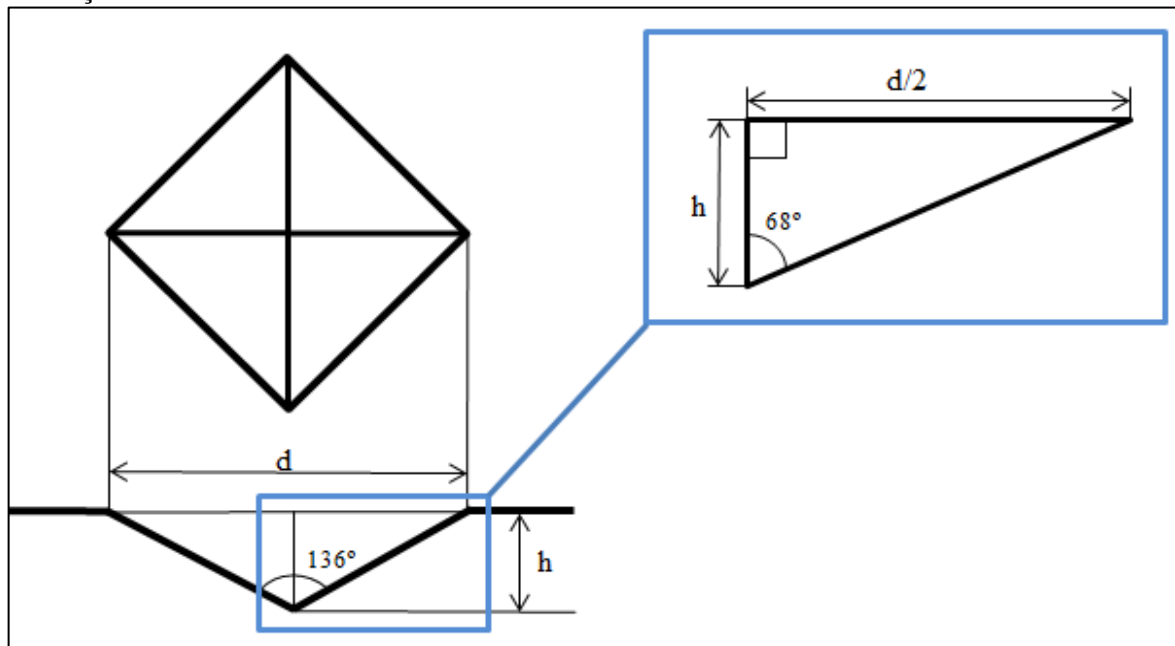
Tabela 7 - Microdureza das superfícies das amostras estudadas.

Condição	HV_{0,5}	HV_{0,01}
1 - SR	$277,7 \pm 15,4$	-
Substrato nitretado	$349,2 \pm 7,3$	-
2 - TiO₂-DR	-	$457,8 \pm 18,2$
3 - Nit5 + TiO₂-DR	-	$514,6 \pm 15,4$
4 - Nit5 + Ti-DM + O	-	$805,6 \pm 30,0$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para obter o valor da profundidade que o indentador penetrou na camada de filme, foi feito um cálculo através da diagonal formada pelo indentador, apresentado na Figura 43.

Figura 43 - Representação esquemática do método utilizado para encontrar a profundidade de indentação na medida de microdureza Vickers.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A equação (2) permite obter o valor de profundidade da indentação em função da sua diagonal.

$$h = \frac{d}{2\text{tg}(68^\circ)} = \frac{d}{4,9502} \quad (2)$$

Considerando que para a condição 2, as duas diagonais medidas são de 6,3 μm , utiliza-se a equação (2) para calcular a profundidade h , a profundidade calculada é de 1,3 μm . Na condição 3, as duas diagonais mediram 5,9 μm e a profundidade encontrada é de 1,2 μm . Já para a condição 4, ambas diagonais mediram 5 μm e a profundidade encontrada é de 1,0 μm . Conforme a Tabela 8, esta apresenta uma comparação da profundidade de penetração do indentador e a espessura do filme. Verifica-se que a indentação não alcançou profundidade suficiente para chegar ao substrato apenas para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O).

Tabela 8 - Comparação da profundidade de indentação do teste de microdureza com a espessura dos filmes obtidos.

Condições com filme	h para HV _{0,01} (μm)	Espessura do filme (μm)	% da espessura
2 - TiO₂-DR	1,3	0,633 ± 0,098	201%
3 - Nit5 + TiO₂-DR	1,2	0,314 ± 0,033	383%
4 - Nit5 + Ti-DM + O	1,0	1,822 ± 0,020	55%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Dessa forma, considerando que todas as amostras passaram de 10% da espessura do filme, considera-se que as medidas de dureza obtidas são uma combinação da dureza do filme e do substrato.

O critério utilizado para garantir que não há influência do substrato na medição da dureza do filme de TiO₂, é que a profundidade da indentação não seja maior do que 10% da espessura do filme (PHARR; OLIVER, 1992). Mesmo as condições 2 e 3 tendo formado apenas a fase rutilo, e o fato da indentação ter ultrapassado a camada do filme, este é influenciado pela dureza do substrato que explica a baixa dureza obtida nestas condições. De acordo com a literatura, a dureza esperada para o TiO₂ está entre 600 e 900 HV_{0,05} (NIE; LEYLAND; MATTHEWS, 2000). Para se ter o melhor controle dessa medida, respeitando os 10% de indentação no filme, foi preciso recorrer à técnica de indentação instrumentada.

4.3.4 Indentação Instrumentada

Uma característica da indentação instrumentada é o controle da força pela profundidade executada pelo indentador, esse método permite a caracterização de filmes finos (OLIVER; PHARR, 2004). Dessa forma, foram feitas 16 medições para cada condição, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

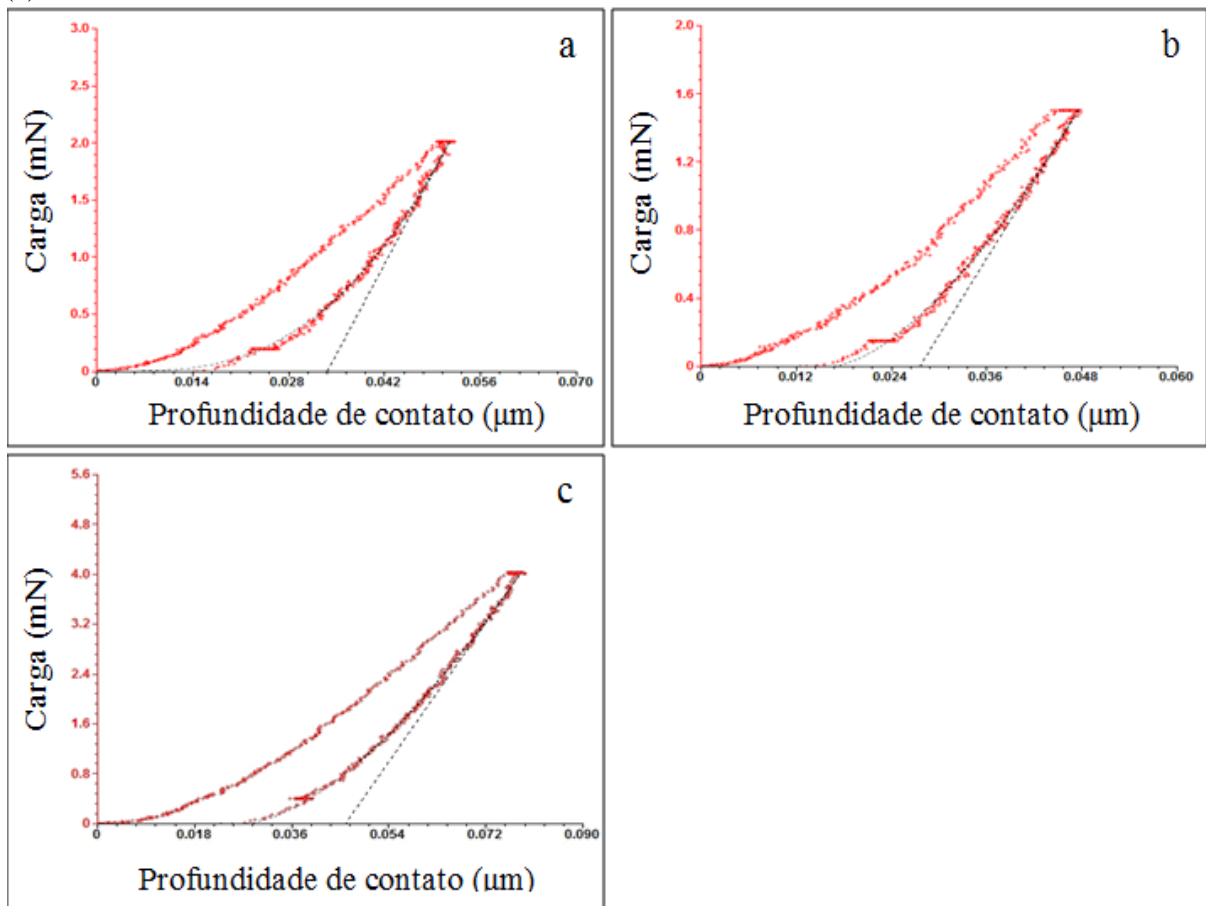
Tabela 9 - Resultado do ensaio de indentação instrumentada nas amostras com filme de TiO₂.

	2 - TiO₂-DR	3 - Nit5 + TiO₂-DR	4 - Nit5 + Ti-DM + O
Profundidade de contato máxima (μm)	0,054 ± 0,003	0,044 ± 0,003	0,081 ± 0,004
Dureza (GPa)	8,090 ± 0,560	7,445 ± 0,615	10,926 ± 0,914
Módulo de Elasticidade (GPa)	188,279 ± 19,958	177,471 ± 20,466	203,224 ± 13,307

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Conforme Oliver e Pharr (2004), os principais parâmetros que caracterizam a curva carga versus deslocamento ($P \times h$) são: $P_{m\acute{a}x}$: carga máxima aplicada; $h_{m\acute{a}x}$: profundidade de penetração máxima alcançada com o $P_{m\acute{a}x}$; h_f : profundidade final da impressão de contato após descarregamento; h_c : profundidade de contato entre o indentador e a amostra; $dP/dh = S$: rigidez de contato, o qual é a derivada da curva de descarregamento quando o deslocamento da deformação residual é máximo. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 44.

Figura 44 - Curvas de carregamento e descarregamento: (a) TiO_2 -DR, (b) Nit5 + TiO_2 -DR e (c) Nit5 + Ti-DM + O.



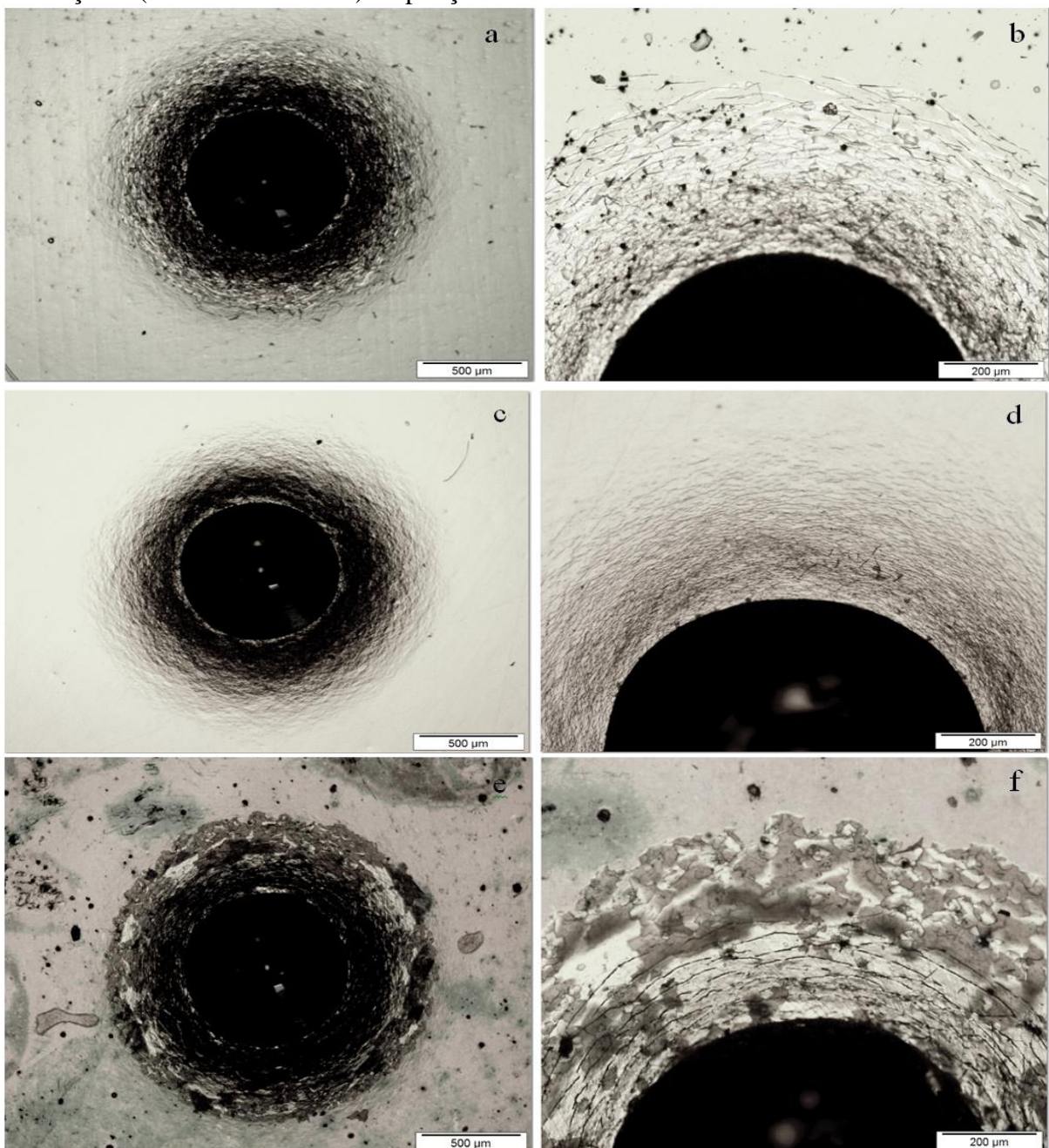
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 44 apresenta as curvas de carregamento e descarregamento para as condições 2 (TiO_2 -DR), 3 (Nit5 + TiO_2 -DR) e 4 (Nit5 + Ti-DM + O), elas apresentam o quanto o indentador penetra na amostra em função da carga aplicada durante o carregamento, tendo como limite de profundidade 10% da espessura do filme. Ao atingir a profundidade desejada, e o indentador ser reconduzido à posição inicial, uma restauração do filme ocorre durante o descarregamento. Para a condição 2 utilizou-se carga de 2 mN, para a condição 3 carga de 1,5 mN e para a condição 4 carga de 4 mN.

4.3.5 Teste de adesão do filme ao substrato

A Figura 45 apresenta as impressões feitas com o indentador Rockwell C, realizada nas amostras com filme de TiO_2 . As imagens foram obtidas por microscopia óptica. Todos os filmes apresentaram adesão aceitável de acordo com o teste efetuado, levando em conta que se trata de um teste qualitativo.

Figura 45 - Teste de adesão Rockwell C conforme VDI 3198. (a-b) Condição 2 (TiO_2 -DR) ampliação 40X e 100X. (c-d) Condição 3 (Nit5 + TiO_2 -DR) ampliação 40X e 100X. (e-f) Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) ampliação 40X e 100X.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O filme de TiO_2 da condição 3 (Nit5 + TiO_2 -DR) teve a melhor adesão, apresentando a menor quantidade de trincas nas bordas da indentação sendo classificada como HF1, Figura 45 (c-d).

A Tabela 10 indica a classificação HF para as três condições com filme depositado, conforme avaliado nas impressões da Figura 45. A pior adesão foi obtida na condição 4, observa-se a borda com trincas bastante evidentes e indicativo de deslocamentos no diâmetro mais externo o que pode ser resultado da menor tensão de polarização do substrato (-50 V), utilizado durante a deposição do filme nesta condição.

Tabela 10 - Classificação da adesão dos filmes de TiO_2 conforme VDI 3198.

Condição	Classificação HF
Condição 2 (TiO_2 -DR)	HF2
Condição 3 (Nit5 + TiO_2 -DR)	HF1
Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O)	HF3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.3.6 Topografia

A rugosidade foi medida antes e após os tratamentos de deposição dos filmes para avaliar se existe a influência destes processos para esse parâmetro. Antes da deposição dos filmes de TiO_2 todas as amostras foram polidas, apresentando rugosidade média R_a de $(0,076 \pm 0,005) \mu\text{m}$. Pode-se verificar através da Figura 46 que, para todas as condições estudadas a rugosidade aumenta após a deposição dos filmes de TiO_2 de forma mais intensa apenas para a condição 4. Os valores de rugosidade das condições 2 e 3 praticamente não se alteraram se comparado com a condição 1, que não recebeu o revestimento.

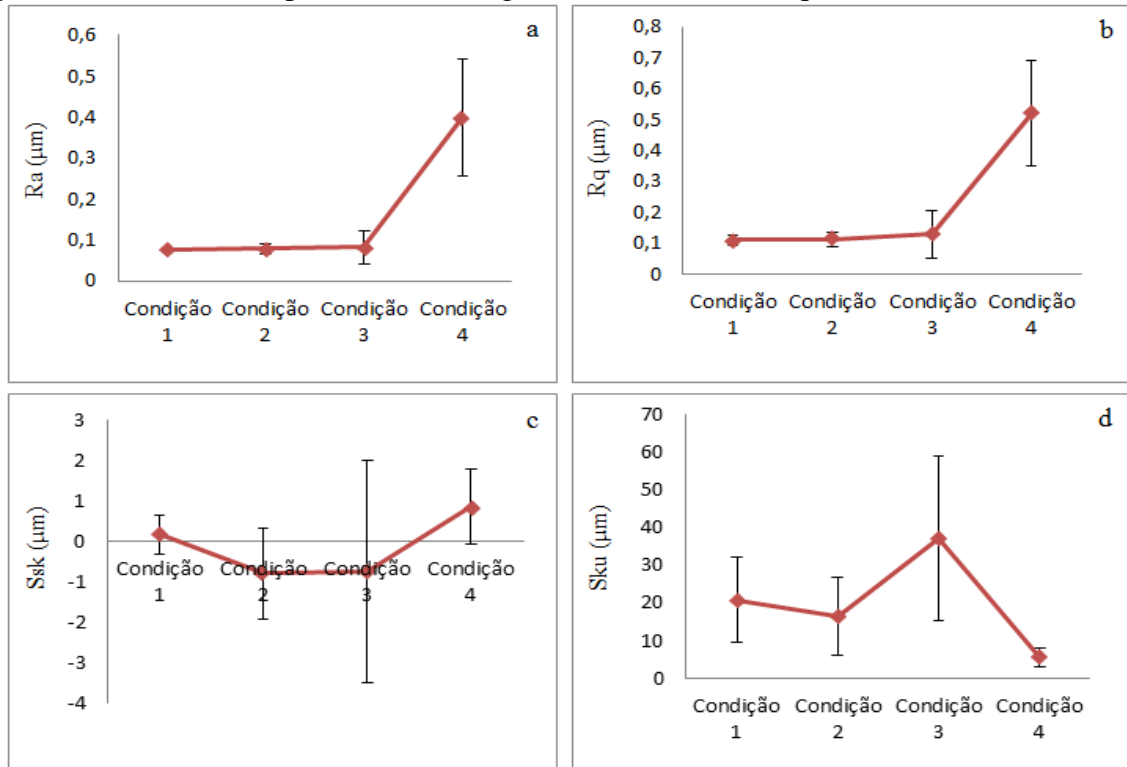
Visualmente foi possível constatar que o aspecto brilhante da superfície na condição 4 foi alterado, tornando-se menos brilhante após a deposição. A maior rugosidade da condição 4 pode ser explicado pela forma de obtenção do TiO_2 em forno à temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, devido as movimentações atômicas que ocorrem para formar novas ligações químicas modificando a fase puramente metálica de Ti para TiO_2 (DIEBOLD, 2003).

Como explicam Sedlaček; Podgornike e Vižintin (2009), o parâmetro R_q é mais sensível a desvios da linha média se comparado ao R_a , dessa forma esse parâmetro se assemelha com o R_a , porém seus valores sofrem pequena alteração como pode ser verificado na Figura 46.

A Figura 46 apresenta os parâmetros de rugosidade R_a , R_q , S_{sk} e S_{ku} , apresentados

em gráficos com valores obtidos por meio de microscopia confocal e processados em rotina computacional.

Figura 46 - Gráficos dos parâmetros de rugosidade: (a) Ra, (b) Rq, (c) Ssk e (d) Sku.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para o parâmetro skewness (Ssk), que avalia a simetria do perfil em relação à linha média, as condições 1 e 4 ficaram com $Ssk > 0$, o que significa que a altura dos picos são maiores do que a profundidade dos vales. Enquanto as condições 2 e 3 tiveram valores $Ssk < 0$ e valores muito parecidos entre si o que pode ser entendido pelo fato dos filmes terem sido produzidos no mesmo lote.

Já para o parâmetro kurtosis (Sku), todas as condições ficaram com $Sku > 3$. O parâmetro kurtosis caracteriza a forma do pico relativo ao seu achatamento. Devido esse valor ser maior que 3, indica que a maioria dos pontos estão longe da curva média, sendo picos mais pontiagudos. Nesse caso as condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) não tiveram valores parecidos.

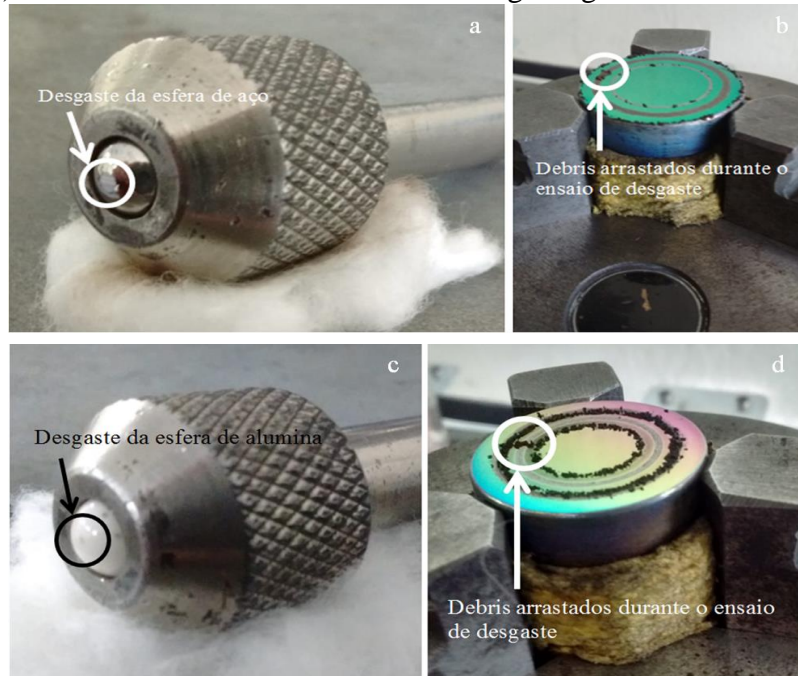
4.4 ENSAIO DE DESGASTE

Nesta seção são apresentados os resultados de coeficiente de atrito e resistência ao desgaste obtidos através dos ensaios de deslizamento a seco do tipo pino-sobre-disco do aço

SAE 4140, com e sem revestimento de TiO_2 , utilizando como contra corpo esferas de aço SAE 52100 e de alumina.

Nos ensaios de desgaste, além da remoção de material das amostras também ocorreu remoção de material do contra corpo de aço SAE 52100, sendo possível detectar visualmente que houve perda de massa através da Figura 47 (a). Já para a esfera de alumina, uma imagem do seu desgaste pode ser vista na Figura 47 (c). Nesse caso não houve evidências suficientes para afirmar que ocorreu perda de material. Tais evidências foram obtidas com base nas análises de EDS das Figuras 71, 72 e 73, que não apresentam o elemento alumínio nas análises químicas, e na Figura 49 (b) em que a região de desgaste da esfera de alumina analisada através de MEV, apresenta uma face com geometria mais retangular, diferente da esfera de aço que apresenta uma face de desgaste com geometria mais circular, Figura 48 (b). Para tais evidências é preciso levar em consideração também a diferença de dureza entre as esferas. De acordo com Hutchings (1992), a alumina apresenta uma dureza de 1800 a 2000 HV, já a esfera de aço SAE 52100, temperada e revenida, possui uma dureza em torno de 856 HV (COZZA; SUZUKI; SCHÖN, 2014).

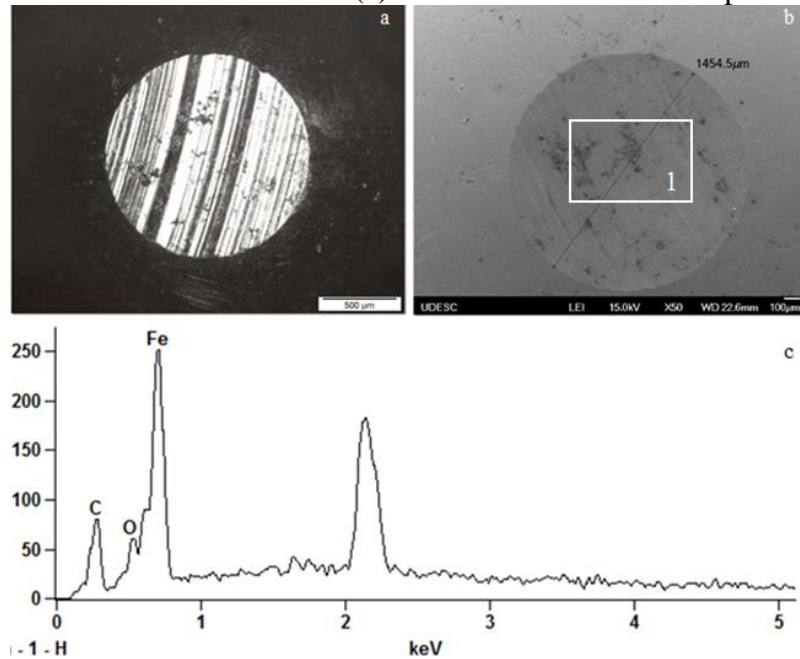
Figura 47 - Imagens do desgaste do contra corpo para condição 2 (a-b) com esfera de aço e condição 3 (c-d) com esfera de alumina e debris de desgaste gerados durante os ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

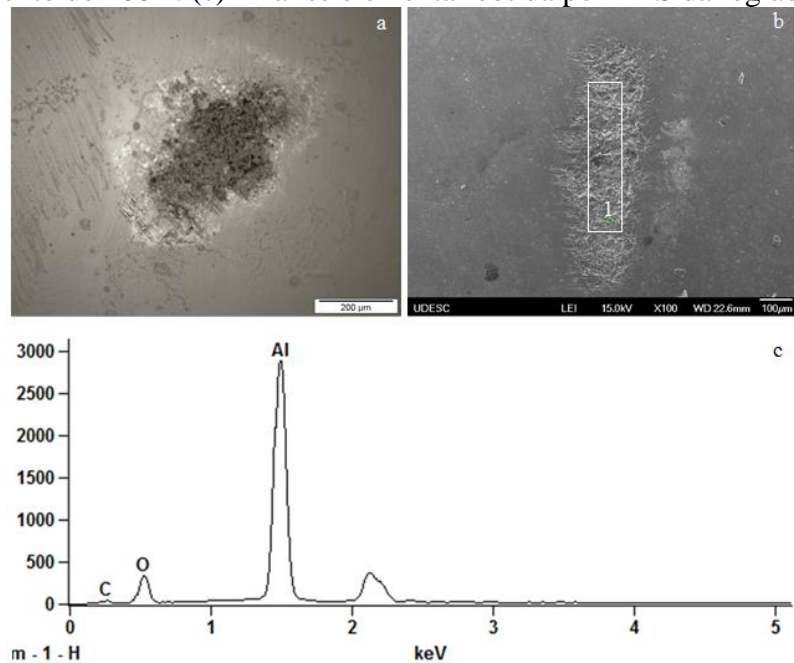
As Figuras 48 e 49 apresentam as imagens obtidas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análise EDS do desgaste produzidos nas esferas de aço e alumina respectivamente.

Figura 48 - Imagens das calotas de desgaste na esfera de aço SAE 52100. (a) Micrografia obtida por microscopia óptica. Aumento de 40X. (b) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 50X. (c) Análise elementar obtida por EDS da região 1.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 49 - Imagens das calotas de desgaste na esfera de alumina. (a) Micrografia obtida por microscopia óptica. Aumento de 100X. (b) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 100X. (c) Análise elementar obtida por EDS da região 1.



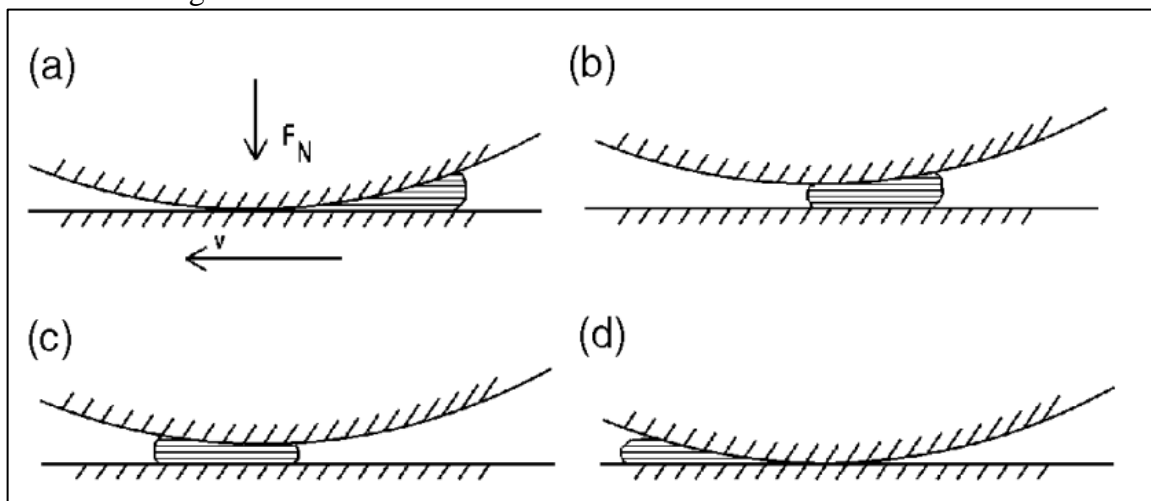
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A partir das imagens apresentadas anteriormente na Figura 47, é possível observar que a esfera de aço possui maior diâmetro para as colotas de desgaste. A área de desgaste foi maior na esfera de aço do que para a esfera de alumina, onde o aumento utilizado para

evidenciar a colota de desgaste das Figuras 48 e 49 foi de 100X para esfera de alumina e 40X para a esfera de aço.

Para entender a dinâmica de contato que ocorre entre a esfera e a pista de desgaste Määttä, Vuoristo e Mäntylä (2001), explicam que quatro situações podem ocorrer com os debris gerados na superfície de contato: (a) os debris podem acumular na superfície da amostra; (b) os debris podem ser “puxados” para a área de contato; (c) as superfícies de contato podem ser rapidamente separadas, e então os debris atuam momentaneamente como lubrificante sólido; (d) corpo e contra corpo podem estar em contato novamente e possivelmente haver adesão das partículas de desgaste ao contra corpo. Estes comportamentos são representados na Figura 50.

Figura 50 - Representação do comportamento das partículas de desgaste na superfície de contato durante o ensaio de deslizamento: (a) acúmulo de debris na superfície da amostra, (b) debris na área de contato, (c) debris atuando como lubrificante sólido, (d) adesão das partículas de desgaste.



Fonte: Määttä, Vuoristo e Mäntylä (2001).

Essas diferentes condições de contato entre os pares esfera de aço-amostra e entre esfera de alumina-amostra também precisam ser levados em conta, pois influenciam os resultados de coeficiente de atrito para cada tribossistema.

4.4.1 Coeficiente de atrito com contra corpo de aço

Os valores de coeficiente de atrito monitorados durante os ensaios de desgaste são apresentados nas Figuras 51 a 54, para cada uma das quatro condições estudadas com contra corpo de aço. Durante os ensaios, o tribossistema em que a amostra é revestida com filme de TiO_2 em contato com a esfera de aço, apresentaram inicialmente um relativo baixo coeficiente

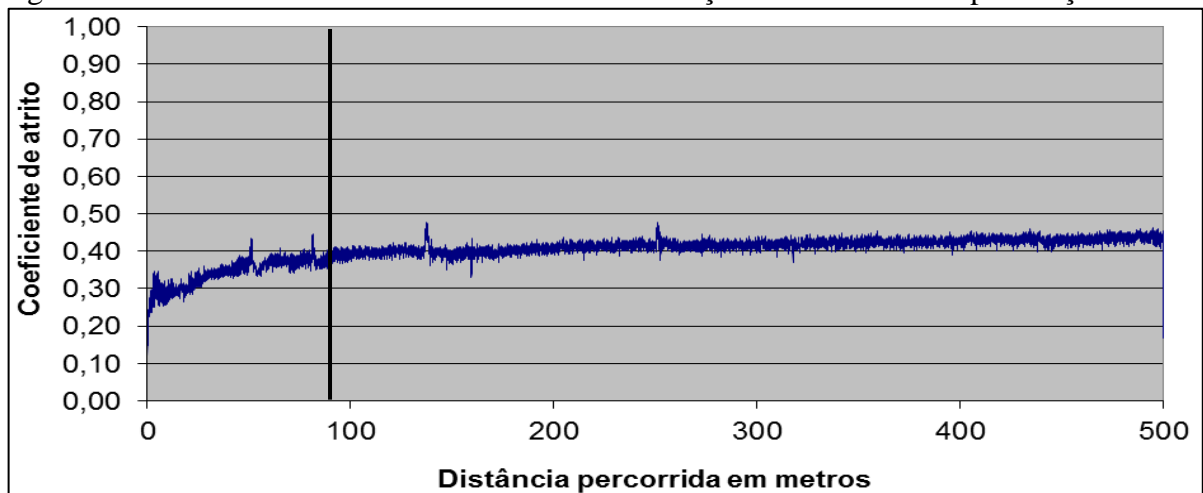
de atrito, que aumenta progressivamente com a evolução do ensaio, ocorre o rompimento do filme, e entra em regime estacionário. Holmberg e Matthews (2009) lembram que é importante destacar que o estágio cronológico de um contato deslizante influencia consideravelmente seu comportamento de atrito, essencialmente um contato que inicia com um período de deslizamento inicial seguido por um período de estado estacionário e termina com um período de destruição. Do ponto de vista prático, é importante obter um controle do período inicial, resultando em um menor coeficiente de atrito durante o período de estado estacionário, este estado representa a maior parte do tempo de vida do contato.

Para a condição 1 (SR), a variação do coeficiente de atrito entre o estado inicial e o estado estacionário é relativamente pequena, aumenta gradativamente e logo se estabiliza próximo dos 100 m percorridos. Essa pequena variação entre o estado inicial e o regime estacionário ocorre devido a maior área de contato efetiva da superfície nesta condição, sendo o aumento desse valor explicado pelo aumento do desgaste ao longo do deslizamento, uma vez que os metais são dúcteis e favorecem os mecanismos de adesão e crescimento de junções (HUTCHINGS, 2017).

Outro fator que aumenta o coeficiente de atrito é o rompimento da camada de óxidos, Tabor, Singer e Pollock (1992) dizem que a fase anterior ao período estacionário pode ser explicada pela formação de óxidos na superfície, se a deformação da superfície produzida durante o deslizamento for suficientemente pequena, o óxido da superfície não pode ser rompido de modo que todo o deslizamento possa ocorrer dentro do próprio filme de óxido. As junções formadas no filme de óxido podem proteger o substrato de modo que o atrito pode ser sensivelmente menor do que quando o óxido é rompido, porém este fato não é considerado, pois o gráfico da Figura 51 não apresenta nenhuma variação abrupta do coeficiente de atrito que represente rompimento de camada de óxido.

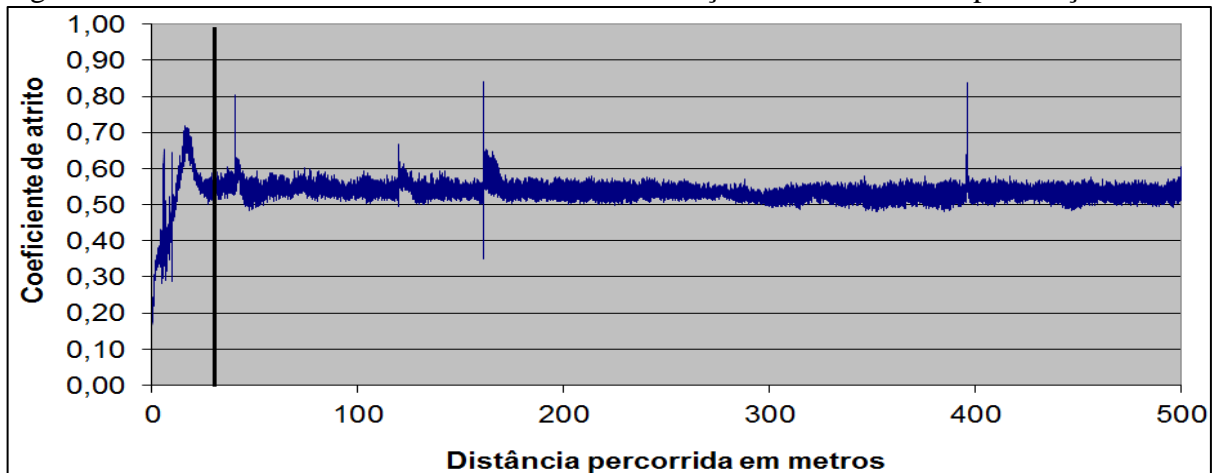
As barras pretas nos gráficos de coeficiente de atrito representam o início considerado para o regime estacionário. Para as condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$), o regime estacionário ocorre antes dos 50 m percorridos. Para a condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) esse valor sobe para próximo dos 80 m, podendo ser entendido pela maior espessura do filme depositado em que o deslizamento ocorre por mais tempo na camada de dióxido de titânio (TiO_2).

Figura 51 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 1 com contra corpo de aço.



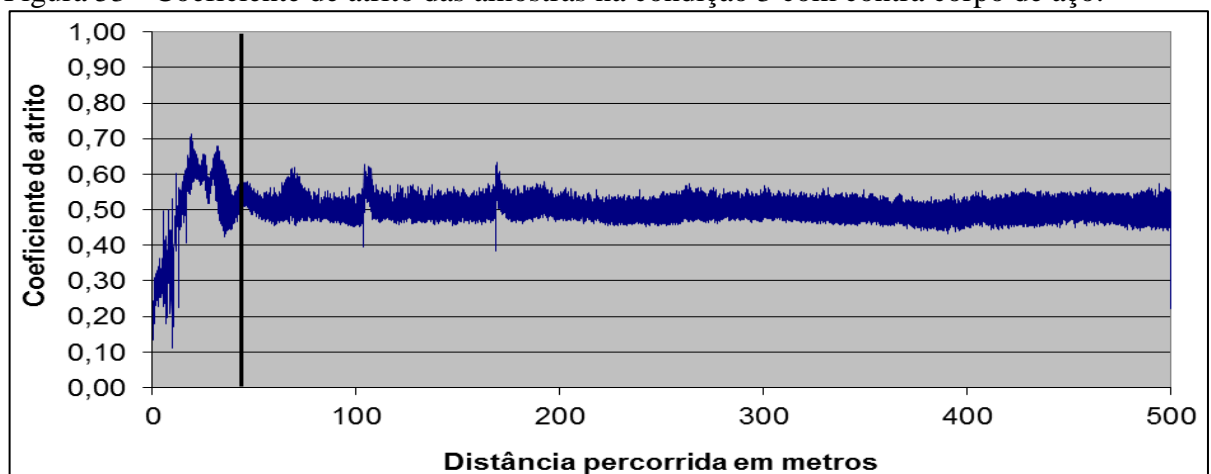
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 52 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 2 com contra corpo de aço.



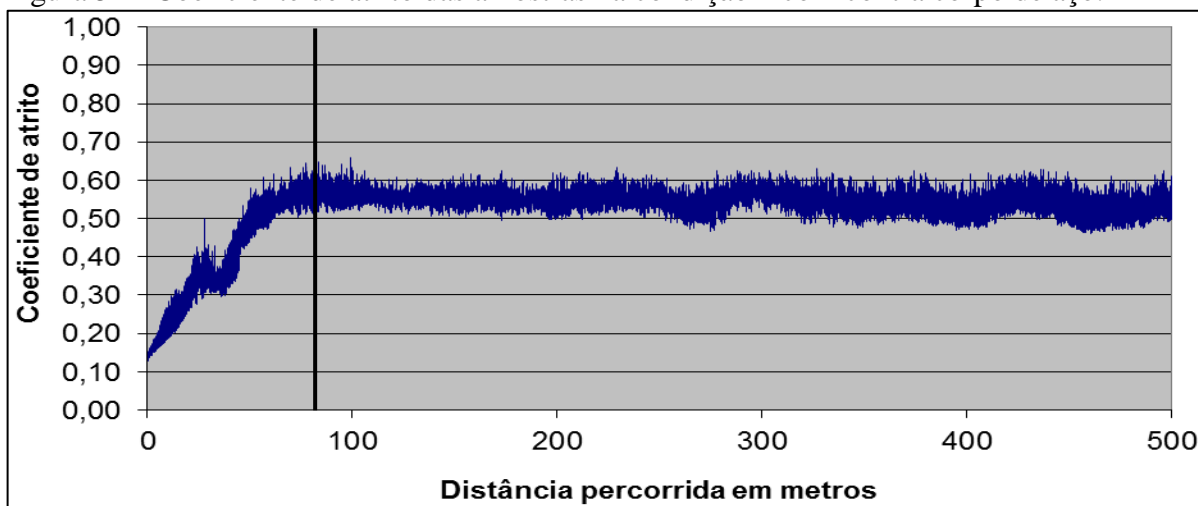
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 53 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 3 com contra corpo de aço.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 54 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 4 com contra corpo de aço.



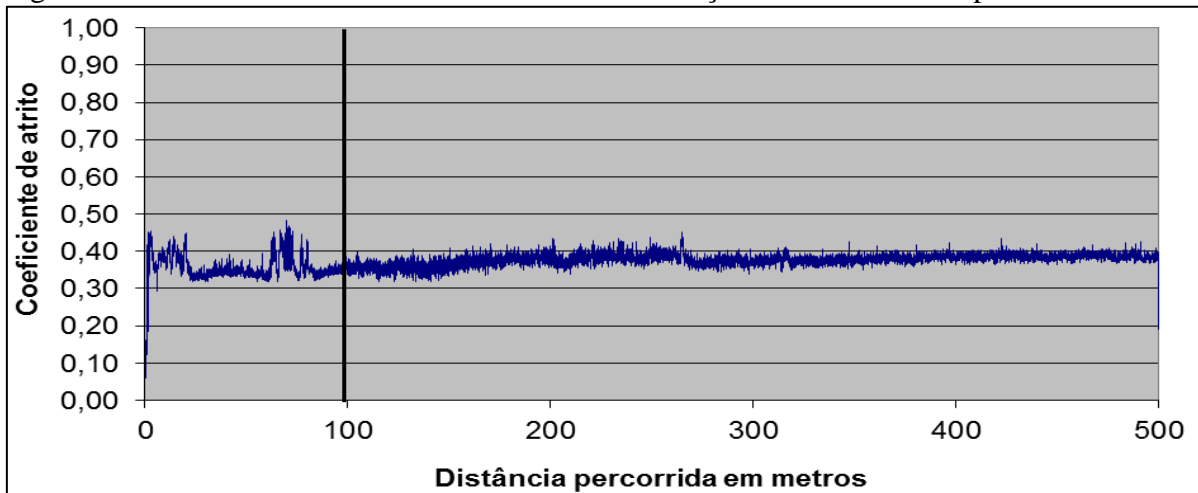
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.4.2 Coeficiente de atrito com contra corpo de alumina

Os valores de coeficiente de atrito monitorados durante os ensaios de desgaste são apresentados nas Figuras 55 a 58, para cada uma das quatro condições estudadas com contra corpo de alumina, sendo o regime estacionário considerado a partir das barras em preto. Na condição 1 (SR), o coeficiente de atrito foi o menor de modo geral. Para as condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$), os gráficos indicam o rompimento do filme já nas primeiras voltas, que pode ser percebido pela ausência de uma transição mais abrupta nos gráficos de coeficiente de atrito, em que o regime estacionário se manifesta já no início do ensaio. O rompimento do filme também pode ser percebido analisando os gráficos de EDS das Figuras 71, 72 e 73 em que apresentam os elementos ferro e carbono, constituintes do substrato e pouco ou nenhum constituinte de titânio nas condições reativas, sendo este mais evidente apenas na condição metálica. O rompimento ocorre pela menor espessura do filme depositado e em conjunto com a relativa elevada dureza do contra corpo de alumina que produziu maior profundidade da pista obtida se comparado com a esfera de aço (Figura 62). Na condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) em que o filme ficou mais espesso, é bastante perceptível o baixo coeficiente de atrito entre a esfera e a amostra até uma mudança de comportamento repentina, indicando que ocorreu o rompimento do filme de TiO_2 próximo aos 25 m de distância percorridos.

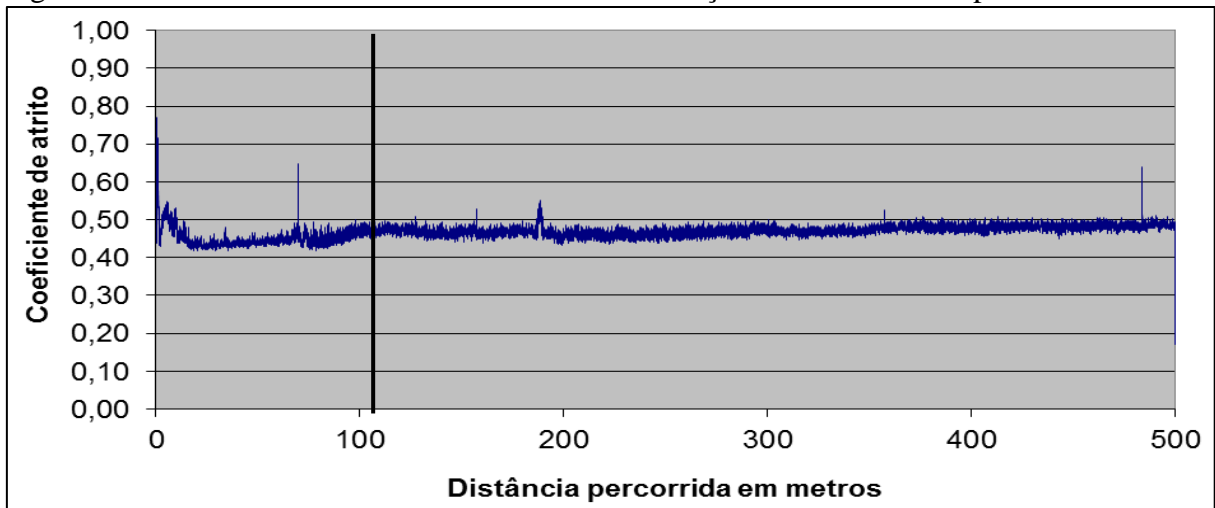
No trabalho de Leite (2012), os primeiros estágios das amostras ocorreram antes dos 50 metros percorridos. Isso utilizando carga de 5 N e dois parâmetros de distância percorrida, 100 e 200 metros. Após isso, o comportamento do coeficiente de atrito entrou em um período de estágio estacionário até o fim dos ensaios.

Figura 55 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 1 com contra corpo de alumina.



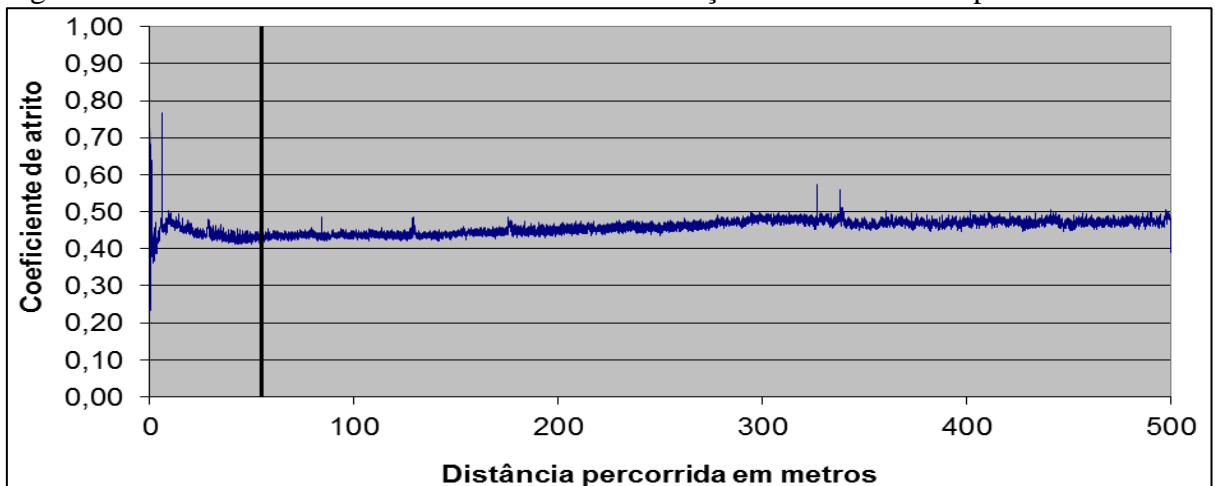
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 56 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 2 com contra corpo de alumina.



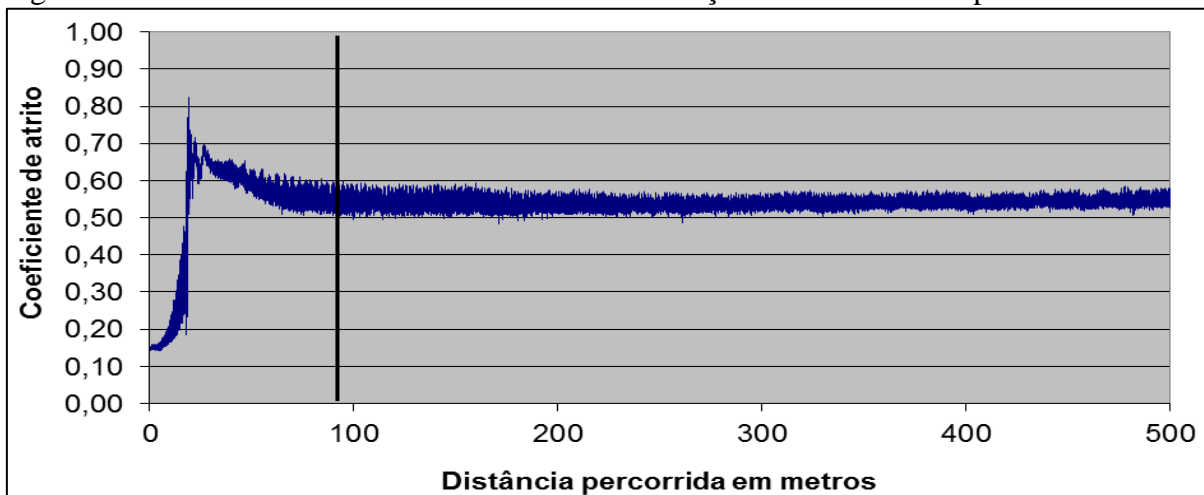
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 57 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 3 com contra corpo de alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 58 - Coeficiente de atrito das amostras na condição 4 com contra corpo de alumina.

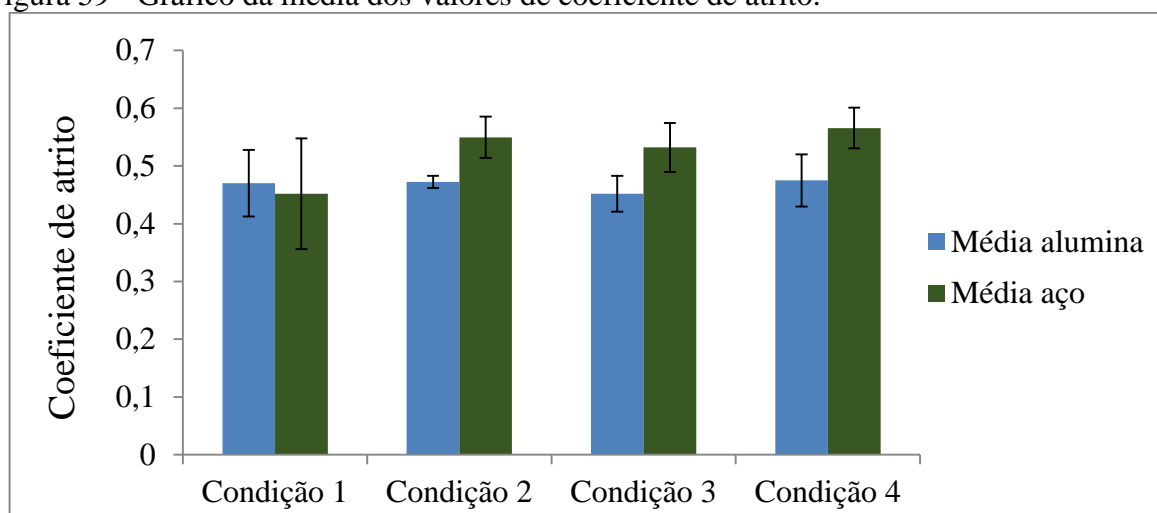


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Krishna e Sun (2005) utilizaram como contra corpo uma esfera de alumina com 6 mm de diâmetro, força normal de 1 e 3 N, distância percorrida de 200 m e velocidade de deslizamento de 0,05 m/s para o teste pino-sobre-disco. Encontraram valores de coeficiente de atrito abaixo de 0,2 que são encontrados para este trabalho apenas nos primeiros metros para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O), para ambas as esferas utilizadas. Entende-se assim, que a espessura do filme teve influência na obtenção do coeficiente de atrito encontrado tanto quanto a carga utilizada. A técnica utilizada para formação de TiO_2 foi a oxidação térmica em forno de uma camada de titânio depositada por *sputtering*, assim como também feito para este trabalho para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O), os autores relatam a presença de uma camada de titânio metálico não oxidado entre o aço e a camada oxidada, percebido através de perfil de composição, de modo que isso pode ter influenciado no coeficiente de atrito.

O coeficiente de atrito referente ao regime estacionário obtido dos testes executados é apresentado na Figura 59. Para a esfera de alumina, a média encontrada para as quatro condições se mantiveram com valores muito próximos entre as médias obtidas. Por meio de uma análise estatística de variância (ANOVA), verificou-se que as médias das quatro condições experimentais são estatisticamente iguais, em um intervalo de confiança de 95%. Para a condição com a esfera de aço, o menor valor encontrado foi para a condição 1 (SR), porém, mesmo havendo diferença entre as médias obtidas por meio de uma análise estatística de variância (ANOVA), também verificou-se que como no caso com esfera de alumina as médias das quatro condições experimentais são estatisticamente iguais em um intervalo de confiança de 95%.

Figura 59 - Gráfico da média dos valores de coeficiente de atrito.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para a análise do comportamento tribológico, além do coeficiente de atrito o volume de material removido também é obtido, apresentado no item a seguir.

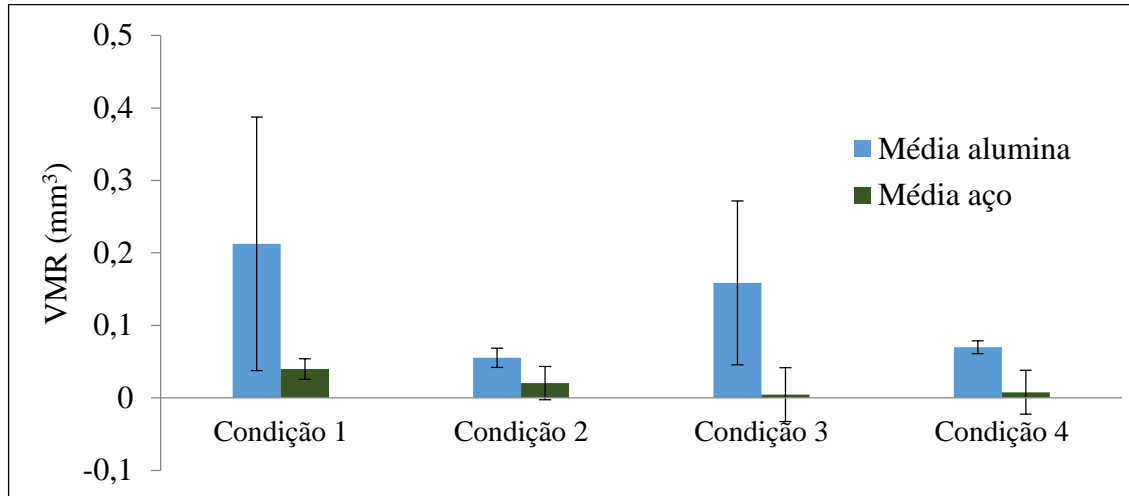
4.4.3 Volume de material removido

Os valores de volume de material removido (VMR) para as condições estudadas são apresentados no gráfico da Figura 60. O menor volume de material removido com contra corpo de aço ocorreu com a condição 3 (Nit5 + TiO₂-DR), enquanto o maior valor ocorreu para a condição 1 (SR). Mesmo havendo diferença entre as médias obtidas, por meio de uma análise estatística de variância (ANOVA), verificou-se que as médias das quatro condições experimentais são estatisticamente iguais, em um intervalo de confiança de 95%.

Para a condição com contra corpo de alumina o menor volume de material removido ocorreu com a condição 2 (TiO₂-DR), enquanto o maior valor ocorreu com a condição 1 (SR). Mesmo havendo diferença entre as médias obtidas, por meio de uma análise estatística de variância (ANOVA), também verificou-se que como no caso com esfera de aço, as médias das quatro condições experimentais são estatisticamente iguais em um intervalo de confiança de 95%.

Vale destacar que, para ambas as condições de utilização do contra corpo todas as condições com revestimento tiveram resultados melhores do que apenas a condição 1 (SR), porém por meio da análise estatística de variância (ANOVA), verificou-se que as médias das condições experimentais são estatisticamente iguais em um intervalo de confiança de 95%.

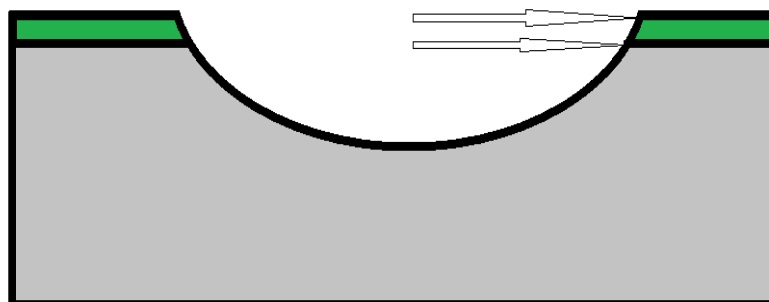
Figura 60 - Gráfico da média dos valores de volume de material removido para esfera de aço e alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Todas as pistas de desgaste na condição com filme de TiO_2 tiveram a camada de filme rompido, e todos eles ocorrem antes dos 50 m percorridos. É importante destacar que, mesmo o filme tendo sido rompido e a esfera ter perdido o contato unicamente com o filme para um contato em que interage com o substrato, ela ainda continua interagindo com o filme através da borda da pista, efeito demonstrado na Figura 61. Quanto mais espesso esse filme, maior pode ser a contribuição para o menor volume de material removido. Para esta pesquisa, os menores valores de volume de material removido (VMR) podem não ter ocorrido para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) (maior espessura do filme) devido a menor adesão do filme ao substrato visto na Tabela 10.

Figura 61 - Representação do corte transversal da pista de desgaste.

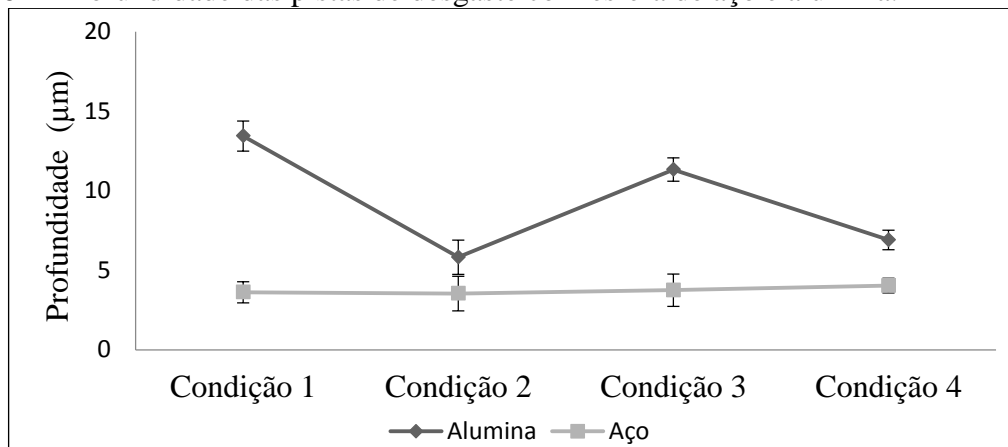


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Devido à maior profundidade da pista de desgaste obtida entre os ensaios ter ocorrido para a condição 1 (SR), com a esfera de alumina como pode ser observado na Figura 62, pode se entender que mesmo o filme tendo sido rompido a borda da superfície ainda contribui para amenizar o desgaste, pois para cada valor de profundidade que a esfera desce, o valor da

espessura da pista também aumenta e mantém-se sempre a esfera em contato com o filme, e em se tratando de esfera de alumina em que o seu desgaste é pouco se comparado com a esfera de aço, a pista obtida resulta em uma menor largura, o que indica maior profundidade (Figura 62) e maior volume de material removido (Figura 60).

Figura 62 - Profundidade das pistas de desgaste com esfera de aço e alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os resultados obtidos para o volume de material removido (VMR) também são influenciados pelos mecanismos de desgaste envolvidos durante os ensaios de deslizamento, assim justifica-se obter uma análise desses mecanismos envolvidos os quais são apresentados na seção a seguir.

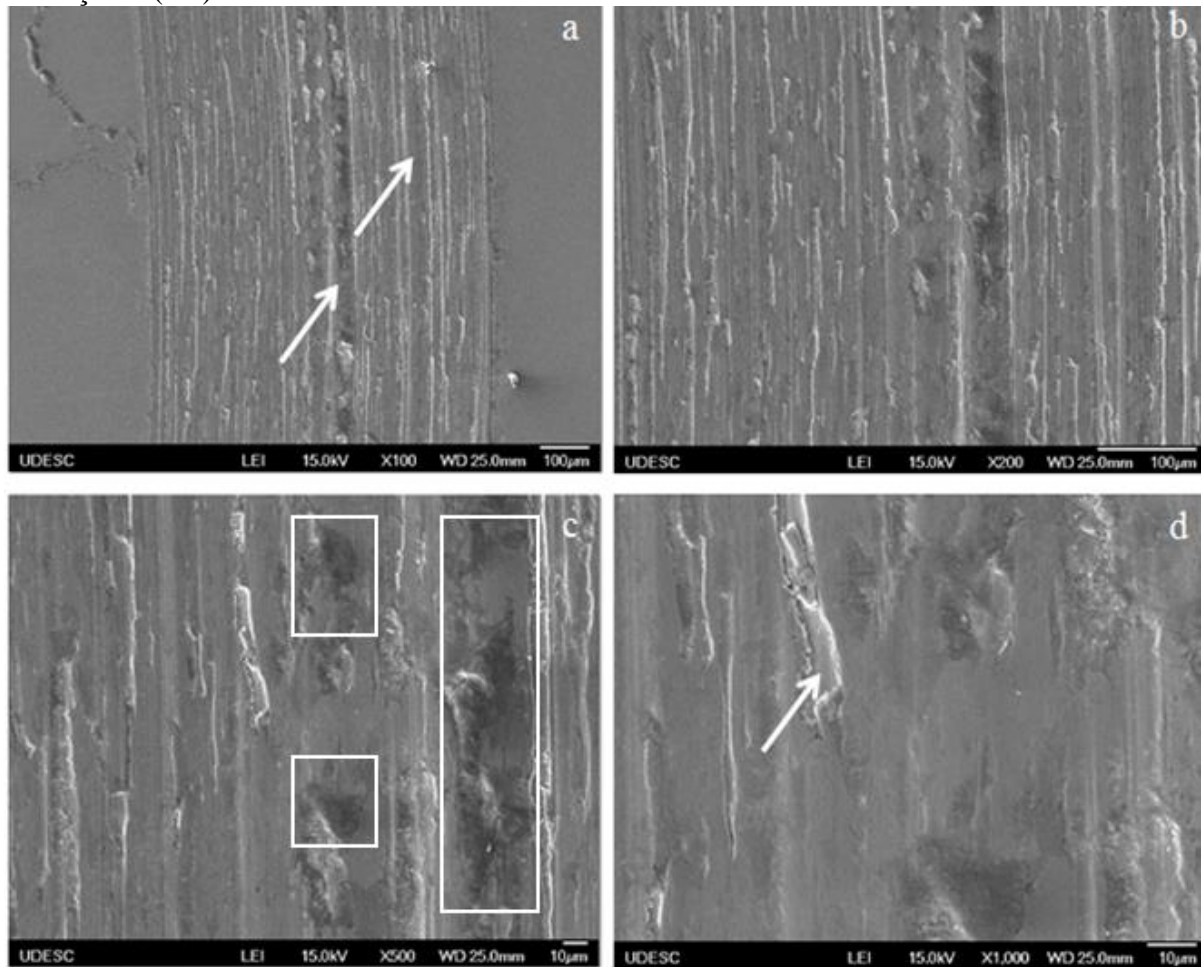
4.5 ANÁLISE DAS PISTAS DE DESGASTE

A análise das pistas de desgaste foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo (FEG) para as quatro condições estudadas, tanto para a esfera de aço SAE 52100 quanto para a esfera de alumina. Cada condição foi observada com aumento de 100, 200, 500 e 1000 vezes. Para todas as condições experimentais, a profundidade média das pistas de desgaste (Figura 62) foi maior do que a espessura dos filmes depositados indicando, portanto, que todos os mecanismos de desgaste presentes desenvolveram-se no substrato.

4.5.1 Análise da superfície de desgaste com esfera de aço

A Figura 63 apresenta as pistas de desgaste para o aço SAE 4140 sem revestimento.

Figura 63 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 1 (SR).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

É possível observar a formação de sulcos/riscos na Figura 63 (a). Estes sulcos/riscos podem ser explicados pelo desgaste abrasivo devido ao arrancamento de material através de protuberâncias, encruamento dos debris de desgaste gerados que aumentam a sua dureza e atuam como abrasivos na pista de desgaste ou ainda conforme Bhushan (2013), a dureza dos debris também pode aumentar devido à oxidação, os debris têm grande área de superfície e tendem oxidar rapidamente com o próprio oxigênio do ambiente, alta umidade e alta temperatura, o que também reduz a força de adesão com a superfície metálica, tendendo ao maior desgaste. Também após a geração de partículas de desgaste, há possibilidade do mecanismo de desgaste por adesão mudar para desgaste por abrasão (NEALE, 1995).

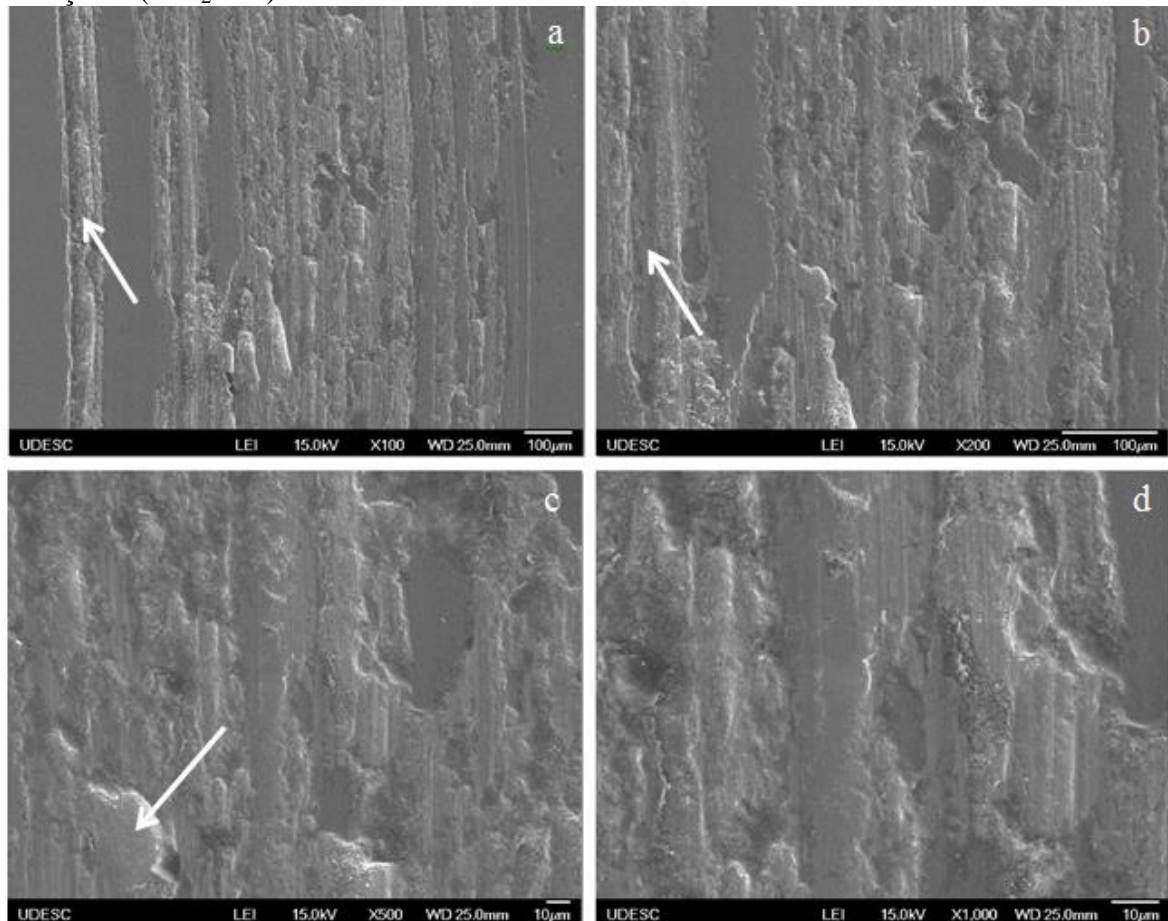
Na Figura 63 (c) as regiões escuras sugerem que houve desgaste triboquímico. Esse mecanismo de desgaste pode ter sido originado devido a uma reação química na região de contato, gerando uma camada oxidada, elas podem permanecer na superfície ou serem removidas, gerando outras partículas de desgaste (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000).

Na Figura 63 (d) nota-se a presença de material aderido na pista de desgaste, o que

sugere que também houve desgaste por adesão.

A pista de desgaste para a condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) em que estas são submetidas ao revestimento de TiO_2 de forma reativa, é apresentada na Figura 64 (a-d).

Figura 64 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$).

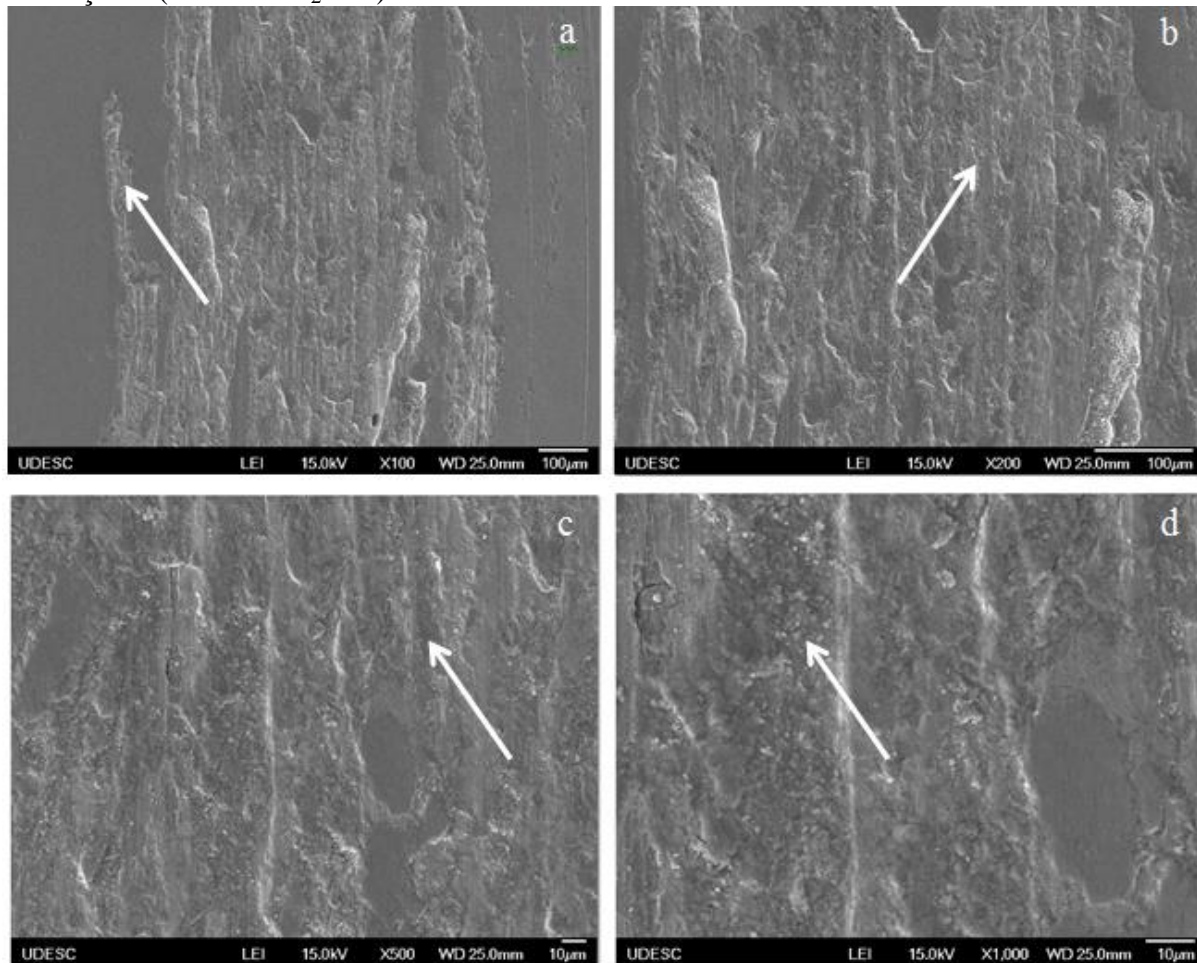


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para a condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) nota-se na Figura 64 (a) que a pista de desgaste é mais larga se comparada com a condição 1 (SR). Este fato pode ser influenciado pela maior resistência ao desgaste na superfície desta condição no início do ensaio, que por sua vez aumentou a região de desgaste do contra corpo. Debris de desgaste também foram arrastados pela esfera, o que também pode ter contribuído para a maior largura da pista de desgaste. Nesta condição, após o filme ter sido rompido, a pista de desgaste também apresenta desgaste por abrasão na Figura 64 (b) e adesão na Figura 64 (c), mas na Figura 64 (a), há regiões planas e lisas que podem ser áreas remanescentes do filme.

Para a condição 3 ($\text{Ni}_5 + \text{TiO}_2\text{-DR}$) em que também houve a formação da fase rutilo, a pista de desgaste é apresentada na Figura 65 (a-d).

Figura 65 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 3 (Nit5 + TiO₂-DR).



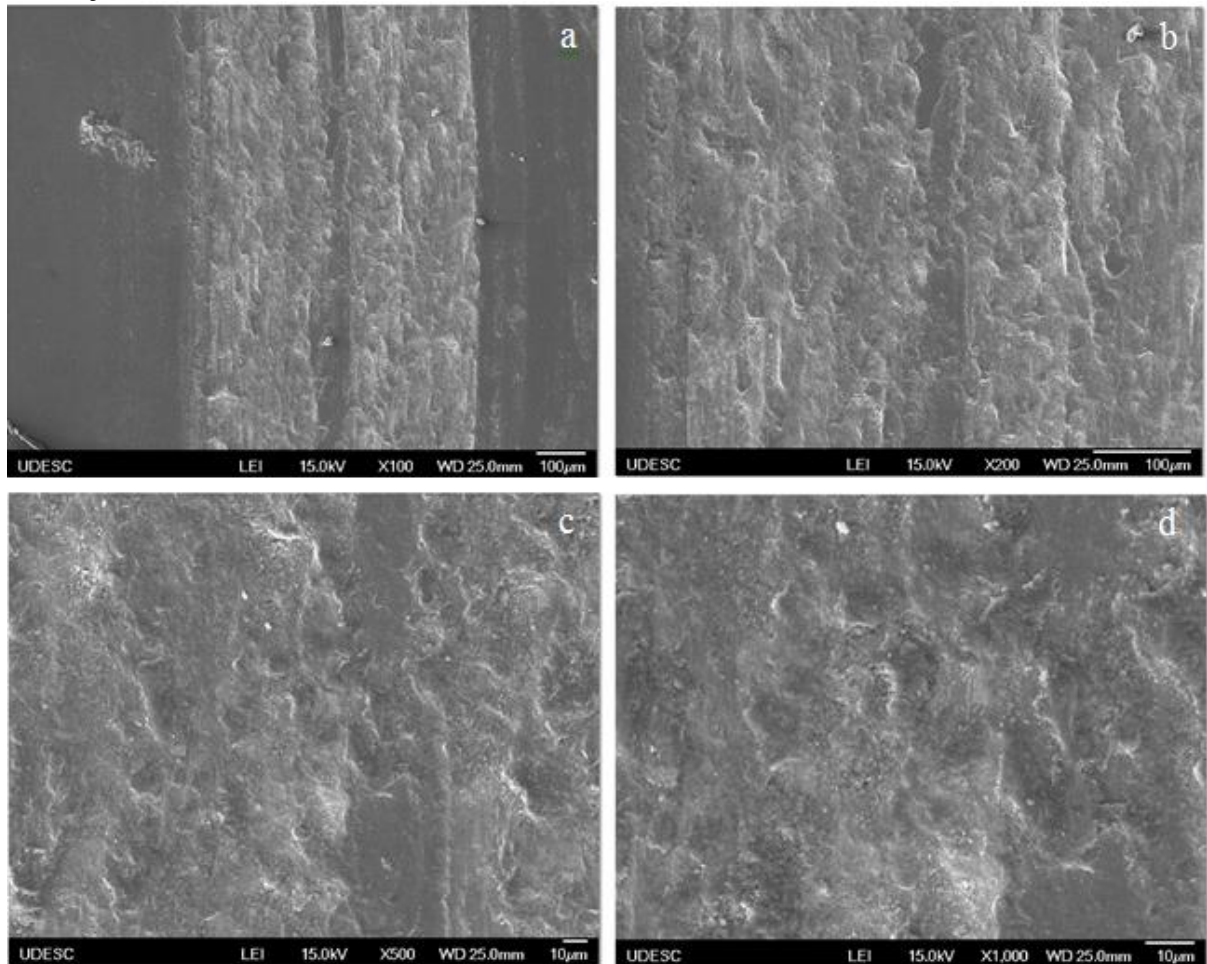
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na Figura 65 (a) também é visível a maior largura encontrada para a pista de desgaste se comparada com a condição 1 (SR). Também nesse caso é importante levar em conta que a maior resistência ao desgaste do filme no início do ensaio, contribuiu para o maior desgaste da esfera de aço que conseqüentemente aumentou a largura da pista de desgaste.

As demais imagens da Figura 65 (b-d) indicam que houve desgaste abrasivo por deformação plástica. Conforme Bhushan (2013) as asperezas sofrem deformação plástica e tendem a endurecer, dessa forma a imagem não apresenta o aspecto evidente de arrancamento de material, mas sim um aspecto de deformação.

Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) em que o filme de TiO₂ foi depositado de forma metálica, ou seja, oxidado em forno, as pistas de desgaste estão apresentadas na Figura 66 (a-d).

Figura 66 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

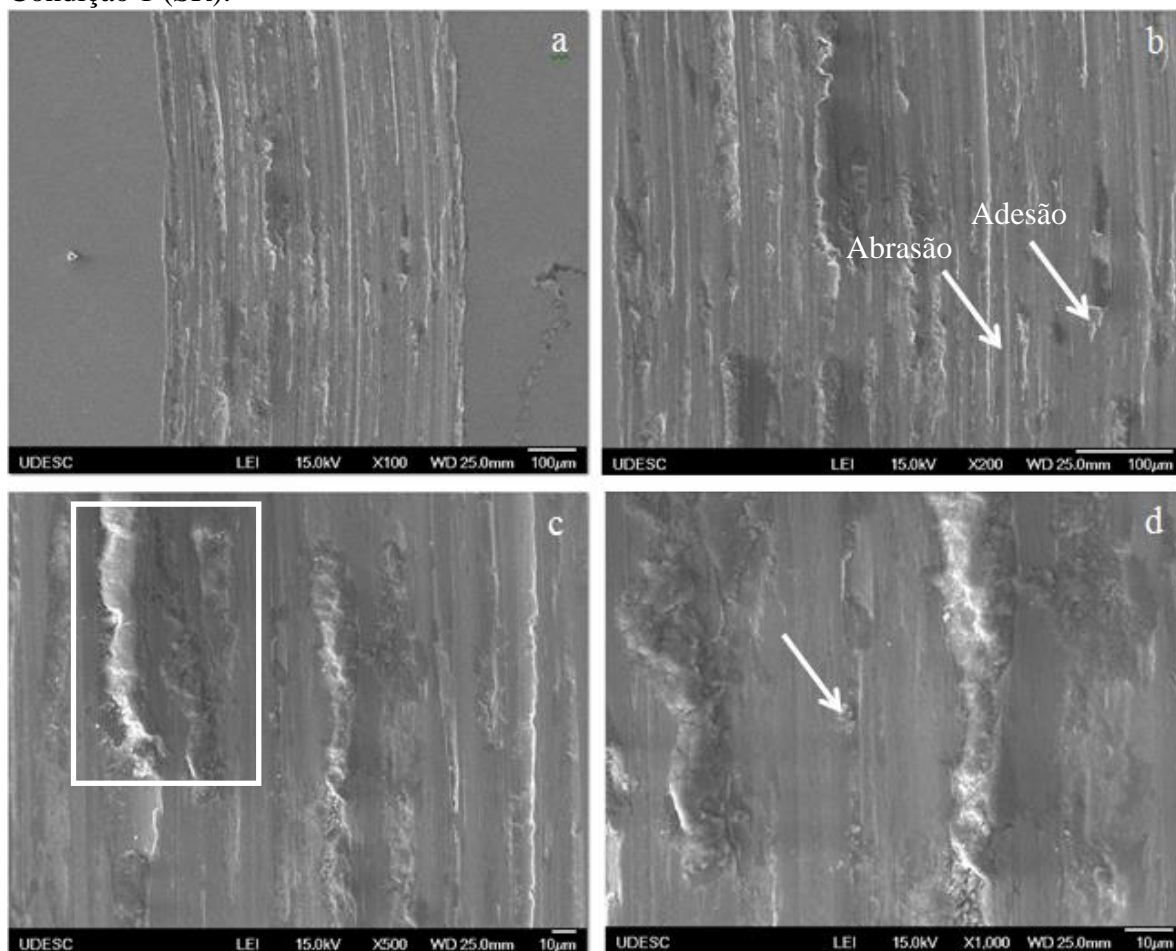
Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) a largura da pista é mais uniforme visto na Figura 66 (a), a pista de desgaste apresenta bastante deformação plástica, nesse caso a superfície fica com aparência achatada podendo ser melhor vista na Figura 66 (b). A deformação plástica também pode formar subsuperfícies que podem se desprender com a evolução dos ciclos como pequenas plaquetas de desgaste (BHUSHAN, 2013), porém esse mecanismo não é perceptível nas imagens apresentadas.

4.5.2 Análise da superfície de desgaste com esfera de alumina

Nesta seção são apresentadas as pistas de desgaste para as quatro condições estudadas, porém, agora com contra corpo de alumina.

As pistas de desgaste para a condição 1 (SR) são apresentadas na Figura 67 (a-d).

Figura 67 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 1 (SR).

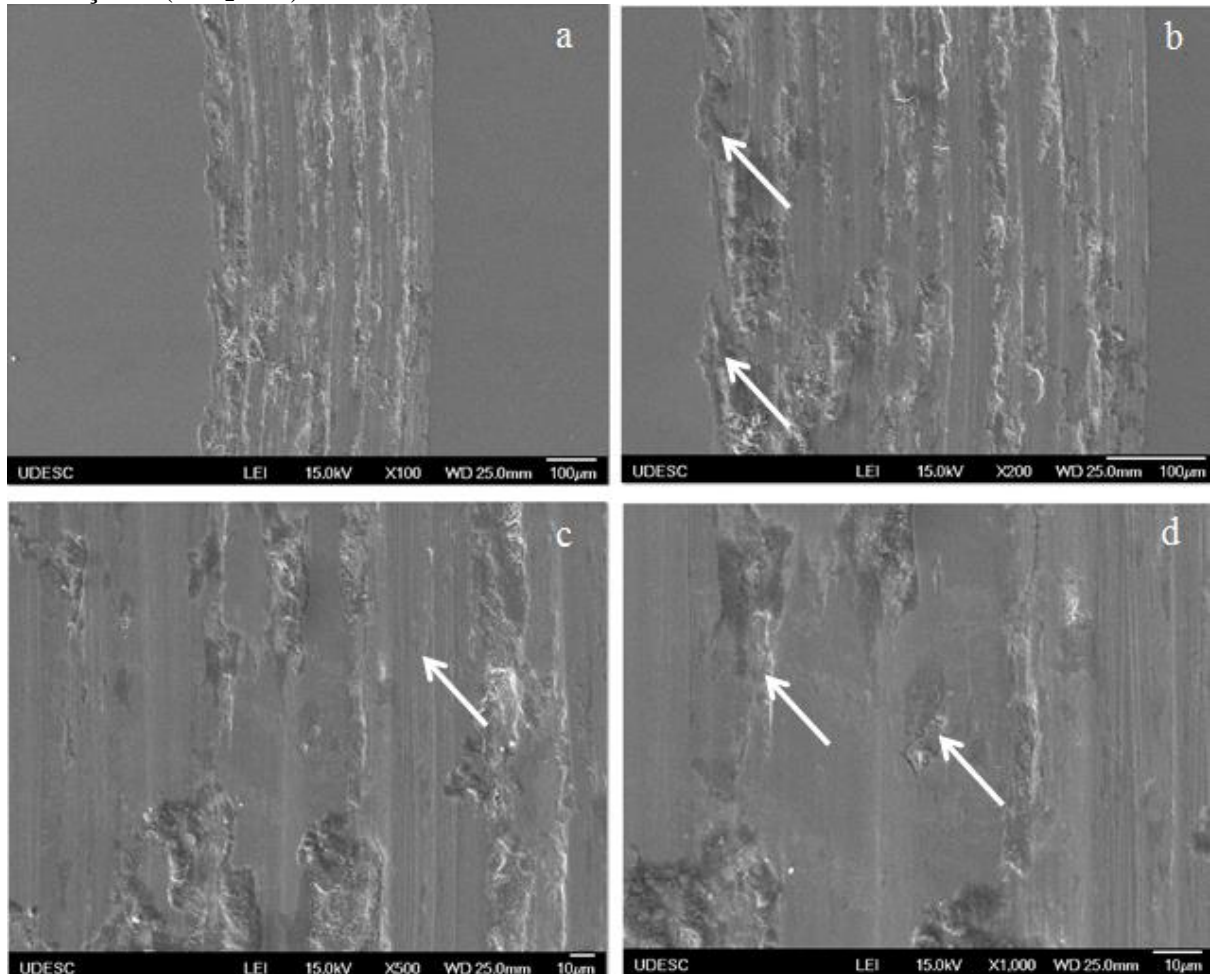


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na Figura 67 (a) é possível perceber maior uniformidade da pista de desgaste, assim como na Figura 63 (a) em que também não há filme depositado. Com a ampliação da imagem, na Figura 67 (b) é possível identificar os mecanismos de desgaste abrasivo devido a sulcos/riscos no sentido de deslizamento e também desgaste adesivo em alguns pontos da superfície analisada. Na Figura 67 (c) há evidências de deformação plástica na pista de desgaste juntamente com desgaste triboquímico. Na Figura 67 (d) parece haver material aderido dentro do próprio sulco/risco demonstrando que pode haver mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo simultaneamente.

Já para a condição 2 (TiO_2 -DR), tem-se a esfera de alumina em contato com o filme de fase rutilo. Como nesse caso a resistência ao desgaste da esfera de alumina é maior do que a esfera de aço, como apresentado na Figura 47, pouca ou nenhuma remoção de material ocorre com a esfera e a pista não fica tão larga, visto na Figura 68 (a) se comparado com a condição 2 (TiO_2 -DR) para esfera de aço da Figura 64 (a). As pistas produzidas com esfera de alumina para essa condição estão representadas na Figura 68 (a-d).

Figura 68 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$).



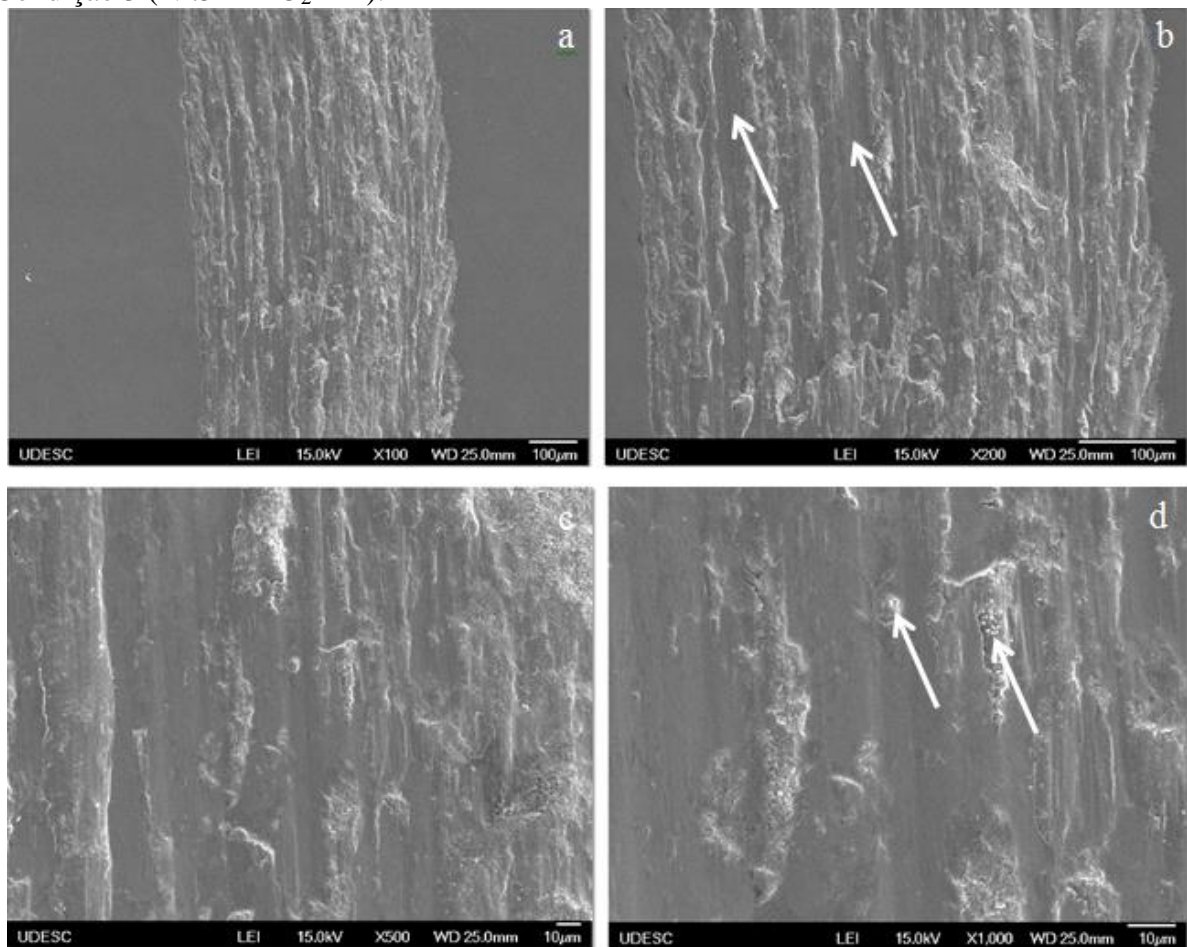
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na Figura 68 (b) é possível verificar na borda esquerda da pista que aparentemente houve deslocamentos do filme, sendo este um mecanismo de desgaste por fadiga. Como para todas as condições o filme foi rompido, a borda da pista ainda fica em contato com a esfera como representado na Figura 61, isto pode explicar essa borda formada com aspecto quebradiço devido à fragilidade do filme. Conforme diz Bhushan (2013), pelo fato do filme ser um material mais frágil as asperidades de contato promovem a fratura. De acordo com ASM (1992) o carregamento e descarregamento repetido causam tensões cíclicas sobre uma superfície de contato, resultando na formação de fissuras superficiais ou subsuperficiais, que promovem a fratura e fragmentos são perdidos. Para essa condição, menos material aderido na pista de desgaste é encontrado se comparado com a condição 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) com esfera de aço, não há como justificar que o material aderido é referente a esfera de alumina, pois com base na análise EDS da Figura 71 (c), provavelmente o material aderido é referente aos debrís (fragmentos de desgaste) esmagados gerados da própria pista de desgaste. O desgaste por abrasão pode ter ocorrido por partículas de desgaste que permanecem em contato durante o

ensaio. Como o sistema é dinâmico, ora essas partículas podem aderir na esfera e serem arrastadas ocasionando riscos/sulcos no substrato, como também aderir na superfície da pista, assim ocasionando o desgaste por abrasão por deslizamento a dois corpos. Na Figura 68 (c) é possível perceber a presença de desgaste abrasivo, enquanto na Figura 68 (d) presença de desgaste adesivo devido a partículas aderidas na pista de desgaste.

Para a condição 3 (Nit5 + TiO₂-DR) as pistas de desgaste produzidas são apresentadas na Figura 69 (a-d).

Figura 69 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 3 (Nit5 + TiO₂-DR).



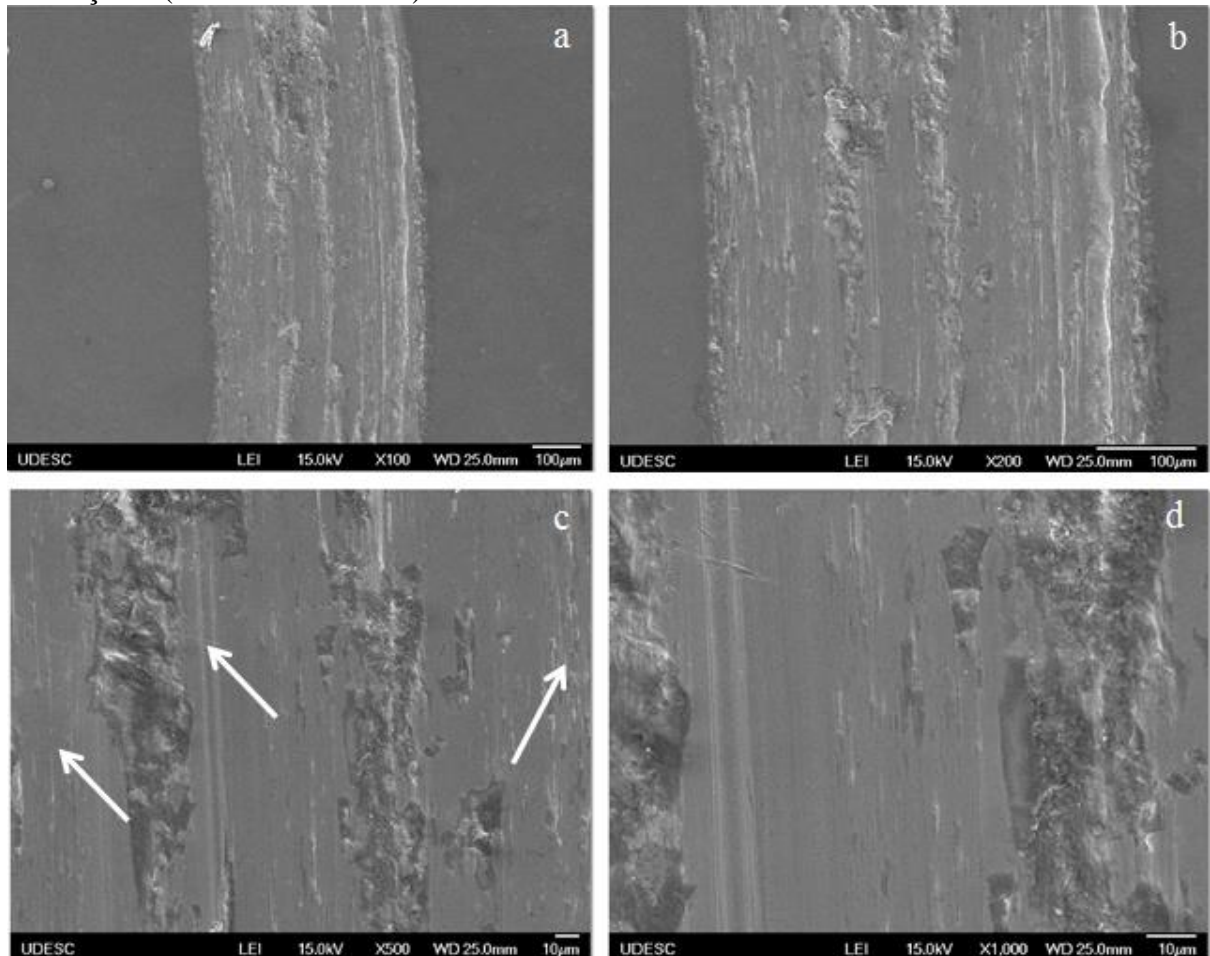
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para essa condição, também é possível perceber que houve tanto desgaste adesivo devido a materiais aderidos na pista conforme a Figura 69 (d), quanto abrasivo por deslizamento, devido a sulcos/riscos que podem ser observados na Figura 69 (b). Na Figura 69 (d) as partículas observadas estão aderidas na pista ao qual sugere o desgaste por adesão, que podem ser partículas do próprio substrato em que a carga do contra corpo pressionou sobre a pista de desgaste, já não podem ser providos da esfera de alumina, pois na análise

EDS da Figura 72 (c), não existe picos no gráfico que comprove a presença de elemento químico da esfera de alumina, a não ser o oxigênio que pode ser do próprio ar ambiente.

Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) as pistas de desgaste geradas sobre essa superfície estão apresentadas na Figura 70 (a-d).

Figura 70 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste: Condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O).

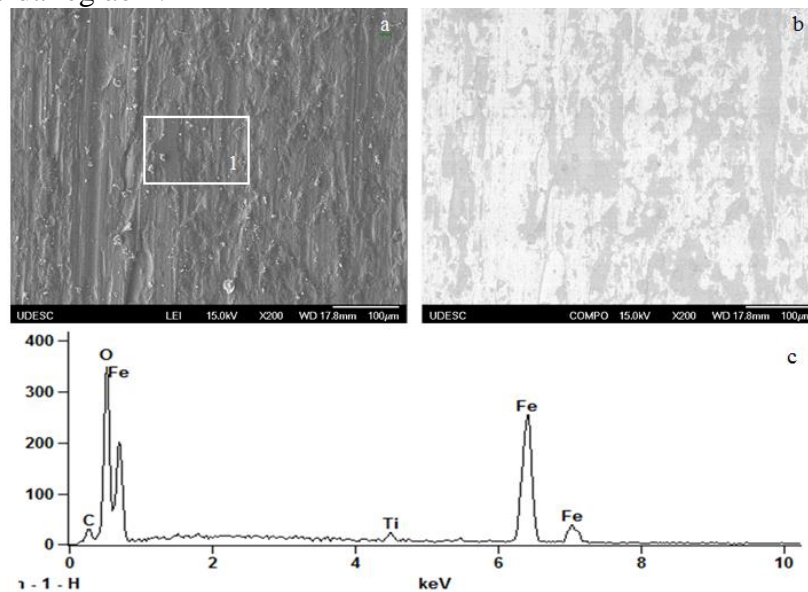


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para a condição 4 (Nit5 + Ti-DM + O) também é possível entender que ocorreu o mecanismos de desgaste abrasivo, podendo ser melhor compreendido através das Figura 70 (b) e (c). Na Figura 70 (d) é perceptível que ocorre fragmentação irregular da superfície, quando um material dúctil é desgastado por partículas originadas da sua própria pista de desgaste, que não possuem arresta cortante, a superfície é repetidamente deformada (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). A situação das partículas não possuem arestas cortantes pode ter ocorrido, pois o filme rompeu logo nas primeiras voltas. Tendo em vista que o material recém-fraturado possui mais arrestas de corte, essas podem ser diminuídas com a evolução do ensaio.

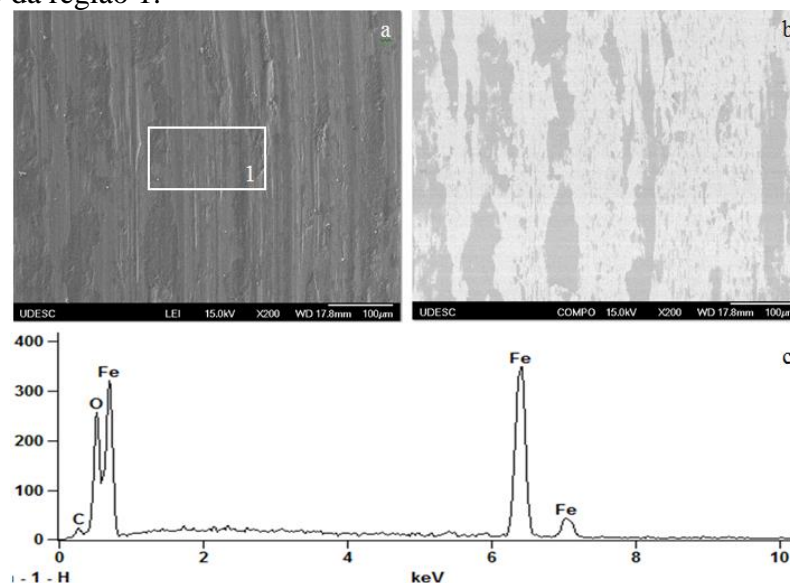
Para as condições com filme em que as pistas de desgaste foram executadas com esfera de alumina, obteve-se também a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com intuito de comprovar se o filme foi rompido, essas são apresentadas a seguir nas Figuras 71, 72 e 73.

Figura 71 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 2: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.



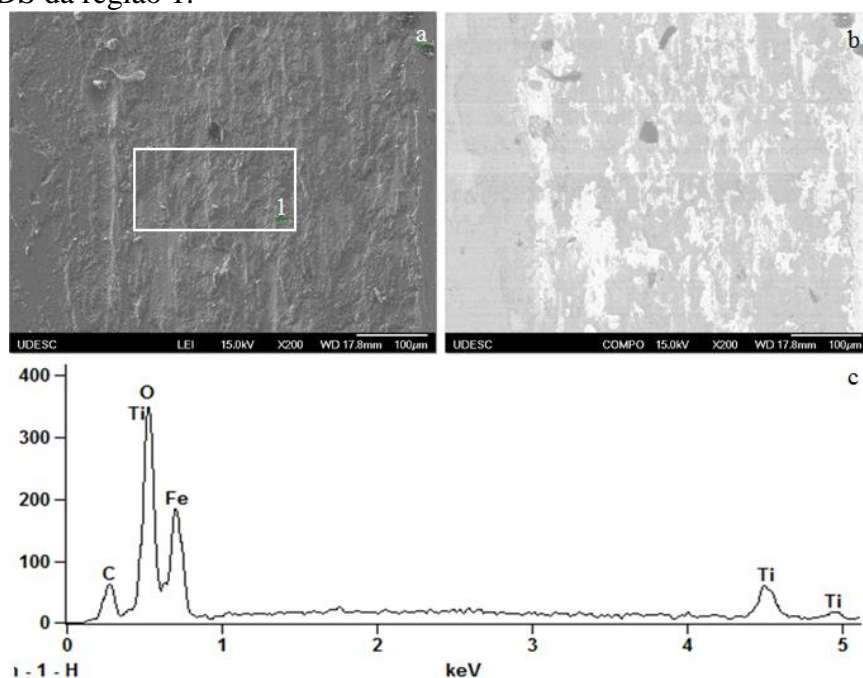
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 72 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 3: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 73 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste da condição 4: (a) imagem da pista obtida por sinais de elétrons secundários (SE), (b) mesma região obtida por sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e (c) análise elementar pontual obtida por EDS da região 1.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para a condição 2, é possível observar na Figura 71 (c) os elementos Fe, O, C e Ti referentes a região 1 da Figura 71 (a). Os elementos Fe e C são os elementos constituintes do aço, enquanto o Ti e O são elementos constituintes do filme de TiO_2 , podendo também o oxigênio ser do próprio ar ambiente, característica observada na Figura 71 (b) nas regiões mais escuras detectado por sinais de elétrons retroespalhados (BSE), o pico de Ti é menor que os picos de ferro o que é possível que haja apenas fragmentos do filme na pista. Já para a condição 3, é possível observar na Figura 72 (c) os elementos Fe, O e C referentes a região 1 da Figura 72 (a), ou seja, a pista está ausente de Ti, o que indica que mais nada do filme de TiO_2 é encontrado nessa região. Para a condição 4 é possível observar na Figura 73 (c) os elementos Fe, O, C e Ti referentes a região 1 da Figura 73 (a), de forma que Ti e O são encontrados no mesmo pico, o que sugere que fragmentos do filme ainda são encontrados na pista de desgaste, porém não é possível dizer que o filme está por toda a pista pois os elementos Fe e C também são encontrados, o que indica que o substrato está exposto. Sendo assim, é possível entender que em todas as condições analisadas o filme de TiO_2 foi rompido.

5 CONCLUSÕES

- Estatisticamente para a distância de 500 m e carga de 5 N, a deposição de TiO_2 não reduziu o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste não melhora se comparada com a condição sem tratamento.
- O filme de TiO_2 em escala nanométrica não demonstrou boa eficiência rompendo logo nas primeiras voltas, sendo perceptível inicialmente, melhor comportamento do coeficiente de atrito para camada em escala de ordem micrométrica.
- Com a nitretação a plasma obteve-se aumento de dureza com camada de difusão.
- Para as condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) formou-se a fase rutilo, enquanto que para a condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) formou-se rutilo, anatase e outras estequiometrias de óxidos de titânio.
- A deposição de titânio de forma metálica produz filmes mais espessos do que a deposição reativa num mesmo intervalo de tempo nas condições apresentadas.
- A maior dureza obtida foi para a condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) com várias fases e estequiometrias encontradas, enquanto as condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) obtiveram dureza da fase rutilo em combinação com a fase amorfa, que coincide com a encontrada em alguns trabalhos na literatura (entre 600 e 900 HV).
- Todas as condições de deposição do filme de TiO_2 tiveram adesão aceitáveis, mas a maior adesão ocorreu para a condição 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) em que a superfície havia sido nitretada.
- As condições 2 ($\text{TiO}_2\text{-DR}$) e 3 ($\text{Nit5} + \text{TiO}_2\text{-DR}$) mantiveram rugosidade R_a muito próximas da condição sem revestimento, enquanto a condição 4 ($\text{Nit5} + \text{Ti-DM} + \text{O}$) teve sua rugosidade aumentada consideravelmente.
- Os mecanismos de desgaste encontrados nas imagens das pistas de desgaste são de abrasão, adesão, fadiga e triboquímico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar o coeficiente de atrito apenas da deposição reativa com diferentes parâmetros de deposição;
- Comparar o coeficiente de atrito com menores cargas;
- Estudar as propriedades tribológicas do TiO_2 dopado com nióbio;
- Estudar a corrosão do TiO_2 depositado sobre o aço SAE 4140;
- Estudar o filme de Ti oxidado em função da espessura da camada depositada;
- Determinar a composição química do filme na superfície e na interface, através da técnica de XPS (X ray photoelectron spectroscopy), para verificar se houve interdifusão entre átomos do filme e do substrato e se o filme está oxidado em toda a sua espessura.
- Estudar o filme de TiO_2 sobre a superfície do aço SAE 4140 nitretado com camada de difusão e com camada de compostos.

7 REFERÊNCIAS

- ANDRONIC L.; ANDRASI D.; ENESCA A.; VISA M.; DUTA, A., The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 58, 201–208, 2011.
- ASM. **ASM Handbook V. 18 - Friction, Lubrication and Wear Technology**, 1992.
- ASM. **ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams** v.3, 1996.
- ASM INTERNATIONAL. CVD and PVD Coatings. In: INTERNACIONAL, A. **ASM Handbook vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, testing, and Protection**. [S.l.]: [s.n.], p. 759-762, 2003.
- ASTINCHAP, B.; MORADIAN, R.; GHOLAMI, K. “Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO₂ thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers”. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 63, p. 169-175, 2017.
- BANDEIRA A. L. **Comportamento do Desgaste e Posterior Corrosão do Sistema Duplex AISI 4140 Nitretado/CrN em Bioetanol Combustível**. Dissertação de mestrado, Caxias do Sul – RS, UCS, 2012.
- BALTAR C. A. M. et al. CETEM, Minerais de Titânio, Rio de Janeiro 2005.
- BULL, S. J.; RICKERBY, D. S. Characterization of Hard Coatings, In: BUNSHAH R. F. **HANDBOOK OF HARD COATINGS: Deposition Technologies, Properties and Applications**. Noyes Publications, Norwich, New York-USA, 2001.
- BHUSHAN, B.; GUPTA B. K. Macro- and Micromechanical and Tribological Properties. In: BUNSHAH R. F. **HANDBOOK OF HARD COATINGS: Deposition Technologies, Properties and Applications**. Noyes Publications, Norwich, New York –USA, 2001.
- BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. 2nd John Wiley & Sons, Ltd, New York – USA, 2013.
- BUBERT, H.; JENETT, H. **Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications**. Wiley-VCH, Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS). Bunsen – Kirchhoff- Straße 11, 44139, Dortmund, Germany. 2002.
- CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**, LTC Ed. 8ª Ed., Rio de Janeiro, 2012.
- CARDOSO, A. de S. M. **Caracterização mecânica e microestrutural dos aços SAE 4340 e 300M após soldagem a laser e tratamento superficial de nitretação a plasma**. Dissertação de mestrado. Lorena – SP, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2011.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6 ed., 550p., 1988.

CHUNG, J. C. et al. Multifunctional arc ion plated TiO₂ photocatalytic coatings with improved wear and corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1689-1693, 2009.

ÇOMAKLI, O.; YETIM, T.; ÇELIK, A. The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO₂ coated CP-Ti. **Surface & Coatings Technology**, v. 246, p. 34–39, 2014.

COZZA, R. C.; SUZUKI, R. S.; SHÖN, C. G. Projeto, construção e validação de um equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre para a medição do coeficiente de atrito. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 11, n. 2, p. 117-124, 2014.

DECHER G., SCHLENOFF J.B. **Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials**. Wiley-VCH, 2002.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, **Sumário Mineral: Titânio**, Brasília, 2016.

DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide**. Surface Science Reports, 48, Jan. 53-229. 2003.

ERIKSSON, J.; OLSSON, M. Tribological testing of commercial CrN, (Ti, Al) N and Cr/C PVD coatings - Evaluation of galling and wear characteristics against different high strength steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 16, p. 4045–4051, 2011.

FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por DC magnetron sputtering reativo: estudo de transição estrutural**. p. 173. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RGS, 2006.

FELTRIN J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering**. p. 134. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 1997.

FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R. Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. **Surface and Coatings Technology**, v. 107, p. 24-30, 1998.

FRACH, P. et al. Deposition of photocatalytic TiO₂ layers by pulse magnetron sputtering and by plasma-activated evaporation. **Vacuum**, n. 80, 679-683, 2006.

FREUND, L. B.; SURESH S. **Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution**. 2003.

FRANCO JR., A. R. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramentas AISI D2 e AISI H13**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

FRANCO JR., A. R.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Utilização da nitretação sob plasma como pré-tratamento ao revestimento TiN-PVD na geração de superfícies dúplex no aço AISI H13. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, p. 179–185, 2009.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v.238, p. 37-38, 1972.

GUDMUNDSON, J. T., The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. **Vacuum**, v. 84, 1360-1364, 2010.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. Plasma nitriding in industry-problems, new solutions and limits. **Material Science and Engineering A**, v.140, p. 435-441, 1991.

HIDALGO M. C., SAKTHIVEL S., BAHNEMANN D., Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass, **Applied Catalysis A: General**, v. 277, 183–189, 2004.

HIRANO, M.; ITO, T. Effect of co-dopant on the formation and properties of anatase-type titania solid solutions doped with niobium, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72 p. 661–666, 2011.

HOGMARK, S. et al. Mechanical and Tribological Requirements and Coating Composites Evaluation of. In: **Modern Tribology Handbook, Two-Volume Set**. [s.l.] CRC Press LLC, 2000.

HOFER M.; PENNER D., Thermally stable and photocatalytically active titania for ceramic surfaces, **Journal of the European Ceramic Society**, v.31 p. 2887–2896, 2011.

HOLMBERG, K. A Concept for Friction Mechanisms of Coated Surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 56, n. 1–10, p. 1–9, 1992.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. 2. ed. UK: Elsevier, 2009.

HOSSAIN, M. F.; BISWAS S.; TAKAHASHI T., KUBOTA Y., Influence of direct current power on the photocatalytic activity of facing target sputtered TiO₂ thin films, **Thin Solid Films**, v. 517, 1091-1095, 2008.

HU, Yi; TSAI, H; HUANG, C. Effect of brookite phase on the anatase – rutile transition in titania nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 691-696, 2003.

HULTMAN L.; SUNDGREN J. E. Structure/Property Relationships for Hard Coatings. In: BUNSHAH R. F. **HANDBOOK OF HARD COATINGS: Deposition Technologies, Properties and Applications**. Noyes Publications, 2001.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. University of Michigan: Butterworth Heinemann, v. 25 p. 1–273, 1992

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. United Kingdom: Elsevier, 2017.

KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY R.; SANJABI S., Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via a $TiCl_4$ precursor, **Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis**, v. 103, p. 289-298, 2011.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear Mechanisms. In: BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. 1^a. ed. [S.l.]: CRC Press LLC, v. 1, Cap. 7, p. 273-299, 2001.

KAYALI, Y.; YALÇIN, Y.; TAKTAK S. Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron. **Materials and Design**, Elsevier, v32, 2011.

KELLY, P. J.; ARNEL, R. D. Magnetron sputtering a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v.56, p.159-172, 2000.

KELLY, P. J. et al. A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175 p. 795–800, 2003.

KING, D.A.; WOODRUFF, D.P. **The chemical Physics of solid surfaces: oxide surfaces**. Amsterdam: Elsevier, 2001.

KOVACI, H.; BARAN, O.; BAYRAK, O.; YETIM, A. F.; ÇELIK, A. Influence of plasma nitriding treatment on the adhesion of DLC films deposited on AISI 4140 steel by PVD magnetron sputtering, **Journal of adhesion science and Technology**, 1568-5616, 2017.

KRISHNA, D. S. R.; SUN, Y. Thermally oxidized rutile- TiO_2 coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1107–1116, 2005.

KRISHNA, D. S. R.; SUN, Y.; CHEN, Z. Magnetron sputtered TiO_2 films on a stainless steel substrate: Selective rutile phase formation and its tribological and anti-corrosion performance. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 4860-4864, 2011.

LAGATTA, C. F. **Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição**. p. 82. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2011.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 1031-1045, 2013.

LEITE, A. L. **Comportamento Tribológico do Aço SAE 10B30 revestido com TiO_2 Depositado por Plasma**. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Tecnológicas. Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville – SC, 2012.

LI, Y.; WANG, L.; ZHANG, D.; SHEN, L. The effect of surface nanocrystallization on plasma nitriding behaviour of AISI 4140 steel, **Applied Surface Science** v. 257 979–984, 2010.

LUDEMA K. C. Friction. In: BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. 1^a. ed. [S.l.]: CRC Press LLC, v. 1. Cap. 5, p. 205-230, 2001.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. J. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications, **J Mater Sci.**, 46, 3669–3686, 2011.

MAKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. **Nanocoatings and ultra-thin films Technologies and applications**. 1^a. Ed. Woodhead publishing, 2011.

MISSNER, M. E. P. **Filmes finos de TiO₂ obtidos por oxidação de camadas de Ti metálico depositados sobre substratos de vidro**. Tese de doutorado, Joinville - SC, UDESC, 2017.

MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MORAIS, A. M. **Filmes de TiO₂:Nb obtidos por oxidação de camadas metálicas Ti-Nb depositados sobre substratos de vidro**. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Tecnológicas. Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville – SC, 2018.

NEALE, M. J. **The Tribology Handbook**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.

NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Low temperature deposition of Cr(N)/TiO₂ coatings using a duplex process of unbalanced magnetron sputtering and micro-arc oxidation. **Surface & Coatings Technology**, n. 133-134, 2000. 331-337, 2000.

NOGUEIRA R. F. P.; JARDIM W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v. 21 p. 69-72, 1998.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 2^a. Ed. San Diego: Academic Press, 1991.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 2004.

PANONI, F. D.; PINEDO C. E. Congresso Anual da ABM. 2006. Rio de Janeiro: **Comportamento à corrosão do aço AISI 4140 nitretado sob plasma em diferentes misturas gasosas**. p. 3580 – 3587, 2006.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. p.185. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais Florianópolis) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina - SC, 2007.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 125, p. 331-349, 2012.

PHARR, G.M.; OLIVER, W. C. Measurement of Thin-film Mechanical Properties Using Nanoindentation. **Mrs Bulletin**, p. 28-33, 1992.

PIWOŃSKI, I. et al. The effect of the deposition parameters on size, distribution and antimicrobial properties of photoinduced silver nanoparticles on titania coatings, **Applied Surface Science**, v. 257 7076-7082, 2011.

RECCO, A. A. C. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados.** Tese (Doutorado - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - SP, 2008.

RECCO, A.A.C., MUZART, J.R.L., FONTANA, L.C. Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais. 2002. Natal: **Deposição de filmes de TiN e TiO por triodo-magnetron sputtering.** p. 1033 - 1037, 2002.

REGO E.; MARTO J.; MARCOS P. S.; LABRINCHA J., Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation, **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 109–114, 2009.

RIE, K. T., Recent Advances in Plasma Diffusion Processes. **Surface and Coatings Technology**, p. 56-62, 1999.

RIOS, C. T., AMARAL, M. P., SOUZA, E. S. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2016. Natal: **Influência de tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço SAE 4140.** p. 5797-5808, 2016.

ROCHA, A. S., **Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2**, Tese de Doutorado, Porto Alegre, p. 1-165, 2000.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANTANA, R. J. **“Desenvolvimento de filme fino de al-Si: H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas”.** 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Ouro Preto – MG, 2011.

SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook.** 1. ed. New York: IFI/Plenum, 1973.

SEABRA, M. P.; PIRES, R. R.; LABRINCHA, J.A. Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 692-702, 2011.

SEDLAČEK, M.; PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear. **Wear**, v. 266, n. 3–4, p. 482–487, 2009.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, **Applied Catalysis A: General**, v. 389, P. 1-8, 2010.

SHISHKOVSKY, I.V.; LEBEDEV, P. N. Chemical and physical vapor deposition methods for nanocoatings. In: MAKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. **Nanocoatings and ultra-thin films Technologies and applications.** 1ª. Ed. Woodhead publishing, 2011.

SILVA, S. E. T. P. **Análise das propriedades mecânicas e estruturais do aço SAE 4140 submetido a tratamento criogênico.** 121 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 2012.

SKONIESKI, A. F. O., **Influência da mistura gasosa no processo de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140**. 109 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre – RS, 2008.

SKONIESKI, A. F. O.; SANTOS, G. R.; HIRSCH, T. K.; ROCHA, A. S. Metallurgical Response of an AISI 4140 Steel to Different Plasma Nitriding Gas Mixtures. **Materials Research**, v. 16(4): 884-890, 2013.

SKOWRONSKI, L; WACHOWIAK, A.A.; GRABOWSKI, A.. Characterization of optical and microstructural properties of semitransparent TiO₂/Ti/glass interference decorative coatings. **Applied Surface Science**, 2016.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 2. ed. Australia: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2000.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 4. ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2013.

STRYHALSKI, J. **Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio**. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville - SC, 2015.

TABOR D; SINGER I. L.; POLLOCK H. M. **Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes**. 1. ed. NATO ASI Series 220. Kluwer Academic Publishers, 1992.

TOKU, H. **Produção de filmes finos cristalinos em processos assistidos por plasma**. Dissertação de mestrado, São José dos Campos -ITA, 2007.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, n. 1, p. 481–485, 2003.

WU, H. et al. Friction and wear characteristics of TiO₂nano-additive water-based lubricant on ferritic stainless steel. **Tribology International**, v. 117, p. 24–38, 2018.

ZAMBON, M. F.; CASTELETTI, L. C.; FERNANDES, F. A. P.; NASCENTE, P. A. P. Influência da temperatura na nitretação iônica dos aços din16mncr5, AISI-420 e SAE-4140. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 29, n. 2, 77-80, 2010.

ZAPPELINO, B. de F. **Comportamento tribológico do aço vanadis 10 submetido a um tratamento duplex**. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville - SC, 2017.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.

ZUPPO, R. M. **Análise Comparativa do Efeito da Têmpera e Revenimento e da Austêmpera Seguida ou não de Conformação a Frio na Microestrutura e nas Propriedades do Aço SAE 4140H**. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2011.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p. 319-325, 1998.

ZYWITZKI, O. et al. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 180 –181, p.538–543, 2004.