
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

Influência das propriedades do aço sae 1045 através de nitretação assistida a plasma e posterior aplicação de nitreto de titânio

Éverson D. Panizzon^a, Patrícia Marcolin^b, Marielen Longhi^c, Lucas Zini^d, Cláudia Oliveira^e, Sandra Kunst^f, Agonir Wenginowicz^g, Denis Villarinho^h

Abstract

Among the most utilized methods for metals superficial treatment, the physical vapor deposition (PVD) and plasma nitriding are very important. This last process consists in a method of superficial hardening in which a luminous discharge technology is used with the aim of introduce elementary nitrogen on the metal surface through duffusion, improving the properties of materials. Within this context, the aim of this work is to evaluate the main parameters that influence in plasma nitriding and access the coating with application of thin film of titanium nitride through PVD on steel SAE 1045. Thus, samples coated with titanium nitride were analyzed with different exposition times and they were characterized through scanning electron microscopy (SEM), wear, adherence, roughness and hydrophobicity through the sessile drop method. The results obtained show that the treatment with deposition of titanium nitride was effective, attributing higher wear resistance to the metal surface, due to the deposited layer thickness and the friction coefficient that presented worse results than the specimen without treatment.

Keywords: nitriding assisted plasma, PVD, sputtering

Resumo

Dentre os métodos mais utilizados para o tratamento superficial de metais, pode-se citar o physical vapor deposition (PVD) e a nitretação a plasma por sputtering. Este último processo consiste em um método de endurecimento superficial onde se utiliza uma tecnologia de descarga luminosa com o intuito de introduzir nitrogênio elementar na superfície do metal por difusão, aprimorando as propriedades dos materiais. Neste contexto o objetivo do presente trabalho é avaliar os principais parâmetros que influenciam na nitretação assistida a plasma bem como a avaliação do revestimento com aplicação de filme fino de nitreto de titânio por PVD sobre o aço SAE 1045. Desta forma, foram analisadas amostras, revestidas com nitreto de titânio, com diferentes tempos de exposição e as mesmas foram caracterizadas pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), desgaste, aderência, rugosidade e

^a Doutor, Engenheiro Mecânico - Universidade FEEVALE

^b Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

^c Pós graduada, Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

^d Graduando em Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

^e Doutora, Engenheira Metalúrgica - Universidade FEEVALE

^f Doutora, Engenheira Industrial Química – Universidade de Caxias do Sul

^g Mestre, Físico – Nanotech Ltda.

^h Doutor, Engenheiro Mecânico – Dimme Máquinas e Equipamentos Ltda.

hidrofobicidade pelo método da gota séssil. Os resultados obtidos mostram que o tratamento com deposição de nitreto de titânio foi efetivo, atribuindo a superfície do material maior resistência ao desgaste, devido à espessura da camada depositada e o coeficiente de atrito, que apresentou resultados inferiores em relação à peça sem tratamento.

Palavras chaves: nitretação assistida a plasma, PVD, sputtering

Introdução

O tratamento superficial vem sendo utilizado na indústria, com o intuito de atribuir determinadas propriedades ao material, comumente ligas de aço, como por exemplo, o aumento da resistência ao desgaste, a temperaturas elevadas, à fadiga, à corrosão e a dureza superficial (1, 2).

Atualmente o tratamento de materiais metálicos por plasma é uma referência, uma vez que este é constituído por um gás que apresenta espécies neutras e carregadas, sendo que, em seu volume total é eletricamente neutro. Este gás é submetido a uma diferença de potencial que gera um campo elétrico, provocando a aceleração de elétrons livres, os quais recebem energia cinética e colidem com as partículas neutras presentes no gás, transferindo sua energia. Esse impacto provoca a liberação de mais elétrons do material que novamente são influenciados pelo campo elétrico e colidem com outras partículas, ocasionando a ionização do gás. (3, 4, 5). Esta técnica tem sido utilizada como principal ferramenta na nitretação, que consiste em um processo de difusão do nitrogênio elementar na superfície de ligas metálicas pela tecnologia de descarga luminosa. A inserção do nitrogênio por plasma, pelo processo denominado nitretação assistida a plasma, permite que o mesmo se combine com alguns elementos de liga formando um filme de nitretos que influenciam nas propriedades do material (6, 7, 8, 9, 10).

A nitretação assistida a plasma apresenta um grande número de variáveis de processo, abrindo novas perspectivas no campo de endurecimento superficial dos materiais, sendo possível alterar diversos parâmetros que influenciam diretamente no tratamento e conseqüentemente na camada nitretada, como, tensão elétrica; corrente elétrica; temperatura; tempo de nitretação; quantidade de gases (nitrogênio, hidrogênio, argônio) e limpeza por “*sputtering*” da peça (6).

O objetivo deste estudo foi investigar algumas das variáveis que compõe o processo de nitretação assistida a plasma e posterior deposição de nitreto de titânio, avaliando os resultados obtidos através de ensaios pré-determinados e comparativos com corpos de prova compostos de aço SAE 1045, comumente utilizadas na indústria. O procedimento foi executado em duas etapas. A primeira etapa se refere à nitretação assistida a plasma e a segunda etapa a deposição de nitreto de titânio pelo processo PVD por Sputtering, sendo essa última o procedimento selecionado para o revestimento (11, 12, 13).

Metodologia

Preparação do substrato aço SAE 1045

Como substrato foi selecionado chapas de aço SAE 1045 que apresentam 0,25% a 0,80% de carbono, sendo denominadas ligas de médio carbono e, possuem algumas características básicas como, limite de escoamento em torno de 450 Mpa e limite de resistência a tração próximo a 650Mpa, boa ductilidade, tenacidade e soldabilidade (14). As chapas com

dimensões de 20mm x 50mm e ¼” de espessura, foram cortadas a laser, tendo em vista a baixa interferência deste processo na microestrutura do material após o corte. Posteriormente os corpos de prova foram retificados com auxílio de equipamento de retifica Marca: Magnum-Cut Modelo: RP6330A. O polimento foi realizado após o processo de retifica, o mesmo foi realizado pela empresa Rinox Polimentos LTDA. Após o polimento as peças foram limpas com álcool etílico, a fim de retirar a massa de polimento e evitar que ocorra a oxidação do aço. A limpeza dos substratos foi realizado com o auxílio de equipamento de ultrassom Marca Unique, Modelo UltraCleaner 700, capacidade de 700ml, com uma frequência 55kHz, potência 40W e tempo de residência de 5min. Como fluido de limpeza, foi utilizado, álcool etílico e com auxílio de um secador de cabelos convencional, apenas com ar gelado, por aproximadamente 2 minutos foi realizado a secagem dos substratos.

Nitretação assistida a plasma e revestimento de NiT pelo processo PVD

O processo de nitretação assistida a plasma tem como objetivo preparar o substrato para receber o recobrimento com nitreto de titânio e aumentar a dureza da superfície (15, 16). Para este processo foi utilizado o equipamento multifunção da empresa Nanoplas Precision Industries machines Ltda. que realizou a nitretação e o recobrimento. O sistema que monitora o processo, foi desenvolvido em sua integralidade pela empresa, controlando em tempo real parâmetros que influenciam no processo.

A deposição de nitreto de titânio foi realizada via sputtering, sendo que a configuração do magnetron é do tipo retangular.

Setups

Foram realizados três sistemas diferentes a fim de poder avaliar se existe alguma variação efetiva nos resultados finais, segue abaixo nas tabelas 1,2 e 3 os diferentes setups.

Tabela 1 - Setups amostra 2

Configurações		Amostra 02			
		Nitretação		Recobrimento	
		Limpeza	Ciclo	Ti	TiN
Pressão (Torr)		2,60E+00	1,80E+00	7,50E-04	1,00E-03
Gases (sccm)	Ar	107		12	12
	H ₂	44	44		
	N ₂		12		5
Tensão (V)		400	560	550	500
Corrente (A)		0,9	0,8	1,5	1,2
Temperatura int (°C)		216	212		
Temperatura est (°C)		23,4	23,4	23,4	23,4
Tempo (min)		90	40	15	60

Tabela 2 - Setups amostra 3

Configurações		Amostra 03			
		Nitretação		Recobrimento	
		Limpeza	Ciclo	Ti	TiN
Pressão (Torr)		2,40E+00	1,80E+00	7,50E-04	1,00E-03
Gases (sccm)	Ar	107		12	12
	H ₂	44	44		
	N ₂		12		5
Tensão (V)		400	560	550	500
Corrente (A)		0,9	0,8	1,5	1,2
Temperatura int (°C)		216	212		
Temperatura est (°C)		23,4	23,4	23,4	23,4
Tempo (min)		90	40	15	30

Tabela 3: Setups amostra 4

Configurações		Amostra 04			
		Nitretação		Recobrimento	
		Limpeza	Ciclo	Ti	TiN
Pressão (Torr)		2,40E+00	1,80E+00	7,50E-04	1,00E-03
Gases (sccm)	Ar	107		12	12
	H ₂	44	44		
	N ₂		12		5
Tensão (V)		400	560	550	500
Corrente (A)		0,9	0,8	1,5	1,2
Temperatura int (°C)		216	212		
Temperatura est (°C)		23,4	23,4	23,4	23,4
Tempo (min)		90	40	15	120

A amostra 1, corresponde a amostra em bruto, que servirá como comparativo inicial aos três sistemas desenvolvidos.

Na nitretação, o plasma foi gerado e mantido estável, já para o recobrimento com TiN, o plasma gerado é aprisionado nas linhas de campo do *magnetron*, como ilustra a Figura 1.

**Figura 1 - Recobrimento, plasma ativo no magnetron**

Após o recobrimento com as diferentes configurações, os substratos, apresentaram diferentes tonalidades de camada, provavelmente por sua espessura, conforme a Figura 2.

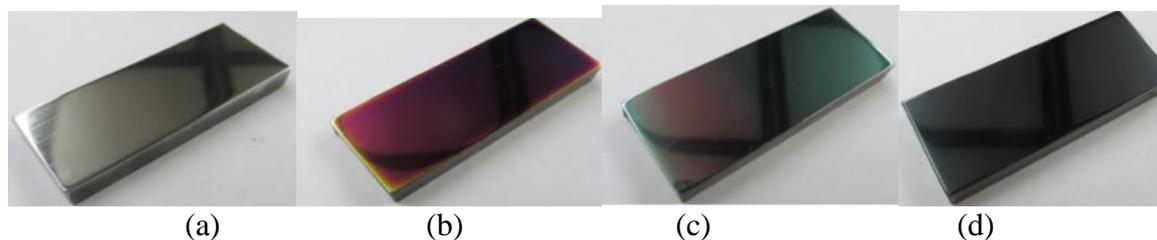


Figura 2 - Corpos de prova dos quatro sistemas em análise, (a) amostra em bruto (amostra 1); (b) amostra com 30 minutos de TiN (amostra 3); (c) amostra com 60 minutos de TiN (amostra 2); (d) amostra com 120 minutos de TiN (amostra 4).

Caracterização do revestimento

A análise superficial do revestimento, para o corpo de prova revestido por 60 min, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS), onde foi realizada a ruptura da camada de nitreto de titânio do substrato com nitrogênio líquido, a fim de caracterizar as dimensões do revestimento. Para o ensaio de desgaste foi utilizado o equipamento tribômetro, controlado computacionalmente, com a configuração do tipo “ball on plate” o qual seguiu os seguintes parâmetros: esfera de alumina (cerâmica) de 4,76 cm de diâmetro; Força normal aplicada de 0,5N; Frequência de 1 Hz; Trilha de 2 mm de dimensão; tempo total de desgaste para avaliar o recobrimento de 01 minuto; Tempo total de desgaste de 10 minutos. Este procedimento de análise ocorreu nos quatro sistemas. A aderência foi realizada seguindo as diretrizes contidas na VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (17), utilizando o equipamento durômetro com cargas de 60 kgf; 100 kgf; 150 kgf; 187,5 kgf; 250 kgf. A rugosidade foi avaliada no equipamento rugosímetro. Foi realizado medidas nos corpos de prova de todos os sistemas. Para tomada de medições foi utilizado ponteira de diamante, indicada para superfícies de baixa rugosidade, com comprimento da medição de 4 mm. A caracterização da molhabilidade foi desempenhada utilizando o equipamento de molhabilidade por gota séssil, sendo a aquisição de dados realizada através do Software SurfTens 4.5.

Todos procedimentos experimentais foram realizados nas dependências do Laboratório de Metrologia da Universidade FEEVALE, com exceção dos ensaios de desgaste e molhabilidade que foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

Resultados

Microestrutura superficial

A microestrutura superficial dos corpos de prova foi avaliado após o corte dos mesmos no comprimento em 8 mm, afim de buscar o deslocamento da camada de TiN, de forma a definir se efetivamente ocorreu a deposição de TiN, foi utilizado os corpos de prova recobertos por 60 min. A Figura 3 (a), mostra a microestrutura superficial após a fratura

transversal do corpo de prova, em aumento de 650x, obtido com MEV, a qual, é possível observar que existem duas zonas distintas, substrato e superfície, essa diferença pode ser atribuída ao estiramento no momento da ruptura.

O EDS foi realizado no mesmo local, com um aumento de 850x, conforme Figura 3 (b), no qual é possível verificar a presença de Ti nos pontos 5, 6, 10, 11, 12. Nos pontos 10, 11 e 12 na Figura 6, podem se inferir que a presença de Ti se dá pelo fato de esses pontos estarem localizados na superfície, em contra partida os pontos 1, 2, e 3 que foram marcados inteiramente no substrato, não acusaram a presença de Ti.

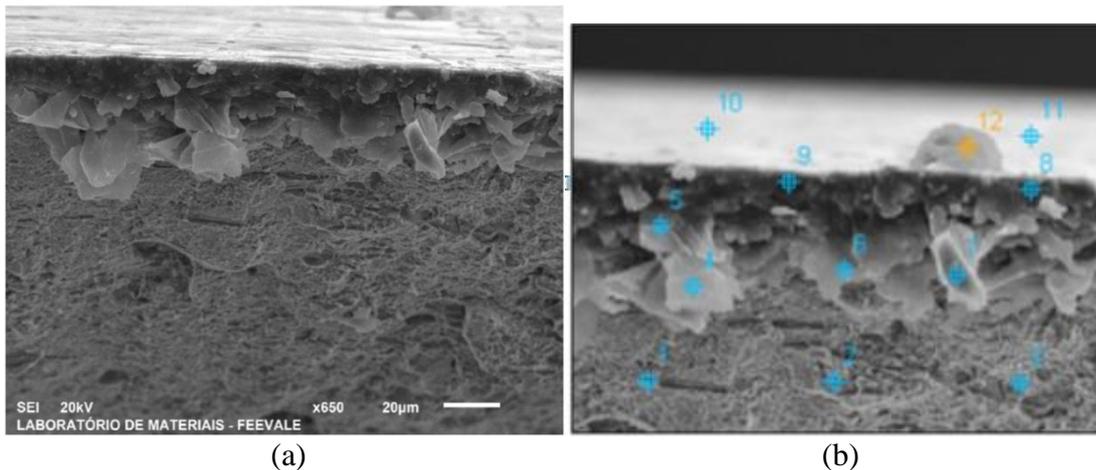


Figura 3 - (a) Microestrutura superficial, aumento 650x; (b) EDS 850x

Nos pontos 5 e 6, que também apontaram a presença de Ti, podem ser entendidos pelo fato da camada ter deslocado, e haver uma sobreposição desta, uma vez que a camada é de aprox. 0,5 μm , como é possível observar na Figura 4. A presença de outros elementos como o Au, se dá pelo fato da preparação da amostra, que é recoberta com Au. Os compostos Fe e Zn, são característicos do aço.

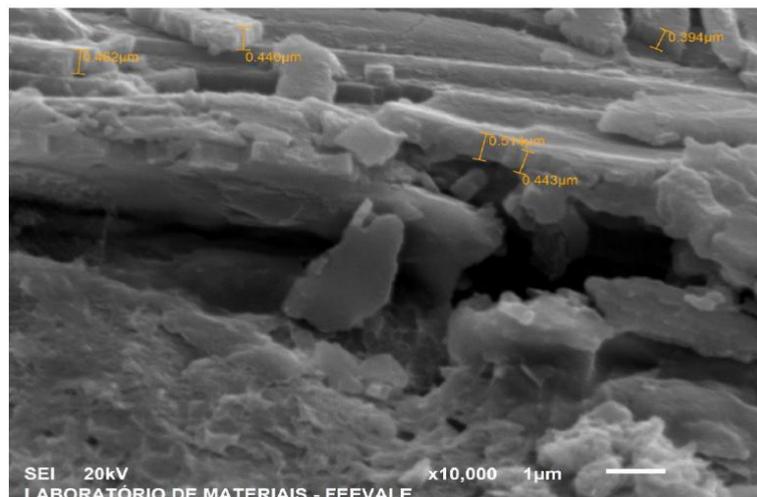


Figura 4 - Microestrutura superficial, aumento de 10.000x

A porcentagem atômica dos elementos presentes no revestimento e no substrato segue apresentados de forma resumida Tabela 4.

Tabela 4: Porcentagem atômica dos elementos com magnificação de 850x.

	Ti-K	Fe-K	Zn-K	Au-L
Base (876)_pt1	0.38	39.62	0.10	0.47
Base (876)_pt2	0.03	39.68	0.10	0.41
Base (876)_pt3	0.00	39.90	0.00	0.25
Base (876)_pt4	3.23	30.64	0.00	20.16
Base (876)_pt5	20.62	14.37	0.33	15.28
Base (876)_pt6	19.16	26.21	0.58	14.72
Base (876)_pt7	3.14	19.49	5.34	42.80
Base (876)_pt8	2.87	35.23	0.15	3.65
Base (876)_pt9	0.85	38.81	0.12	1.99
Base (876)_pt10	16.44	31.44	0.17	4.51
Base (876)_pt11	16.13	31.23	0.03	4.66
Base (876)_pt12	18.49	30.58	0.06	5.00

Seguindo a análise em outro diferente ponto com uma magnificação maior foi obtido a imagem representada na Figura 5 (a), na qual é possível observar a fina camada de TiN, bem como um deslocamento da mesma, em relação ao substrato. A fim de verificar efetivamente se a camada contém Ti, foi realizado o ensaio de EDS, desta mesma região, o qual pode ser conferido na Figura 5 (b).

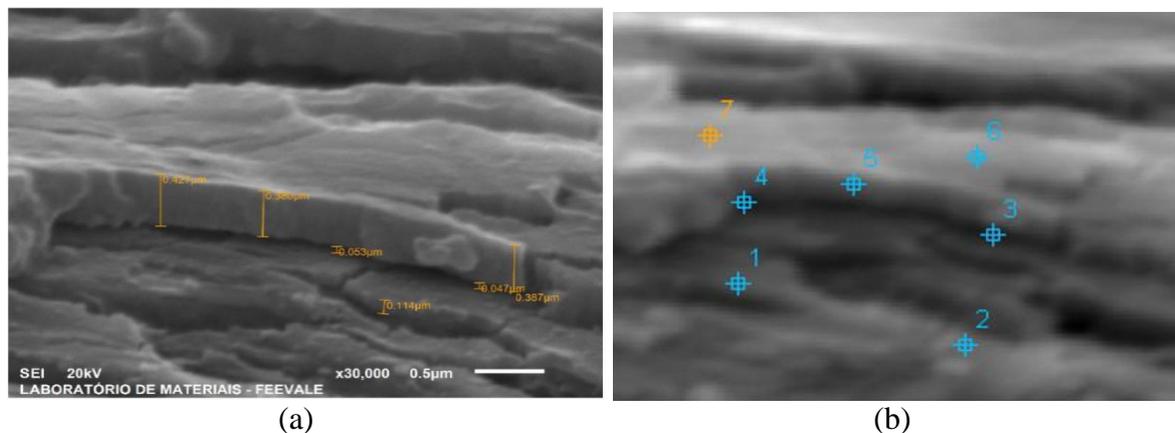


Figura 5 - (a) Microestrutura superficial, aumento de 30.000x; (b) Ensaio de EDS, aumento de 20.000x

A porcentagem atômica dos elementos presentes no revestimento e no substrato segue apresentados de forma resumida Tabela 5.

Comparando a tabela em relação aos pontos analisados, é possível verificar que, os pontos 1, 2 e 3 encontra-se no substrato e apresentando elementos característicos do aço, como o Fe, C e Mn.

Observando os pontos 4, 5, 6 e 7, que estão dispostos sobre a camada deslocada, pode-se verificar a presença de Ti, em baixas proporções, tendo em vista o modelo de como é analisado, que captura não somente a fina camada, mas também uma certa quantidade do substrato.

Essa diferença pode ser vista, comparando os pontos 1 e 7, onde percebe-se o acréscimo da concentração de Ti no ponto 7.

Após a verificação destas duas análises em diferentes pontos da amostra, pode-se identificar a presença de Ti, evidenciando que ocorreu a deposição realizada pelo processo *de sputtering*, (18).

Tabela 5 - Porcentagem atômica dos elementos com magnificação de 20.000x

	C-K	N-K	Ti-K	Mn-K	Fe-K	Au-L
<i>Base (872)(1)_pt1</i>	2.63	0.74	0.94	0.00	35.24	0.89
<i>Base (872)(1)_pt2</i>	1.46	0.00	1.52	0.00	33.42	4.89
<i>Base (872)(1)_pt3</i>	2.43	1.57	0.57	0.57	33.29	4.06
<i>Base (872)(1)_pt4</i>	0.00	0.00	3.34	0.26	31.23	2.49
<i>Base (872)(1)_pt5</i>	0.00	0.00	3.57	0.54	32.60	1.04
<i>Base (872)(1)_pt6</i>	0.00	0.00	2.82	0.73	33.43	0.67
<i>Base (872)(1)_pt7</i>	2.62	2.16	2.86	1.22	30.88	2.35

Desgaste

O desgaste pode ser definido como o dano a uma superfície sólida causada pela remoção ou alteração do material pela ação mecânica de um sólido, líquido ou gás em contato. Apesar de o fenômeno ser muito mais pronunciado na superfície, geralmente há deterioração gradual que deve ser levada em conta na análise de problemas e falhas por desgaste. Também deve se assumir com cautela que o desgaste é um fenômeno totalmente mecânico, já que a corrosão química pode estar associada com outros fatores de desgaste (19). O ensaio realizado simula o desgaste que acontece entre a esfera de alumina e as amostras, tendo como resposta o coeficiente de atrito desenvolvido para cada sistema. Devido ao filme ser extremamente fino, os substratos forma submetidos a duas análises, variando-se o tempo de residência dos corpos de prova com a esfera de alumina (19). A primeira análise consistiu em avaliar o coeficiente de atrito com tempo total de 60 segundos, e a segunda com tempo total de 600 segundos. Os resultados do ensaio com 60 segundos podem ser analisados, pelo gráfico da Figura 6.

Analisando o gráfico, é possível verificar que o coeficiente de atrito para os substratos recobertos com TiN são razoavelmente baixos, oscilando entre 0,12 e 0,20 aproximadamente, a partir dos 25 segundos, ocorre uma oscilação, aumentando gradativamente o coeficiente de atrito, supõem-se que esse comportamento seja causado pela fratura do revestimento, devido a elevação da curva até sua estabilização no intervalo próximo ao do sistema bruto. Porém a curva relacionada ao substrato bruto apresenta um coeficiente superior ao revestido ficando na faixa de 0,48 a 0,64. A elevação abrupta da curva, no intervalo de 0 a 10 segundos de ciclo, pode ser entendida como o tempo necessário para que o óxido da superfície fosse removido, pois nos ciclos subsequentes ocorreu a estabilização do sistema.

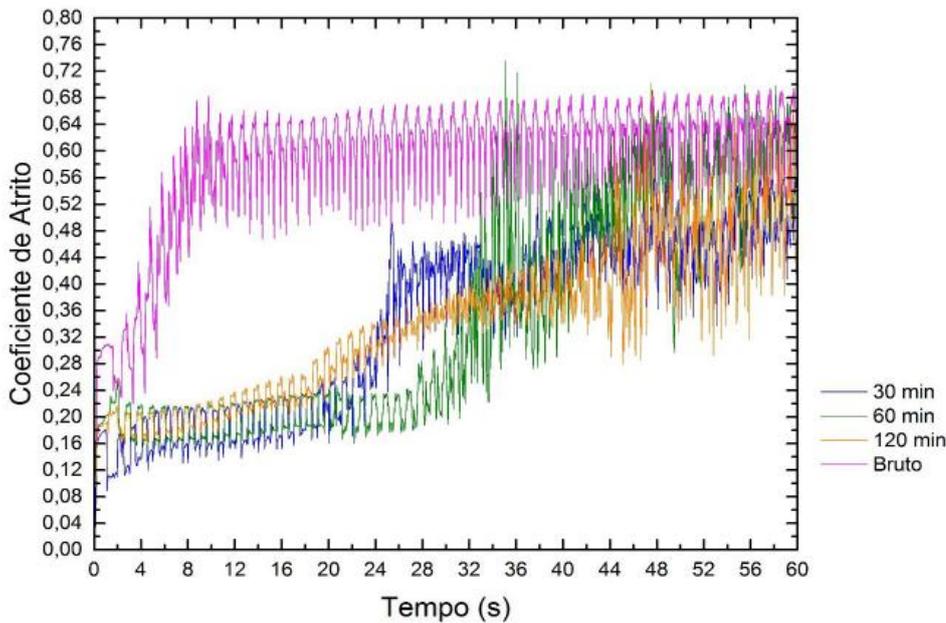


Figura 6 - Coeficiente de atrito para ensaio em 60 segundos

Trilhas de desgaste para tempo de 60 segundos

Seguindo com o coeficiente de atrito, as trilhas geradas para cada sistema podem ser observadas na Figura 7. Cada sistema apresenta comportamentos diferentes em relação ao desgaste gerado. A média dos desgastes pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6 - Média das trilhas de desgaste para 60 segundos

Amostra	Tamanho médio da trilha (μm)
Em bruto (polida)	56,172
30 min	76,275
60 min	35,020
120 min	22,925

O tamanho médio da trilha de desgaste pode ser entendido como quanto à esfera de alumina adentrou na superfície do substrato, porém além de adentrar, pode ocorrer o deslocamento do revestimento, atuando, desta forma, como um meio abrasivo aumentando o desgaste.

Comparando a Tabela 6, do tamanho médio das trilhas com as figuras referentes a cada sistema, é possível validar os valores encontrados.

No sistema bruto foi verificado desgaste razoável, característico dos aços, em contra partida, analisando as imagens dos demais sistemas foi possível verificar que a trilha característica do substrato recoberto com 30 min de TiN, apresenta um largura e desgaste consideravelmente maior que a do sistema de 60 min, que por sua vez, tem um desgaste superior a do sistema de 120 min.

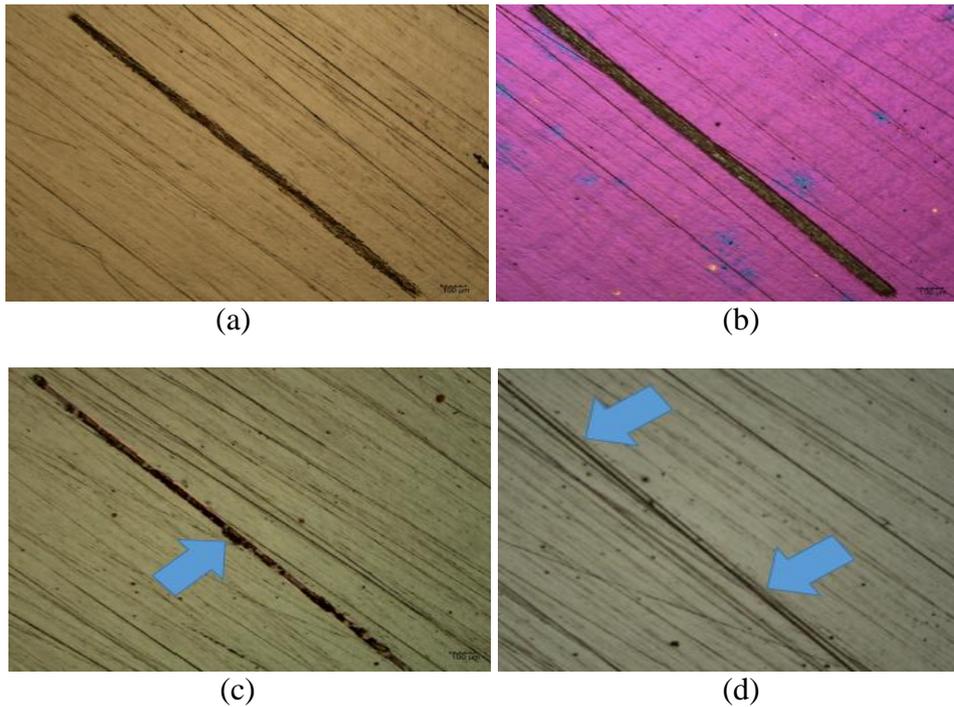


Figura 7 - (a) Trilha 60 segundos para amostra em bruto (polido); (b) Trilha 60 segundos para amostra com 30 minutos de TiN; (c) Trilha 60 segundos para amostra com 60 minutos de TiN; (d) Trilha 60 segundos para amostra com 120 minutos de TiN

Para o ensaio de 600 segundos, os resultados obtidos, para os quatro sistemas, seguem representados no gráfico da Figura 8. Observando o gráfico é possível notar uma elevação inicial e após a estabilização da curva no ciclo de 60 segundos para os sistemas 60 e 120min. Após os 60 segundos iniciais, supõe-se que a camada de revestimento tenha fraturado, pois o coeficiente de atrito se mantém constante e próximo à curva do sistema bruto. O comportamento diferenciado da curva para a amostra recoberta com 30 min de TiN, pode ser explicado pelo fato deste sistema não apresentar rupturas no revestimento TiN, porém foi observado a presença de desgaste.

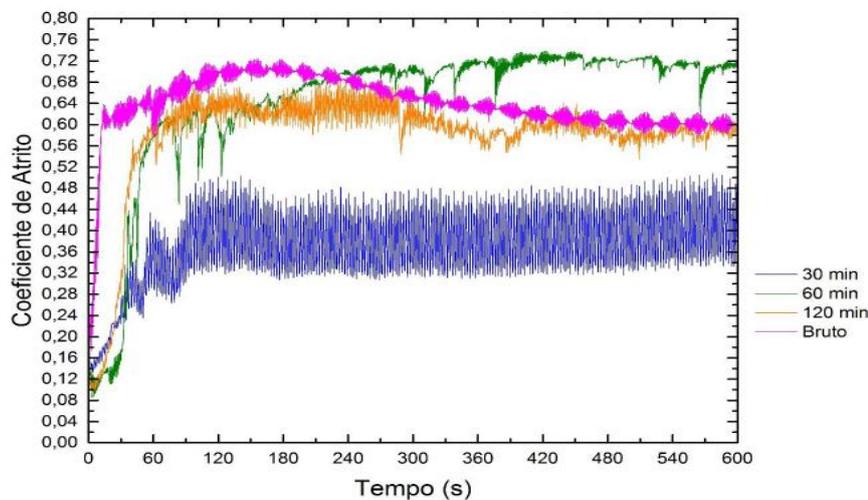


Figura 8 - Coeficiente de atrito para ensaio em 600 segundos

Trilhas de desgaste para tempo de 600 segundos

Seguindo com o coeficiente de atrito, as trilhas geradas para cada sistema podem ser observadas na Figura 9. Cada sistema apresenta comportamentos diferentes em relação ao desgaste gerado. A média dos desgastes pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7: Média das trilhas de desgaste para 600 segundos

Amostra	Tamanho médio da trilha (μm)
Em bruto (polida)	78,90
30 min	97,06
60 min	139,56
120 min	87,86

Analisando a Tabela 7 foi verificado que o sistema bruto apresentou menor valor para a média da trilha de desgaste. No entanto observou-se que a trilha do substrato bruto é uniforme, conforme denota a Figura 9(a), essa uniformidade se estende na trilha do sistema recoberto por 30 min, porém esta apresenta um aumento na sua espessura, essa diferença pode ser oriunda da espessura do revestimento, que visivelmente foi rompido, conforme Figura 9 (b). Para o substrato 60 min, foi observado que a trilha teve um aumento de aproximadamente 2 vezes em relação ao sistema bruto, podendo atribuir esse incremento, a fratura no revestimento ao longo da trilha, e em alguns pontos, é agravado pelo deslocamento do mesmo, conforme representado na Figura 9(c).

A média da trilha no CP recoberto por 120 min, apresentou valor superior em relação a média do sistema bruto, mas avaliando a Figura 9(d), foi possível observar que não ocorre fratura e ou deslocamento do recobrimento, bem como, o desgaste não chega a atingir o substrato, restringindo-se a abrasão da camada de TiN.

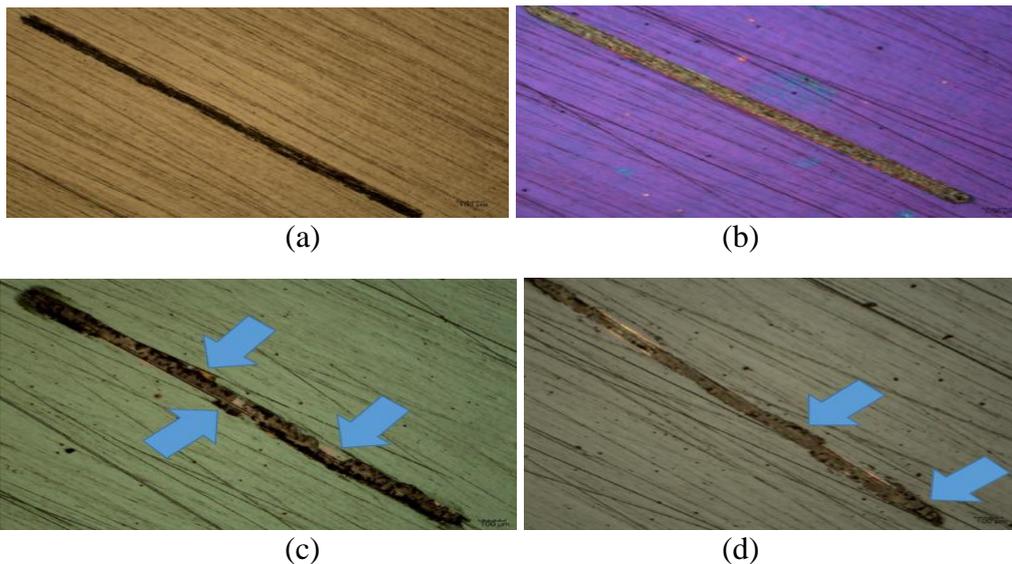


Figura 9 - (a) Trilha 600 segundos para amostra em bruto (polida); (b) Trilha 600 segundos para amostra com 30 minutos de TiN; (c) Trilha 600 segundos para amostra com 60 minutos de TiN; (d) Trilha 600 segundos para amostra com 120 minutos de TiN

Aderência

O teste de adesão Rockwell C da VDI 3824 avalia o tamanho e o tipo de delaminação e fissuras formadas em torno da impressão do indentedor (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2001) conforme Figura 10. Para indentações que apresentem os padrões semelhantes a HF 1, HF 2, HF 3 e HF 4 pode-se considerar que a adesão da camada ao substrato é boa. Para HF 5 e HF 6 a adesão pode ser considerada insatisfatória (17, 21).

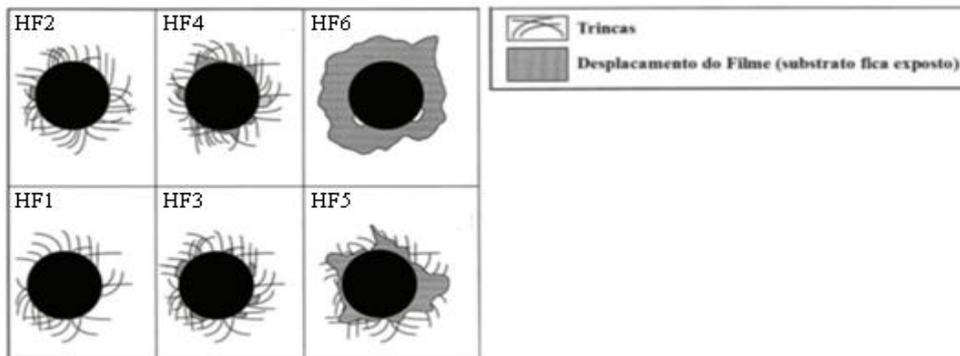


Figura 10 - Padrões para avaliação da adesão de uma camada a um substrato

Na sequência as Figuras 11, 12, 13 representam a superfície do revestimento TiN dos substratos recobertos por 30, 60 e 120 min, após o ensaio estático de indentação Rockwell com cargas de 60 a 250 kgf.

Para o sistema de 30 min, observando a Figura 11, em comparação com os padrões da VDI 3824 da Figura 10, não se observa nenhum tipo de dano ao substrato na circunvizinhança das indentações, tanto para cargas menores, quanto para a carga máxima. Pode-se considerar então que a adesão da camada ao substrato é boa. Para o substrato 60 min, que corresponde a Figura 12, observa-se um dano à estrutura do recobrimento, no carregamento de 60kgf, é possível notar que ocorrem fissuras e um início de delaminações, ao longo da indentação. O dano evoluiu em paralelo ao aumento de carga, denotando que o revestimento sofre falhas por lascamento da camada de TiN. Desta forma foi considerado que a adesão da camada ao substrato é insatisfatória, podendo ser classificada como HF 5 e HF 6.

A Figura 13, que representa o sistema de 120 min, diferentemente do que ocorre na amostra recoberta por 60 min, não se observa falhas coesivas (escamação) nos carregamentos iniciais, apenas a propagação de trincas e fissuras radiais ao longo da indentação. Já no carregamento de 250 kgf, é possível observar falhas de delaminação, em que a camada sofre deslocamento, sendo possível ver o substrato. No foi observado que o dano da indentação foi menos severo em comparação com a amostra recoberta por 60 min. Pode-se considerar que a adesão da camada é boa, podendo-se classificar como intermediária, ficando entre HF 3 e HF 4.

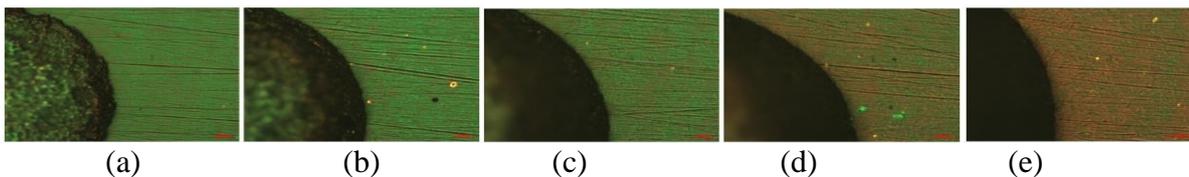


Figura 11 - Superfície do revestimento TiN recoberto por 30 min, após ensaio estático de indentação Rockwell com cargas: (a) 60kgf; (b) 100kgf; (c) 150kgf; (d) 187,5kgf; (e) 250kgf

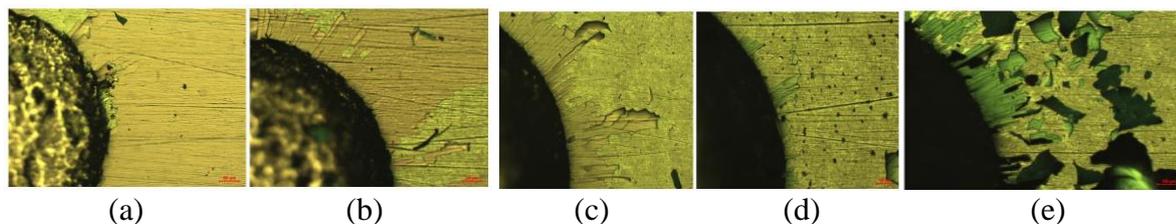


Figura 12 - Superfície do revestimento TiN recoberto por 60 min, após ensaio estático de indentação Rockwell com cargas: (a) 60kgf; (b) 100kgf; (c) 150kgf; (d) 187,5kgf; (e) 250kgf

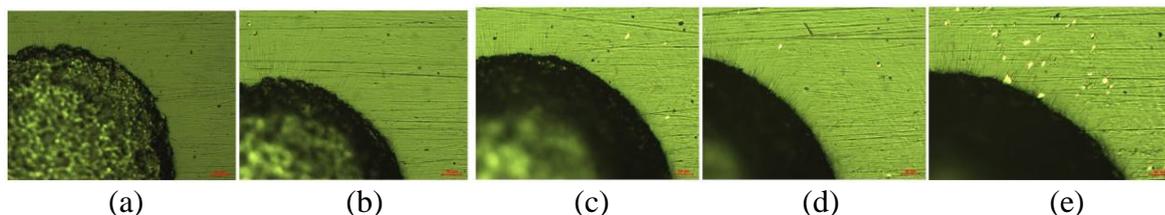


Figura 13: Superfície do revestimento TiN recoberto por 120 min, após ensaio estático de indentação Rockwell com cargas: (a) 60kgf; (b) 100kgf; (c) 150kgf; (d) 187,5kgf; (e) 250kgf

A baixa aderência ocorrida no substrato recoberto por 60 min levou a utilização da mesma na análise da microestrutura superficial, citado na página 5 deste estudo.

Rugosidade

Seguem representado na Tabela 8 os resultados obtidos para o ensaio de rugosidade médios Ra (μm), para cada sistema estudado.

Tabela 8 - Rugosidade média Ra para os sistemas

Amostra	Rugosidade Ra média (μm)
Bruto (polida)	0,0327
30 min de TiN	0,0360
60 min de TiN	0,0334
120 min de TiN	0,0377

Segundo a Tabela 9, foi observado um incremento na rugosidade média Ra, após o processo de nitretação e recobrimento. Resultados semelhantes forma encontrados na literatura, onde se constatou que, os tratamentos de nitretação e recobrimento aumentaram a rugosidade das amostras significativamente (15, 21). Por inspeção visual é possível constatar que o aspecto da superfície se alterou, pois depois dos tratamentos as amostras se tornaram menos brilhantes do que as amostras sem nenhum tratamento. Embora a literatura base tenha utilizado TiO_2 , como recobrimento, óxidos e nitretos possuem similares funções como relação ao desgaste abrasivo, sendo que cada qual, possui aplicações específicas (22, 23).

Molhabilidade

Do ponto de vista macroscópico, a molhabilidade de uma superfície é caracterizada por um parâmetro chamado ângulo de contato (θ), que é uma medida do quanto à água pode espalhar-

se sobre a superfície (24). O ângulo de contato (θ) é medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície.

Os dados para análise de molhabilidade foram obtidos através de medições do ângulo de contato, sendo que a aquisição de dados realizada através do Software Surf-tens 4.5. Após a medição foi possível montar a Tabela 9, na qual se pode observar o ângulo médio de molhabilidade para os sistemas analisados.

Tabela 9 - Ângulo médio de molhabilidade das amostras

Amostra	Molhabilidade (Ângulo)
Bruto (polida)	98,34 ± 2,36
30 min	99,42 ± 3,0
60 min	96,42 ± 1,9
120 min	91,28 ± 1,3

Segundo a literatura, para as superfícies assumirem caráter hidrofóbico, o ângulo de contato deve ser maior que 90 graus ou hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90 graus. Outro parâmetro associado à caracterização molhabilidade é a histerese de ângulo de contato, que está associada à facilidade ou dificuldade de uma gota deslizar (ou rolar) para fora de uma superfície. As superfícies hidrofóbicas possuem baixa histerese de ângulo de contato (23, 24). Analisando a Tabela 10, pode-se dizer que as superfícies apresentam características hidrofóbicas, tendo em vista que o ângulo médio de contato entre a superfície e a água, ficou acima de 90°.

Conclusão

Quanto ao processo de nitretação assistida a plasma, pode-se dizer que o procedimento realizado não foi efetivo, tendo em vista que foi realizada a uma temperatura abaixo do necessário para ocorrer à correta difusão de N₂ na superfície das amostras.

Quanto ao recobrimento com TiN, após os ensaios realizados conclui-se que o processo de deposição foi efetivo, pois se constatou a presença de Ti na superfície das amostras. O coeficiente de atrito da camada de TiN é menor se compararmos com a superfície em bruto (polida). Quanto maior o tempo de deposição, maior a resistência ao desgaste, pressupondo que a camada depositada é mais espessa, como indicou o ensaio de desgaste. A espessura da camada, para os três sistemas recobertos com TiN, incrementou a rugosidade. A falta de aderência na amostra recoberta por 60 min pode ter sido ocasionada por algum erro de procedimento na preparação da nitretação, bem como no recobrimento em si. O fato é que essa delaminação contribuiu indiretamente para a realização do ensaio de microestrutura superficial. O ângulo de molhabilidade menor para amostras recobertas, provavelmente devem estar relacionado ao incremento da rugosidade, bem como a introdução de porosidade na superfície através do revestimento;

Bibliografia

- (1) WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology**: Sputtering of Compound Materials, Springer, 2004.
- (2) VAZ, F. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films. **Thin Solid Films**, v. 447-448, p. 449-454, 2004.

- (3) ZHAO, C.; LI, C. X.; DONG, H.; BELL, T. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2320-2325, 2006.
- (4) TOUIMI, S.; JAUBERTEAU, J. L.; JAUBERTEAU, I.; AUBRETON, J. Plasma chemistry and diagnostic in an Ar - N₂ - H₂ microwave expanding plasma used for nitriding treatments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n. 20, 2010, Article ID: 205203.
- (5) BRAIC, M.; BALACEANU, M.; VLADESCU, A.; KISS, A.; BRAIC, V.; EPURESCU, G.; DINESCU, G.; MOLDOVAN, A.; BIRJEGA, R.; DINESCU, M. Preparation and characterization of titanium oxynitride thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8210-8214, 2007.
- (6) KARAKAN, M.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 49, p. 241-246, 2003.
- (7) HIROHATA, Y.; TSUCHIYA, N.; HINO, T. Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma. **Applied Surface Science**, v. 169-170, p. 612-616, 2001.
- (8) ASHRAFIZADEH, F. Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 173-174, p. 6-1200, 2003.
- (9) O'BRIEN, J. M., GOODMAN, D., "Plasma (Ion) Nitriding of Steels. In: ASM INTERNATIONAL ASM Handbook: Heat Treating", *ASM International*, v. 4, pp. 944-954, 1991.
- (10) MALISKA, A. M.; DE OLIVEIRA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 128-134, 2001
- (11) CHUNG, K.H.; LIU, G. T.; DUH, J.B.; WANG, J. H. Biocompatibility of titanium aluminum nitride film coating on dental alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p. 745-749, 2004.
- (12) PIERSON, H. CVD/PVD coatings. **Metals Handbook: Corrosion**, v.13, ASM International, Metals Park, Ohio, p.456-458, 1987.
- (13) WENGINOWICZ, A. **Estudo Visando Otimizar Configurações de Indução Magnética para uso em um Magnétron em Reator de Plasma**. 2007. Tese (Mestrado em Engenharia) Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.
- (14) NUNES, L.P.; KREISCHER, A.T. **Introdução à metalurgia e aos materiais metálicos**, Rio de Janeiro, 2010.
- (15) LEE, I.; PARK, I. Microstructures and mechanical properties of surface-hardened layer produced on SKD 61 steel by plasma radical nitriding. **Materials Science and Engineering**, v. 449-451, p. 90-893, 2007.
- (16) STRÄMKE S.; DRESSLER S. Plasma nitriding using pulsation: a surface treatment without pollution. **Industrial Heating**, v.52, n.9, p. 18-20, 1985.
- (17) VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 3824: Quality assurance of PVD and CVD hard coatings** Düsseldorf, v. 4, 2001.
- (18) Metin E.; Inal O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, p.2783- 2788, 1987.
- (19) MA G.; WANG L.; GAO H.; ZHANG J.; REDDYHOFF T. The friction coefficient evolution of a TiN coated contact during sliding wear. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 109-115, 2015.
- (20) MICHLER T.; GRISCHKE M; BEWILOGUA K.; DIMIGEN H. Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti – C:H deposition on X20Cr 13 ferritic stainless steel. **Thin Solid Films**, v.322, p.206-212, 1998.
- (21) RIBEIRO, K. J. B.; SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; BRITO, R. A.; BARBOSA, J. C. P.; ALVES JR. C. Industrial application of AISI 4340 steel treated by in cathodic cage plasma nitriding technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 479, p. 142-147, 2008.
- (22) LEITE, A. L. **Comportamento Tribológico do aço Sae 10B30 revestido com TiO₂ depositado por plasma**. 2012. Tese (Mestrado) Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville, Santa Catarina, Brasil, 2012.
- (23) LI, X.; REINHOUDT, D.; CALAMA, M. C. What do we need for a superhydrophobic surface: A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society**, Rev. 36, p.1350-68, 2007.
- (24) JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H., *Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces*, New York, Marcel Dekker, 1993.