

RENAN OSS GIACOMELLI

EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E COMPORTAMENTO
TRIBOLÓGICO DE FILMES DE DLC EM SUBSTRATOS DE
FERRO FUNDIDO CINZENTO E NODULAR

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

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli
de Mello

Co orientador: Dr. Eng. Cristiano Binder

FLORIANÓPOLIS

2015

Giacomelli, Renan Oss
EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E COMPORTAMENTO
TRIBOLÓGICO DE FILMES DE DLC EM SUBSTRATOS DE FERRO FUNDIDO
CINZENTO E NODULAR / Renan Oss Giacomelli ; orientador,
José Daniel Biasoli de Mello ; coorientador, Cristiano
Binder. - Florianópolis, SC, 2015.
167 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e
Engenharia de Materiais. 3. Diamond-like Carbon. 4.
Nitretação a Plasma. 5. Ferro Fundido Cinzento e Ferro
Fundido Nodular. I. de Mello, José Daniel Biasoli . II.
Binder, Cristiano. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. IV. Título.

Renan Oss Giacomelli

**EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE FILMES DE DLC EM
FERRO FUNDIDO CINZENTO E NODULAR**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 03 de Setembro de 2015

Prof. José Daniel de Mello,
Doc.-Ing.
Orientador (EMC/UFSC)

Cristiano Binder, Dr. Eng.
Coorientador (EMC/UFSC)

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador – PGMAT/UFSC

Banca examinadora:

Prof. Dr^a Henara Lilian Costa

Prof. Dr. Henrique Cezar
Pavanati

Tatiana Bendo, Dr^a. Eng.

*Aos meus pais, José Antônio
Giacomelli e Maria Bertília
Giacomelli e à minha namorada
Tálita Bitencourt Pereira.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de fazer um agradecimento especial ao Professor Aloísio Nelmo Klein, cuja visão e dedicação permitiu a existência do Laboratório de Materiais como local de excelência científica e tecnológica.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello e Dr. Cristiano Binder, cuja dedicação e atenção foram primordiais para a qualidade da formação que me foi oferecida, além da contribuição através da vasta experiência e conhecimentos técnicos.

Aos meus amigos, Pedro Besen Soprano e Diego Berti Salvaro, com os quais tive o prazer de trabalhar em conjunto durante todo esse período.

Aos meus alunos de iniciação científica, Bernardo Sena da Silva e Carolina Silvério, com os quais pude aprender muito enquanto repassava o máximo de conhecimentos, e cuja ajuda foi essencial para o bom andamento das atividades.

Aos técnicos do laboratório, Paulo Fabiano Orsi, Anderson Onofre e Frederico Pereira Jr., que sempre me ajudaram e repassaram seus conhecimentos quando necessitei.

Aos meus amigos, Gustavo Paz, Eduardo Vieira, Guilherme Neves, Guilherme Pereira, Ita, Darabas, Cléber, Gilberto, Maísa, Shioga, Francesco pelos bons momentos de descontração e pelas ótimas conversas.

Aos demais amigos e colegas, sem exceções, tornando o ambiente de trabalho um local agradável e produtivo.

*"A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original."*

Albert Einstein

RESUMO

Filmes finos de carbono amorfo, chamados *Diamond-like carbon* (DLC), tem atraído a atenção da comunidade industrial e científica graças as suas excepcionais propriedades mecânicas e tribológicas. Recentemente no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC, foi desenvolvido um processamento via PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) para substratos de aço carbono. O processo consiste da nitretação e posterior deposição de um filme de DLC hidrogenado do tipo a-C:H, patenteado com o nome de CHI®. Neste contexto, o entendimento da influência de materiais alternativos de substrato com potencial aplicação industrial nas propriedades dos filmes, durante e após o processamento PECVD, é essencial. Dentre estes materiais, destacam-se os ferros fundidos cinzentos (FC) e ferros fundidos nodulares (FN) pela sua ampla gama de aplicações industriais, além da alta resistência mecânica à fadiga e ao desgaste em sua faixa de custo. Todavia, um fator crítico para a utilização destes materiais como substratos para aplicação de revestimentos é a presença de discontinuidades na camada metálica superficial na forma de grafitas lamelares no caso do FC e esféricas no caso do FN. No presente estudo, foram investigadas as propriedades das camadas nitretadas e de DLC do processo CHI® aplicado ao FC e ao FN, com foco na influência dos diferentes tipos de grafitas na topografia após o processo e no desempenho tribológico dos filmes de DLC. Amostras de ambos os materiais com a superfície polida foram tratadas com o processo CHI®, o qual gera alterações de grande magnitude em ambos os materiais, aumentando a rugosidade inicial média (S_q) em três vezes para o FN e em cinco vezes para o FC. Além disso, o processo causa o surgimento de

elevações de até 20 μm sobre as grafitas lamelares do FC. Foi demonstrada a propriedade de bloqueio à difusão causada pelas lamelas de grafitas dependendo da sua orientação em relação à superfície através de análises de DRX, EDS em linha, MEV e perfis de microdureza. Desta forma, é possível afirmar que as grafitas com orientação inclinada em relação a superfície de tratamento são as mais críticas para o surgimento das elevações em FC. Para o FN, o efeito dos nódulos de grafita na superfície se refletiu em diferentes profundidades das depressões na topografia associadas às mesmas, onde ocorreu um aumento significativo destas profundidades após a nitretação provavelmente associado ao processo de *sputtering*, e uma subsequente redução da profundidade das depressões devido a um efeito de preenchimento pelo filme de DLC. Adicionalmente, foram realizados ensaios tribológicos de durabilidade a seco em atmosfera ambiente, onde ambos os materiais revestidos são submetidos à condições cada vez mais severas até a falha do filme. Ambos materiais obtiveram valores de durabilidade (Força Normal x Distância de deslizamento) semelhantes. Todavia, os ensaios com FC apresentaram um coeficiente de atrito (COF) de 0,06 no regime de lubricidade, muito inferior ao COF nos ensaios com FN (COF = 0,14). Através de ensaios de durabilidade interrompidos no regime de lubricidade, foi possível associar as diferenças no COF à formação de tribocamadas com fácil cisalhamento nas regiões efetivas de contato para o FC através de análises de MEV, EDS, espectroscopia Raman e interferometria óptica de luz branca. Estas tribocamadas provêm de reações com a atmosfera à medida que os debris são formados a partir da pista e da esfera, cominuídos e se acumulam nas elevações presentes na topografia do material. Debris semelhantes foram encontrados para o FN,

porém estes não se localizam na região efetiva de contato, se acumulando nas depressões presentes no material e evitando a formação das tribocamadas associadas ao baixo atrito. Finalmente, devido ao mecanismo de desgaste com deslocamentos associados às elevações na topografia, o filme de DLC em FC apresentou um volume desgastado três vezes superior ao em FN no ensaio interrompido analisado.

Palavras-chave: *Diamond-like Carbon*, nitretação à plasma, tribologia, ferro fundido cinzento, ferro fundido nodular.

ABSTRACT

Amorphous carbon thin films, called Diamond-like carbon (DLC), attracted the attention from the industrial and scientific communities due its outstanding tribological and mechanical properties. Recently, in the Materials Laboratory (LabMat) from UFSC, a PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) process was developed using plain carbon steel as substrate. The process consists of plasma nitriding followed by a coating with DLC with hydrogen (a-C:H), with a patent under the name CHИ®. In this context, the understanding of the influence that suitable alternative substrate materials have in the film properties, during and after the PECVD process, is essential. Among these materials, gray cast irons (FC) and nodular cast irons (FN) stand out due their vast industrial uses, consequence of its relative high mechanical strength associated with low cost. However, a critical issue regarding the usage of such materials with coatings is the presence of discontinuities on the metallic surface in the form of graphite flakes for FC and spheroidal graphite for FN. Therefore, the properties of nitrided and DLC layers produced using the CHИ® process applied in FN and FC substrates were investigated, focusing on the influence of different graphite morphology in the topography after the process and in the tribological behavior of DLC films. Samples of both materials with polished surfaces were treated using CHИ® process, which causes significant changes in the resulting topography, increasing the average roughness deviation (Sq) by threefold for FN and by fivefold for FC. Additionally, elevations as high as 20 µm were found on the topography of FC over graphite flakes after nitriding. These elevations could be related to the fact that graphite flakes act as a diffusion barrier for nitrogen depending on their orientation relative to the surface, shown

via DRX, EDS linescans, SEM imaging and microhardness profiles. It was possible to show that graphite flakes askew to the surface being treated represent the most critical points favoring the formation of elevations in FC. For FN, graphite nodules effect was mainly related to the depth of depressions, where a significant increase was found after nitriding possibly related to sputtering processes, after coating with DLC a decrease of these depths was observed due a filling effect related to DLC growth mechanisms. Additionally, tribological durability tests under dry conditions in humid air were conducted, where both coated materials were submitted to ever growing demanding conditions until the failure of films. Both materials provided similar durability values (Normal Load vs Sliding Distance), however, FC tests presented a friction coefficient (COF) of 0.06 during the lubricity regime, much lower values than FN (COF = 0.14). By stopping a test in the lubricity regime for both materials it was possible to link these differences in the COF to the formation of slippery tribolayers in the actual contact regions for FC, shown via SEM, EDS, Raman spectroscopy and white light interferometry. These tribolayers form from reactions with the atmosphere as debris are generated from wear of the test track and the sphere, grinded and accumulated in the elevations present on the topography of FC. Similar debris were found in FN, but these were rather into depressions than participating in the contact, prohibiting the formation of tribolayers related to low friction. Finally, DLC films on FC substrate presented a threefold increase on the wear volume compared to FN, in the same conditions of the interrupted durability test.

Key-words: Diamond-like Carbon, Plasma Nitriding, Tribology, Gray Cast Iron, Nodular Cast Iron.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos dos principais métodos de deposição de filmes de DLC.	27
Figura 2 – Diagrama de fases ternário de ligações em ligas de carbono amorfo-hidrogênio.	30
Figura 3 - Processos levando ao aumento ou decréscimo da quantidade de hidrogênio e ligações sp^3 em DLCs do tipo a-C:H.....	32
Figura 4 - Superfícies de ferros fundidos cinzentos após (A) nitretação gasosa e (B) nitretação a plasma. Superfícies de ferros fundidos nodulares após (C) nitretação gasosa e (D) nitretação a plasma.	36
Figura 5 - Exemplos de grafitas de diferentes morfologias expostas na superfície após o tratamento de nitretação a plasma. (A) seção transversal de FoFo Nodular nitretado , (B) seção transversal de FoFo cinzento nitretado e (C) superfície de FoFo cinzento nitretado com grafita exposta.....	37
Figura 6 - Exemplo do crescimento das camadas em ferros fundidos.	39
Figura 7 - Representação esquemática do filme de DLC aplicado em cilindros de ferro fundido.....	40
Figura 8 - Espectros Raman típicos de diferentes estruturas de carbono.	42
Figura 9 - Espectros Raman para diferentes tipos de laser e filmes de carbono amorfo com diferentes quantidades de hidrogênio. Em (A), espectros obtidos com laser visível verde de 514,5 nm e em (B) com laser UV de 244 nm.	44
Figura 10 - Análises de espectroscopia Raman sobre marca de esfera em ensaio realizado com atmosfera de nitrogênio sem umidade com filmes de DLC altamente hidrogenados.....	45
Figura 11 – Bandas características do grafite cristalino.....	46
Figura 12 – Microestrutura típica de um ferro fundido cinzento (A). Trinca sub-superficial nucleada em uma grafita lamelar após teste de erosão (B). Detalhes da estrutura lamelar das grafitas em amostra com ataque profundo (C).	48
Figura 13 - Microestrutura do ferro fundido nodular sem ataque (A). Detalhe da deformação causada pela concentração de tensão após ensaio de erosão a 30 μ m da superfície (B). Detalhe do espaço entre matriz e nódulo de grafita (C).	51
Figura 14 – (A) Detalhe de um nódulo de grafita exposto após fratura do material em baixa temperatura e (B) fratura de uma partícula	

metálica grande acima de uma grafita após desgaste inicial de um componente.....	52
Figura 15 – Organograma das atividades desenvolvidas para a produção de resultados.....	53
Figura 16 – Desenho técnico utilizado para a produção das amostras, todas as unidades estão em mm.....	54
Figura 17 – Imagens utilizadas para quantificação da área de grafitas superficiais. Imagem original em (A), imagem com regiões quantificadas de grafitas (vermelhas) e matriz metálica (cinza) em (B).	55
Figura 18 – Exemplo de utilização do espaço morfológico. Evolução do desgaste em ligas de ferro fundido com Cr-V.....	60
Figura 19 – (A) Exemplo de curva de Abbot-Firestone e (B) Curva real com os parâmetros Spk, Sk e Svk indicados.....	61
Figura 20 –(A) Mapa de alturas de aquisição em pista de desgaste, (B) projeção axonométrica com sentido de extração dos perfis e (C) perfil médio considerando todos os perfis da pista no sentido indicado....	62
Figura 21 – Sequência de cortes utilizado para análise das amostras revestidas.....	63
Figura 22 – Vista superior de uma amostra embutida e preparada. ..	64
Figura 23 – Configuração utilizada nos ensaios de durabilidade.	66
Figura 24 – Reator industrial instalado no LabMat.....	67
Figura 25 – Perfis de temperatura utilizados para processamento. Em (A) somente nitretação e em (B) nitretação seguida da deposição de DLC.....	69
Figura 26– Aspecto das superfícies retificadas, FC em (A) e FN em (B) (MEV).	72
Figura 27 - Seções transversais de amostra retificada de FoFo cinzento (A) e de FoFo nodular (B), regiões deformadas da superfície deformadas em destaque (MO).	73
Figura 28 – Aspecto das superfícies lixadas e polidas de FC em (A) e FN em (B) (MO).	74
Figura 29 – Seções transversais após processo de lixamento e polimento, com regiões com as grafitas expostas em destaque. Em (A) FoFo cinzento e em (B) FoFo nodular (MO).	75
Figura 30 - Área exposta de grafita após o polimento das amostras e da seção transversal do material.....	76
Figura 31 – Área exposta da superfície e do seção transversal de FoFo Cinzento.	77

Figura 32 – Microestrutura do Ferro Fundido Cinzento (Ataque: Nital 2%).....	78
Figura 33 – Microestrutura do Ferro Fundido Nodular.....	79
Figura 34 – Microdureza vickers da matriz perlítica para ambos os ferros fundidos analisados.....	80
Figura 35 - Espectros Raman das grafitas do FC e do FN	81
Figura 36 - Micrografias típicas utilizadas para a medição da espessura de camada de DLC. (A) FoFo cinzento e (B) FoFo nodular.....	83
Figura 37 - Espessura dos filmes de DLC em FoFo Cinzento e em FoFo Nodular.	84
Figura 38 – Perfil de microdureza Vickers – FoFo Cinzento.	85
Figura 39 – Perfil de microdureza Vickers – FoFo Nodular.....	86
Figura 40 – Espectros Raman antes da remoção da linha base para os dois materiais com a linha base destacada.	87
Figura 41 - Espectros Raman de filmes de DLC em superfícies de FC e FN após remoção da linha base.....	88
Figura 42 - Projeções axonométricas das superfícies de FC: (A) polidas , (B) nitretadas e (C) revestidas com DLC.....	91
Figura 43 - Superfícies de FoFo Cinzento nas três condições: (A) polidas, (B) nitretadas e (C) DLC, com detalhes das topografias em destaque.	93
Figura 44 – Detalhe de superfície após a nitretação com a formação de pequenas protuberâncias (em destaque).....	94
Figura 45 – Evolução da topografia – FC.....	96
Figura 46 - Evolução da topografia - FC	97
Figura 47 - Projeções axonométricas das superfície do FN polida (A), nitretada (B) e revestida com DLC (C).....	98
Figura 48 - Imagens de MEV das superfícies de FN nas três condições: (A) polidas, (B) nitretadas e (C) DLC.....	100
Figura 49 – Projeções 3D e 2D de nódulos de grafita expostos na superfície em amostras (A) polidas, (B) nitretadas e (C) com DLC. “ $Z_2 - Z_1$ ” representa a profundidade das depressões.....	102
Figura 50 - Profundidade média das depressões relacionadas às grafitas expostas na superfície nas três etapas de tratamento para o FoFo Nodular.	103
Figura 51 – Modelo de crescimento de acordo com modelo balístico.....	104
Figura 52 - Evolução topográfica – Parâmetros S_q e S_{dq} para FoFo Nodular.	105

Figura 53 - Evolução topográfica – Parâmetros Spk,Sk e Svk para FoFo Nodular.....	106
Figura 54 – (A)Espaço morfológico antes e após o processamento e (B) perfis 2D típicos observados em cada grupo morfológico.	109
Figura 55 - Projeções axonométricas de uma amostra de FC polida antes (A) e após (B) o tratamento térmico.	112
Figura 56 - Projeções axonométricas de amostras de FC retificadas antes (A) e após (B) o tratamento térmico.	113
Figura 57 – Parâmetros topográficos de Sq e Sdq em (A) para o grupo de amostras polidas e em (B) para o grupo de amostras retificadas antes e após o tratamento térmico.	114
Figura 58 - Parâmetros Sk, Spk e Svk para os dois grupos de amostras antes e após o tratamento térmico, em (A) para o grupo de amostras polidas e em (B) para o grupo de amostras retificadas.....	114
Figura 59 - Difractometria de raios-x para amostras nitretadas de FoFo cinzento e nodular.	116
Figura 60 - Análises de EDS em área nas camadas de nitretos próximas a grafitas (% em massa). Análise em regiões acima e abaixo da grafita em (A) e detalhe de região acima da grafita em (B).....	117
Figura 61 – Análise de EDS em região com lamela de grafita localizada a 20 µm da superfície.	119
Figura 62 – Representações das orientações de grafitas estudadas nos três casos. Em (A) vista da seção transversal, com locais escolhidos para análise de EDS destacados e em (B) representação em perspectiva das lamelas de grafita em relação à superfície.	119
Figura 63 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 1: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.....	121
Figura 64 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 2: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.....	122
Figura 65 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 3: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.....	123
Figura 66 - (A) Perfis de microdureza em regiões com e sem o efeito de bloqueio das grafitas e (B) exemplo das regiões onde a análise foi feita com e sem o efeito de bloqueio (MEV).	124
Figura 67 – Representação esquemática da nitretação em FoFo cinzento com as lamelas em diferentes orientações em relação à superfície. Em (A) corte transversal com representação três casos propostos, em (B) caso 1 e caso 3 em detalhes.	126

Figura 68 - Regiões com grafitas em diferentes orientações em relação à superfície. (A) e (B) inclinações intermediárias, (C) Perpendicular, (D) Paralela, (MEV).....128

Figura 69 - Ensaio de durabilidade para amostras revestidas de FC e FN.131

Figura 70 - Valores de durabilidade para amostras de FC e FN revestidas.132

Figura 71 – Coeficientes de atrito médio no regime de lubricidade para ambos materiais.133

Figura 72 - Indicação dos momentos onde os ensaios foram interrompidos para análise do sistema: Transiente Inicial (TI) para o FoFo Cinzento, e Regime de Lubricidade (RL) para ambos os materiais.....134

Figura 73 – Gráfico de durabilidade de ensaio interrompido FC-TI.....135

Figura 74 - Esfera após o ensaio interrompido FC-TI. Em (A) com detritos e em (B) após limpeza com álcool.136

Figura 75 - Micrografias das pistas de FC-TI (MEV). À esquerda imagens de elétrons secundários (A, C e E) e à direita de retroespalhados (B, D e F, mesmas regiões).137

Figura 76 - Regiões de análise de EDS no ensaio FC-TI (BSE).....138

Figura 77 - (A) Espectros Raman das três regiões típicas encontradas na pista FC-TI e comparação com a literatura, destacadas em (B). R1 representa local com espectro alterado sobre a pista, R2 representa uma região de tribocamada e R3 representa uma região com DLC inalterado.139

Figura 78 – Gráfico de durabilidade de ensaio interrompido FC-RL e FN-RL.142

Figura 79 – Micrografias das esferas após o ensaio FC-RL e de FN-RL antes (A e C) e após limpeza com algodão e álcool(B e D).....143

Figura 80 - Projeções axonométricas da esfera após ensaio de durabilidade em FoFo Cinzento (com debris). Em (A) dados originais, em (B) perfil 2D mostrando os acúmulos de debris e em (C) perfil 2D na região de maior desgaste.144

Figura 81 - Projeções axonométricas da esfera após ensaio de FN-RL (com debris). Em (A) dados originais, em (B) o perfil da região central removido.145

Figura 82 – Micrografias das pistas do ensaio de durabilidade FC-RL (MEV). À esquerda imagens de elétrons secundários (A, C e E) e à direita de retroespalhados (B, D e F, mesmas regiões).147

Figura 83 –Análises de EDS após ensaios FC-RL (A) e FN-RL (B).	149
Figura 84 - (A) Espectros Raman das três regiões típicas encontradas na pista analisada, expostas em (B). R1 representa o DLC grafitizado sobre a pista, R2 representa uma região de tribocamada e R3 representa uma região com DLC inalterado.	150
Figura 85 - Gráfico com os volumes desgastados das pistas nos dois ensaios de durabilidade interrompidos.	153
Figura 86 - Fenômenos observados para os dois materiais após ensaios de durabilidade em RL. (A) FoFo Nodular e (B) FoFo Cinzento. ..	154

SUMÁRIO

1. Introdução	20
1.1. Objetivos	22
2. Revisão Bibliográfica.....	24
2.1. Lubrificantes sólidos	24
2.2. Métodos de deposição via PECVD	26
2.3. Diamond-like carbon	29
2.4. DLCs e nitretação aplicados a substratos de ferro fundido	34
2.5. Caracterização de materiais a base de carbono por espectroscopia Raman.....	41
2.6. Ferros fundidos.....	47
2.6.1. Ferro Fundido Cinzento	48
2.6.2. Ferro Fundido Nodular.....	49
3. Procedimento Experimental.....	53
3.1. Modificação da superfície inicial	54
3.1.1. Quantificação da área exposta de grafitas	55
3.2. Espectroscopia Raman.....	56
3.3. Interferometria óptica de luz branca.....	56
3.4. Metalografia para caracterização de filmes finos	63
3.5. Perfis de microdureza.....	64
3.6. Difractometria de raios-x	65
3.7. Ensaio de durabilidade.....	65
3.8. Desenvolvimento do processo de deposição em reator industrial	67
4. Resultados e discussão.....	72
4.1. Propriedades dos materiais de base	72
4.1.1. Quantificação da área de grafitas expostas	72
4.1.2. Microestrutura e dureza	77
4.1.3. Espectroscopia Raman das grafitas dos materiais de base.....	80
4.2. Análise dos revestimentos produzidos	82
4.2.1. Espessuras de camada	82
4.2.2. Espectroscopia Raman dos filmes de DLC	86
4.3. Evolução da topografia.....	89
4.3.1. Evolução da topografia para o Ferro Fundido Cinzento	90
4.3.2. Evolução da topografia para o Ferro Fundido Nodular.....	97
4.4. Alterações superficiais em FoFo cinzento durante a nitretação.....	110

4.4.1. Efeito da relaxação térmica durante a nitretação.....	110
4.4.2. Relação entre a nitretação a plasma e o aumento da rugosidade em FoFo Cinzento	115
4.5. Avaliação do desempenho tribológico.....	130
5. Conclusões	156
6. Sugestões para trabalhos futuros	159
7. Bibliografia	160

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de carbono amorfo, chamados Diamond-like carbon (DLC) (“carbono tipo diamante”), tem atraído a atenção da comunidade industrial e científica graças as suas excepcionais propriedades mecânicas e tribológicas: o DLC é um material ou revestimento capaz de fornecer baixo atrito em condições de deslizamento a seco e alta dureza simultaneamente. O potencial deste material está refletido no grande e crescente número de publicações na área (de 200 publicações anuais em 1996 para 450 em 2004, na base de dados Web of Science). Aliado a isto, há uma quantidade recorde de patentes aprovadas anualmente (de 100 em 1996 para aproximadamente 450 somente nos EUA em 2004). Ao mesmo tempo, a aplicação de camadas de DLC em diversos componentes vem crescendo ao longo dos anos, ganhando espaço na indústria automotiva, biomédica, têxtil, MEMS (*Microelectromechanical systems*) entre outras (DONNET; ERDEMIR, 2008).

Filmes de DLC podem ser depositados nos mais variados substratos através de diferentes técnicas. Foi desenvolvido no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina, um processamento via PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) para substratos de aço carbono. Este processo consiste da nitretação do substrato e posterior deposição de um filme de DLC hidrogenado do tipo a-C:H, patenteado com o nome de CHI®. No entanto, para exploração do real potencial do processo desenvolvido, o entendimento da influência de diferentes materiais de substrato nas propriedades dos filmes durante o processamento PECVD é essencial para melhor compreensão do desempenho tribológico dos mesmos.

Dentre os materiais de substrato para a aplicação de filmes de DLC alternativos ao aço carbono, destacam-se os ferros fundidos cinzentos e nodulares pela sua grande variação de propriedades, alta resistência mecânica, à fadiga e ao desgaste aliados a um baixo custo quando comparados aos materiais tipicamente utilizados para as mesmas aplicações (CHAENGKHAM; SRICHANDR, 2011; CHIAVERINI, 2005; COLLINI; NICOLETTO; KONEČNÁ, 2008). Apesar das vantagens mencionadas, os ferros fundidos cinzentos e nodulares apresentam grafite livre disperso em seu volume, na forma de veios e de nódulos, respectivamente. Estas regiões geram pontos de descontinuidade nas camadas de nitretos formadas, os quais podem ser críticos para nucleação de defeitos nos filmes de DLC quando estas grafitas se encontram na superfície destes materiais. Este ponto é de extrema relevância para aplicações onde se deseja o endurecimento da superfície via nitretação e deposição de filmes finos (AGARWAL et al., 2013; BARANOWSKA, 1998; NIE et al., 2005; ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009), motivando inclusive tratamentos para a eliminação do grafite próximo à superfície antes da nitretação destes materiais (KARAMIŞ; YILDIZLI, 2010; ZENKER et al., 2013).

Ainda, alguns autores ressaltam o aumento na rugosidade de ferros fundidos cinzentos após o processo de nitretação devido à presença das grafitas lamelares próximas à superfície (BARANOWSKA, 1998; NIE et al., 2005; ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009; ROLINSKI; KONIECZNY; SHARP, 2007). Todavia, o mecanismo responsável por esta alteração ainda não está bem definido, sendo necessário maiores investigações sobre o tema.

Em um estudo tratando especificamente do decréscimo da qualidade superficial de ferros fundidos cinzentos durante a nitretação, este aumento de rugosidade foi atribuído, entre outros fatores, a uma diferença na proporção de fases ϵ (HC) e γ' (CFC) nas regiões próximas às lamelas de grafitas devido ao fato de elas serem uma barreira para a difusão do nitrogênio e alterarem a composição química localmente (BARANOWSKA, 1998). No entanto, na referência citada não foram realizadas análises químicas pontuais para verificação desta hipótese.

Há, ainda, relativamente pouca informação sobre o desempenho tribológico de filmes de DLC depositados sobre ferros fundidos cinzentos e nodulares (AGARWAL et al., 2013; REJOWSKI, 2012). Estes materiais são geralmente utilizados somente como contra-corpo em ensaios tribológicos, sendo os substratos para deposição dos filmes de DLC geralmente feitos de materiais mais nobres, como o aço SAE52100 (DONNET; ERDEMIR, 2008; KOSARIEH et al., 2013; SOLZAK; POLYCARPOU, 2010).

Portanto, neste cenário apresentado, há uma necessidade de aprofundar o conhecimento na interação dos tratamentos de nitretação e deposição de DLC aplicados a ferros fundidos cinzentos e nodulares, analisando a formação da camada nitretada e também o desempenho tribológico dos filmes de DLC depositados sobre estes materiais.

1.1. OBJETIVOS

O presente estudo visa investigar a influência dos diferentes tipos de grafita nos substratos de ferro fundido cinzento e ferro fundido nodular nas camadas de nitretos e de DLC resultantes da aplicação do processo CHN®, com ênfase nas características morfológicas e estruturais dos

filmes. Mais especificamente, o objetivo é avaliar e discutir os seguintes pontos:

- Diferenças nas topografias antes e após o processamento CHI®;
- Diferenças na natureza química e microestrutural das camadas formadas, tanto de nitretos quanto de DLC;
- Desempenho tribológico na forma de ensaios de durabilidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. LUBRIFICANTES SÓLIDOS

Na maioria das situações tribológicas, onde há superfícies em contato e movimento relativo, lubrificantes líquidos ou graxas são utilizadas para reduzir o atrito e desgaste dos sistemas. Porém quando as condições de trabalho tornam-se mais severas (altas temperaturas, alto vácuo, radiação, pressões extremas de contato...), os lubrificantes sólidos tornam-se essenciais para manter o desempenho tribológico do sistema (BINDER, 2009; DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2001). Há também uma demanda cada vez maior por sistemas livres de lubrificação líquida por razões ambientais, uma vez que estes lubrificantes necessitam de um descarte apropriado após sua utilização e as legislações ambientais tornam-se cada vez mais rigorosas (DONNET; ERDEMIR, 2004). Ainda, um efeito sinérgico é possível quando utiliza-se lubrificação sólida e líquida em conjunto, gerando sistemas com maior confiabilidade e durabilidade (ERDEMIR, 2001, 2005).

Um sistema tribológico é considerado auto-lubrificante quando apresenta coeficientes de atrito abaixo de 0,2 e taxa de desgaste abaixo de 10^{-6} mm³/N·m sem lubrificação líquida (MIYOSHI, 2001). Para efeito de simplificação, pode-se dividir os lubrificantes sólidos em duas grandes categorias de acordo com a dureza, sendo 10 GPa a dureza limítrofe entre as classes de lubrificantes duros e moles (DONNET; ERDEMIR, 2004). De maneira geral, lubrificantes sólidos duros possuem alta resistência ao desgaste e menor atrito quando comparados aos moles, os quais geralmente provém baixo atrito mas nem sempre alta resistência ao desgaste para os sistemas (DONNET; ERDEMIR, 2004). Os DLCs se

encaixam na categoria de lubrificantes sólidos duros, sendo utilizados na forma de revestimentos finos, com espessura da ordem de poucos micrometros (DONNET; ERDEMIR, 2008). Outros exemplos de lubrificantes sólidos duros são nitretos, carbetos, alguns óxidos e o próprio diamante (DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2001).

Na outra classe de lubrificantes sólidos encontram-se materiais com estrutura cristalina lamelar como o grafite, MoS_2 , nitreto hexagonal de boro, entre outros cuja capacidade de prover um baixo coeficiente de atrito em condições de deslizamento a seco provém da grande distância entre os planos interatômicos em uma direção específica com baixa força de ligação, típica destas estruturas cristalinas lamelares (ERDEMIR, 2001). Ainda pode-se citar metais moles, haletos, sulfatos e polímeros como exemplos de lubrificantes sólidos moles (DONNET; ERDEMIR, 2004).

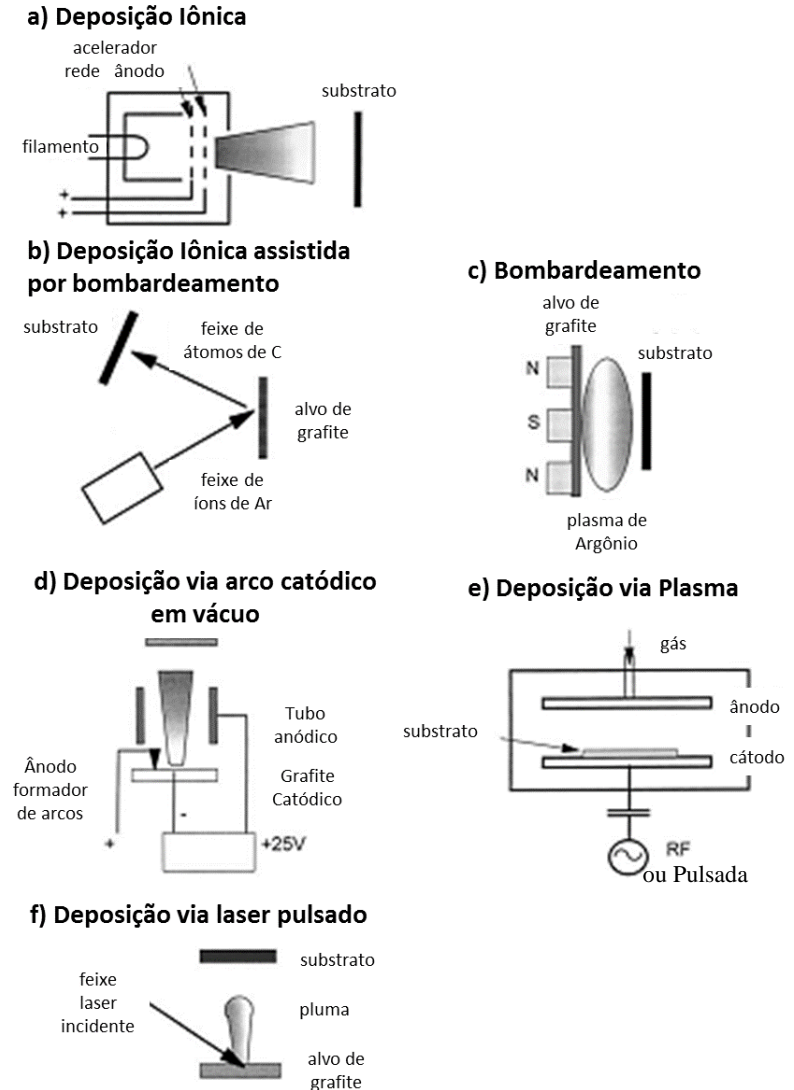
Normalmente, os lubrificantes sólidos podem ser encontrados nos componentes de engenharia na forma de filmes de revestimento ou dispersos volumetricamente na matriz de outros materiais (ERDEMIR, 2001; SCHROEDER, 2011). Um dos processos de fabricação mais utilizados para a produção de compósitos com lubrificantes sólidos é a metalurgia do pó, processo com alta versatilidade na obtenção das formas finais e alta produtividade (BINDER, 2009; SCHROEDER, 2011). Dentre os processos da metalurgia do pó, a moldagem de pós por injeção foi a utilizada no desenvolvimento de uma liga de aço autolubrificante com alta resistência mecânica por pesquisadores do LabMat, a qual está descrita em maior detalhe em BINDER,2009 (BINDER, 2009;DE MELLO, et al., 2011, 2013).

No caso de filmes, estes podem ser processados por inúmeros métodos desde o simples espalhamento de pós finos sobre a superfície até sistemas complexos e modernos de deposição a vácuo, principalmente por PVD (physical vapor deposition) e PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) (DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2005; MIYOSHI, 2001; SCHROEDER, 2011). Algumas das limitações destes filmes lubrificantes são a vida finita, pois uma vez desgastados perde-se o efeito lubrificante dos mesmos nas regiões de contato, além de geralmente possuírem baixa capacidade de dissipação de calor (DONNET; ERDEMIR, 2004). Dentre os filmes fortemente ligados aos substratos, destaca-se a família de Diamond-like carbons, materiais com grande potencial de aplicação em componentes industriais onde necessita-se de alta resistência ao desgaste aliada a um baixo coeficiente de atrito (DONNET; ERDEMIR, 2008).

2.2. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO VIA PECVD

Filmes de DLC podem ser depositados nos mais variados substratos através de diferentes técnicas, sendo as principais (Figura 1): (a) deposição iônica, (b) deposição iônica assistida por bombardeamento, (c) bombardeamento, (d) deposição via arco catódico em vácuo, (e) deposição via plasma, (f) deposição via laser pulsado (ROBERTSON, 2002).

Figura 1 – Exemplos dos principais métodos de deposição de filmes de DLC.



Fonte: (ROBERTSON, 2002).

O método de deposição utilizado para a deposição de filmes de DLC no LabMat é o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), que se encaixa no item (e) da Figura 1, porém com a fonte pulsada em frequências de 50 a 150 kHz. O processo vêm sendo cada vez mais utilizado por diversos setores industriais, como o de compressores, microeletrônica, tecnologias da informação, aeroespacial, automotivo, geração e economia de energia, biomédico e farmacêutico, entre outros (MARTINU, 2010).

As principais vantagens do processo PECVD são (DONNET; ERDEMIR, 2008; MARTINU, 2010):

- O processo permite a fabricação de filmes com gradientes composicionais (no sentido normal à superfície) através da variação de parâmetros de processamento e composição da atmosfera ionizada, além da fabricação de filmes multifuncionais (caso do filme CHI[®] desenvolvido no LabMat);
- Alta taxa de deposição de filmes (≈ 1 a 10 nm/s) quando comparado a outros processos de deposição tradicionalmente usados, como PVD;
- O processo é adequado para diferentes tipos de geometrias como esféricas, planas, interiores de tubos, cilíndricas, entre outras, sem a necessidade de adaptações no equipamento. Esta maior versatilidade na adaptação do processo para diferentes geometrias em relação a processos PVD se deve ao fato de a superfície de interesse não precisar ficar voltada a um alvo de grafite durante o

processamento (Figura 1B e 1C), pois a fonte de carbono é a própria atmosfera do interior do reator (Figura 1E).

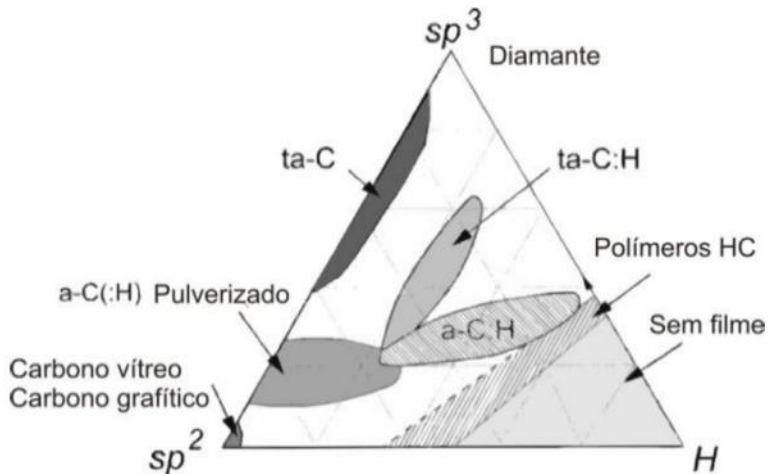
Levando estes fatores em consideração, o processo tem grande potencial industrial e pode reduzir significativamente os custos de produção (BINDER, 2006; GRÜN, 1995; MARTINU, 2010). Além disso, é possível executar parte da limpeza dos componentes (KAUFMANN, 1995), nitretação (BINDER, 2006) e deposição de DLC (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002) no mesmo equipamento em um ciclo único, permitindo um único aquecimento para estas etapas além da vantagem logística de menor movimentação de peças (BINDER, 2006; GRÜN, 1995).

2.3. DIAMOND-LIKE CARBON

O Diamond-like carbon (DLC) é uma forma metaestável de carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) aplicado na forma de filmes finos com fração significativa de ligações sp^3 . Dentre as propriedades dos DLCs destacam-se a natureza semi-condutora com alta dureza, inércia química, transparência ótica e baixo atrito tanto em deslizamento a seco, quanto em lubrificado em vários sistemas (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002).

A classificação mais utilizada para os diferentes tipos de DLCs está disposta na forma de um diagrama ternário proposto por Robertson e Ferrari (Figura 2). Este ilustra as diferentes formas de DLCs baseado na fração de ligações sp^2 , sp^3 e hidrogênio presentes em cada tipo de filme. Além destes, há ainda filmes de DLC dopados com Si (PAPAKONSTANTINO et al., 2002), metais (YANG et al., 2014) ou ainda B, N e F (ROBERTSON, 2002).

Figura 2 – Diagrama de fases ternário de ligações em ligas de carbono amorfo-hidrogênio.



Fonte: (ROBERTSON, 2002).

Os filmes de interesse para este estudo são os a-C:H, localizados na região central do diagrama de fases. Estes possuem uma fração significativa de hidrogênio, variando de 20-25 % de hidrogênio até 60 % do número total de átomos.

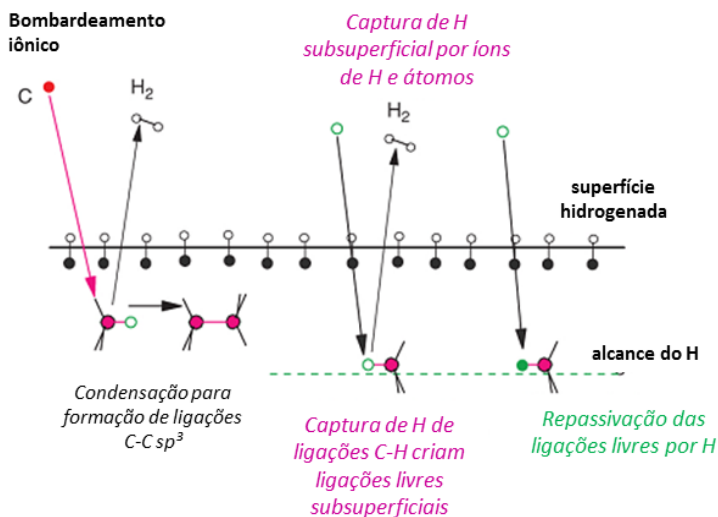
As propriedades similares às do diamante destes filmes são provenientes da fração de ligações C-C sp^3 , uma vez que as ligações sp^2 não contribuem para o aumento do módulo elástico, dureza e outras características similares às do diamante, de forma semelhante, as ligações C-H não contribuem para a interconexão da rede e são ligações incompletas na rede amorfa típica dos DLCs (“*dangling bonds*” em inglês) (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002). Portanto, pode-se considerar as propriedades mecânicas dos DLCs como resultantes de uma combinação de diferentes quantidades de ligações

químicas dos tipos C-C sp^3 , C-C sp^2 e C-H (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002).

Quanto aos mecanismos de deposição, a teoria mais aceita até hoje é a de implantação dos íons, ou seja, penetração e crescimento a partir de fases formadas nas superfícies, explicada em detalhes em LIFSHITZ, 1990 (DONNET; ERDEMIR, 2008; LIFSHITZ et al., 1990).

Na deposição de DLCs do tipo a-C:H existem várias espécies presentes no plasma na forma de íons e neutros, com presença significativa de hidrocarbonetos não dissociados e hidrogênio iônico (ROBERTSON, 2002). Há interação entre íons da atmosfera e átomos de hidrogênio de dentro da estrutura em formação do filme formando H_2 e estes difundem para a atmosfera (lado esquerdo da Figura 3). Quando há ligações de C não preenchidas, íons incidentes de hidrogênio tendem a repassar estas ligações na forma de ligações penduradas (lado direito da Figura 3) (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002).

Figura 3 - Processos levando ao aumento ou decréscimo da quantidade de hidrogênio e ligações sp^3 em DLCs do tipo a-C:H.



Fonte: (ROBERTSON, 2002)

As propriedades dos filmes a-C:H dependem da quantidade de energia dos íons incidentes, pois há um máximo de ligações C-C sp^3 quando a energia é cerca de 100 eV por íon de C incidente (DONNET; ERDEMIR, 2008; LIFSHITZ et al., 1990; ROBERTSON, 2002). Com energia menor que este valor, a penetração dos íons incidentes é baixa, portanto a maior parte das ligações sp^3 permanecem sendo do tipo C-H e íons e neutros incidentes ao aderir à superfície tendem a se estabilizar na forma mais estável do C (sp^2). Com o aumento da energia, há um aumento da densidade local, maior ionização interna devido à penetração de íons na estrutura cristalina e maior formação de ligações sp^3 do tipo C-C (Figura 3). Porém, quando a energia dos íons incidentes é muito alta, ocorre uma relaxação da estrutura em volta do local de colisão e formam-

se novamente ligações do tipo sp^2 mais estáveis energeticamente (ROBERTSON, 2002).

A taxa de crescimento destes filmes do tipo a-C:H dependem basicamente da energia por íons incidentes e da energia de ionização dos precursores (DONNET; ERDEMIR, 2008). Quanto menor for a proporção H/C nos precursores, menor é a quantidade de hidrogênio nos filmes resultantes e, em geral, maior é a quantidade de ligações C-C do tipo sp^3 (DONNET; ERDEMIR, 2008).

O mecanismo através do qual os filmes de DLC a-C:H provém baixos coeficientes de atrito ao sistema tribológico é especialmente dependente da atmosfera na qual ele está inserido (ERDEMIR; DONNET, 2006). Dentre as atmosferas estudadas, aquelas contendo água são as com maior efeito na transformação dos filmes devido às interações no contato com átomos de oxigênio e hidrogênio provenientes da atmosfera e dos filmes de DLC (ERDEMIR; DONNET, 2006; HOLMBERG et al., 2007).

Além da atmosfera, filmes de DLC a-C:H podem sofrer mudanças estruturais durante o contato tribológico, passando de uma estrutura amorfa com ligações sp^2 desordenadas para uma com maior número anéis aromáticos ordenados em pequenos *clusters*, diferenças estas detectáveis através de Espectroscopia Raman pontual no local onde o filme de DLC participou do contato tribológico (ERDEMIR; DONNET, 2006; SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003).

2.4. DLCS E NITRETAÇÃO APLICADOS A SUBSTRATOS DE FERRO FUNDIDO

Normalmente quando se aplica DLC a substratos com dureza muito inferior à do filme, utilizam-se camadas intermediárias para amenizar esta diferença de dureza, obter melhor ancoramento mecânico, adesão química e desempenho tribológico (AGARWAL et al., 2013; BEWILOGUA et al., 2009; MARTINU, 2010; SHIOGA, 2013). Recentemente, foi desenvolvida uma solução comercial de aplicação de DLC no LabMat patenteada com o nome de CHI®, a qual consiste de uma camada de nitretos de ferro (chamada camada de compostos) criada a partir do próprio material do substrato, seguida da deposição de uma camada de DLC do tipo a-C:H, obtendo desta maneira melhores desempenhos tribológicos das mesmas.

Assim como a camada CHI®, há exemplos na literatura que também utilizam nitretos como camada intermediária para dar melhor sustentação aos filmes de DLC (DONNET; ERDEMIR, 2008; DE MELLO, et al., 2009; MARTINU, 2010; LARA; DE MELLO, 2012; SHIOGA, 2013; AGARWAL et al., 2013). Uma analogia bastante interessante para ressaltar a importância de camadas de base para a utilização do DLC foi feita por Shioiga, 2013, onde um filme de DLC em um substrato com baixa dureza pode ser comparado a uma fina lâmina de vidro sobre um colchão macio, onde uma mínima solicitação normal é suficiente para que a lâmina se parta em vários pedaços e se solte da superfície. Para evitar este efeito, comumente utilizam-se sistemas de multicamadas intermediárias, em que cada camada exerce uma função específica. Para filmes de DLC utilizam-se geralmente duas camadas: uma de suporte mecânico e outra rica em silício para adesão química.

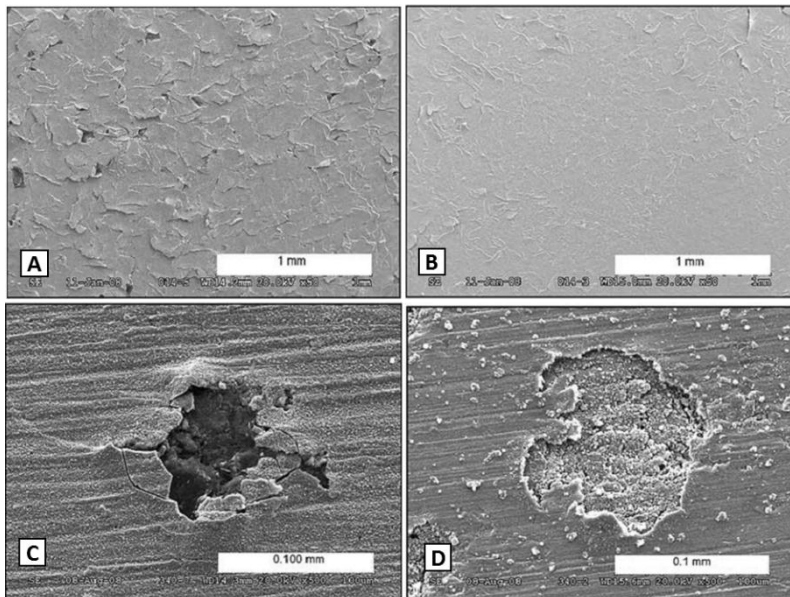
Adicionalmente, o efeito da topografia tem influência significativa na adesão de filmes de DLC através do ancoramento mecânico, sendo a nitretação a plasma um dos tratamentos utilizados para obtenção de topografias apropriadas para aumento deste efeito (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015; HOLMBERG et al., 2007; RAMAMOORTHY, 2009; SHIOGA, 2013).

O processo de nitretação gasosa (desenvolvido antes da nitretação a plasma) gera defeitos de grande magnitude na topografia de ferros fundidos cinzentos (Figura 4A), causando muitas vezes a necessidade de mais uma etapa de acabamento após a nitretação e aumentando os custos da aplicação deste tratamento em ferros fundidos cinzentos, fator limitante à aplicação da solução em muitos casos (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009; ROLINSKI; KONIECZNY; SHARP, 2007). Ainda neste contexto, a nitretação a plasma, devido ao mecanismo diferenciado de formação da camada de compostos, reduz drasticamente a magnitude destes defeitos topográficos Figura 4B, sendo recomendada em comparação à nitretação gasosa para ferros fundidos cinzentos (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009; ROLINSKI; KONIECZNY; SHARP, 2007).

O processo de nitretação a plasma é também recomendado para ferros fundidos nodulares em relação a nitretação gasosa, onde observa-se apenas um pequeno aumento de rugosidade em ambos os tratamentos. Todavia, nota-se a projeção de nódulos de grafita em direção à superfície após a formação da camada de compostos, gerando trincas e imperfeições superficiais (Figura 4C) (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009). No tratamento de nitretação a plasma observou-se a formação de uma fina camada compostos sobre as grafitas (Figura 4D), sem a presença de

projeções dos nódulos de grafita como observado na nitretação gasosa (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009).

Figura 4 - Superfícies de ferros fundidos cinzentos após (A) nitretação gasosa e (B) nitretação a plasma. Superfícies de ferros fundidos nodulares após (C) nitretação gasosa e (D) nitretação a plasma.

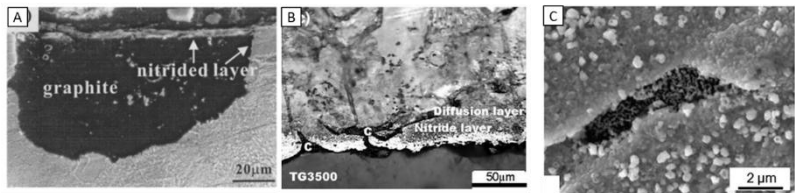


Fonte: Adaptado de (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009).

Há poucos exemplos de nitretação em ferros fundidos cinzentos e nodulares na literatura, provavelmente devido a problemas relacionados às grafitas ficarem expostas na superfície após os processos de nitretação e gerarem pontos de descontinuidade nestas camadas de compostos com alta dureza, onde geralmente os defeitos são nucleados (Figura 5) (JEONG et al., 2002; KARAMIŞ; YILDIZLI, 2010; NIE et al., 2005; ZENKER et al., 2013). Adicionalmente, alguns autores reportaram o

aumento da rugosidade superficial após a nitretação de ferros fundidos cinzentos (BARANOWSKA, 1998; JEONG et al., 2002; NIE et al., 2005; ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009; ROLINSKI; KONIECZNY; SHARP, 2007).

Figura 5 - Exemplos de grafitas de diferentes morfologias expostas na superfície após o tratamento de nitretação a plasma. (A) seção transversal de FoFo Nodular nitretado, (B) seção transversal de FoFo cinzento nitretado e (C) superfície de FoFo cinzento nitretado com grafita exposta.



Fontes: Adaptado de (JEONG et al., 2002)(A), (NIE et al., 2005)(B) e (ZENKER et al., 2013)(C).

Apesar destes fenômenos detrimental relacionados à qualidade superficial, o processo de nitretação é estudado em ferros fundidos cinzentos e nodulares com o intuito de aumentar a resistência ao desgaste ou a resistência a corrosão, fatores considerados críticos para muitas possíveis aplicações (JEONG et al., 2002; KARAMIŞ; YILDIZLI, 2010; NIE et al., 2005; ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009; ROLINSKI; KONIECZNY; SHARP, 2007; ZENKER et al., 2013).

Em (ZENKER et al., 2013) e em (KARAMIŞ; YILDIZLI, 2010) a presença das grafitas na superfície motivou a utilização de um tratamento que eliminasse estes pontos de descontinuidade da superfície tanto em ferros fundidos cinzentos quanto em nodulares antes de realizar a nitretação destes materiais. No primeiro, foi utilizada a técnica de *Electron Beam Remelting* antes da nitretação destes materiais, onde um

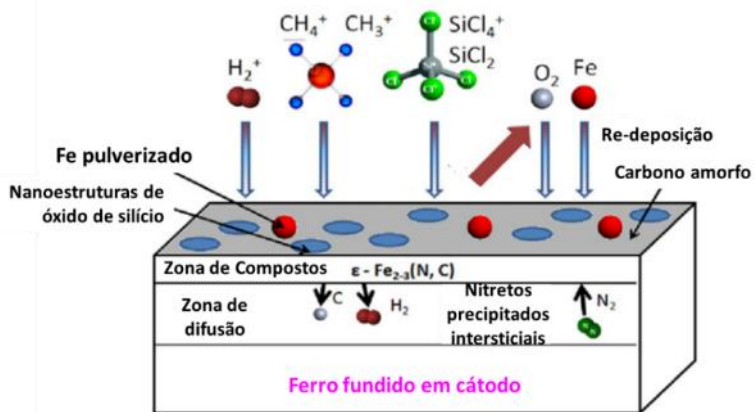
feixe concentrado de elétrons é utilizado para aquecer a superfície localmente até o ponto de fusão, solubilizando as grafitas presentes na região e gerando uma têmpera local devido ao rápido resfriamento, isto leva à formação de uma camada ledeburítica isenta de grafitas com áreas interdendríticas martensíticas (ZENKER et al., 2013). O próprio desenvolvimento de tal tratamento demonstra a importância da presença das grafitas na superfície a ser tratada.

O trabalho de (BARANOWSKA, 1998) trata especificamente do decréscimo da qualidade superficial de ferros fundidos cinzentos durante a nitretação. Neste, o aumento de rugosidade foi atribuído, entre outros fatores, a uma diferença na proporção de fases ϵ (Hexagonal Compacta) e γ' (CFC) nas regiões próximas às lamelas de grafitas devido ao fato de elas serem uma barreira para a difusão do nitrogênio e alterarem a composição química da camada de compostos localmente, todavia, não foram realizadas análises químicas pontuais para verificação desta hipótese. (BARANOWSKA, 1998). Ainda, o autor concluiu que o formato, tamanho e orientação das grafitas tem grande influência no surgimento de elevações superficiais durante a nitretação, defeitos estes atribuídos à combinação de diferenças nas estruturas cristalinas das fases de nitretos formadas próximas à grafita e da fraca adesão entre matriz e grafita. Por fim, recomendou a utilização de ferros fundidos nodulares ao invés de cinzentos para este tipo de tratamento (BARANOWSKA, 1998). No entanto, na referência citada não foram realizadas análises químicas pontuais para verificação desta hipótese.

Foram encontrados poucos exemplos de DLCs aplicados em substrato de ferro fundido na literatura, sendo substratos de alta dureza e resistência mecânica como o aço 52100 mais utilizados em estudos de

tribologia onde procura-se reduzir a influência dos mesmos nos resultados (DONNET; ERDEMIR, 2008). Recentemente avaliou-se a viabilidade da deposição de DLC em grandes moldes de estampagem de ferro fundido para aplicação na indústria automotiva com resultados positivos, utilizando uma solução envolvendo a nitretação com uma zona de difusão, seguida de uma camada de compostos e finalmente uma camada de DLC nanoestruturado com silício na superfície (AGARWAL et al., 2013). Na Figura 6 está esquematizado o mecanismo proposto pelo autor para a formação e crescimento do filme multicamadas nanoestruturado, no qual após a formação da zona de difusão e da camada de compostos durante a nitretação a plasma, foi adicionada uma mistura de tetracloreto de silício, metano, e hidrogênio, fazendo com que íons provenientes do gás ativo fossem retrodepositados na superfície da peça na forma de dispersão de pequenos cristais ou compostos amorfos com energia apropriada para a adesão destes, iniciando a formação de um filme de carbono amorfo rico em silício (AGARWAL et al., 2013).

Figura 6 - Exemplo do crescimento das camadas em ferros fundidos.



Fonte: (AGARWAL et al., 2013).

Além disso, há alguns exemplos de patentes de soluções com DLC sendo aplicado em substratos de ferro fundido, indicando o potencial da combinação (KENNEDY; ZINNABOLD, 2013; MORI et al., 2013), porém estas patentes se referem à técnicas de PVD.

Em uma outra investigação, filmes de DLC dopados com Si foram aplicados em camisas de motores a combustão feitas de ferro fundido, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e melhorar o desempenho do motor ao reduzir as perdas por atrito (REJOWSKI, 2012; REJOWSKI et al., 2014). O material utilizado na investigação é um ferro fundido cinzento com matriz totalmente perlítica sobre o qual o filme de DLC com um gradiente de quantidade de Si foi diretamente depositado sobre o substrato, sem uma camada de suporte, conforme a Figura 7. Neste estudo, as grafitas próximas à superfície não geraram alterações significativas na topografia antes e após o processamento (REJOWSKI, 2012).

Figura 7 - Representação esquemática do filme de DLC aplicado em cilindros de ferro fundido.



Fonte: (REJOWSKI, 2012).

Também foram investigados DLCs com uma camada base de níquel químico para aumento da resistência à corrosão e à fadiga de ferros fundidos nodulares temperados, indicando mais uma possível aplicação

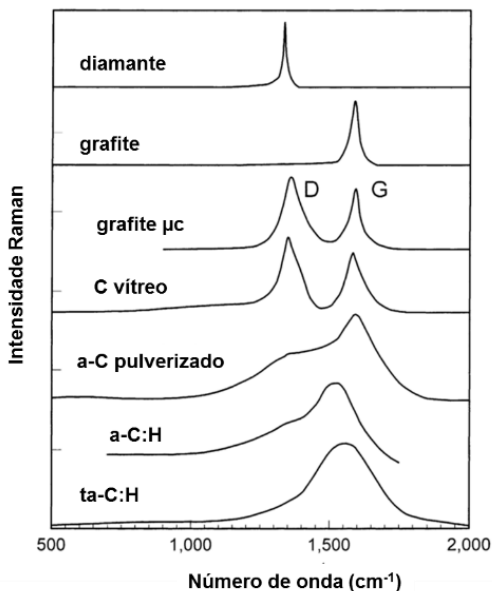
da combinação de filmes de DLC e ferros fundidos (HSU; LU; TSAI, 2005, 2006).

2.5. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE CARBONO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A principal técnica de caracterização de filmes de carbono amorfo hidrogenados é a espectrometria Raman (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005; CASIRAGHI et al., 2005), técnica altamente sensível a modificações na estrutura atômica e composição química das camadas mais externas do material (BINDER, 2009; CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). Além disso a técnica é não-destrutiva, não necessita preparação das amostras e os tempos de análise são bastante curtos (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002). Basicamente, a espectrometria Raman consiste em emitir uma onda com frequência monocromática e bem conhecida (como em lasers) e medir a pequena parcela desta radiação emitida que interage na forma de colisões inelásticas com o substrato e retorna com energias e, conseqüentemente, frequências diferentes da emitida (ROBERTSON, 2002).

Todas as formas de estruturas de carbono apresentam características específicas no espectro Raman na região entre 800 e 2000 cm^{-1} . As informações mais importantes são as bandas “G” e “D” (de Gráfico e Desordem) (Figura 8), com posições em torno de 1580 e 1360 cm^{-1} para a excitação no espectro visível (com o comprimento de onda de 514,5 nm do laser de argônio, por exemplo) (CASIRAGHI et al., 2005). Há ainda a banda T, em torno de 1060 cm^{-1} , somente detectável através de excitações UV (com comprimento de onda de 244 nm, por exemplo) (CASIRAGHI et al., 2005).

Figura 8 - Espectros Raman típicos de diferentes estruturas de carbono.



Fonte: (ROBERTSON, 2002).

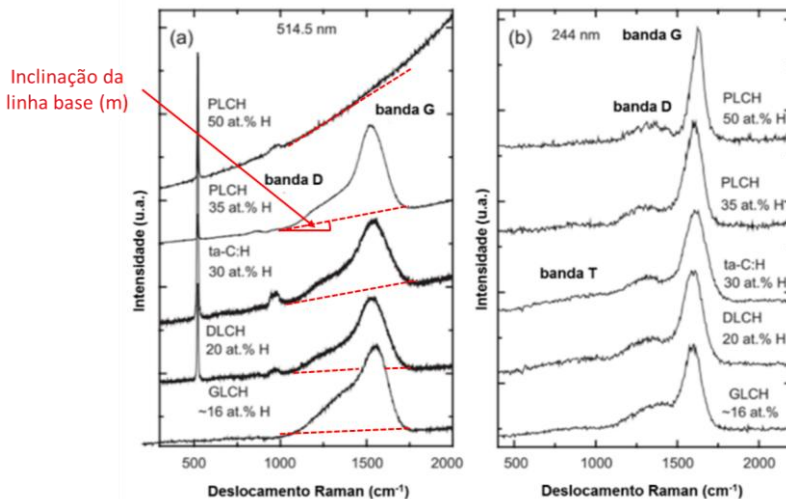
A banda G está relacionada com as ligações do tipo sp^2 , tanto em anéis (como no grafite) quanto em cadeias (como em polímeros). Para um cristal de grafite perfeito (100% sp^2) o espectro retorna com um modo central em G bem definido em 1580 cm^{-1} , enquanto para um cristal de diamante (100% sp^3) perfeito, há um modo secundário do pico T em 1332 cm^{-1} (relacionado com o modo vibracional das ligações C-C tipo sp^3) (ROBERTSON, 2002). Ainda, à medida que a estrutura se torna mais desordenada (amorfizada) e/ou átomos de hidrogênio são introduzidos no sólido, ocorrem mudanças nas posições e intensidades destes picos, bem como o aparecimento do pico D, o qual está relacionado somente com as ligações sp^2 em anéis gráfiticos desordenados, os quais possuem um modo

de vibração diferente dos presentes em uma lâmina perfeita de um cristal grafitico (ROBERTSON, 2002).

A espectrometria Raman pode ser utilizada para estimar a quantidade de hidrogênio ligado nos filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H), densidade e módulo elástico, por exemplo. Isto é feito comparando os resultados de filmes com diferentes propriedades medidas por outras técnicas e seus respectivos espectros Raman (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005; CASIRAGHI et al., 2005). Estas são, portanto, correlações entre características da estrutura das ligações químicas dos filmes e das propriedades resultantes, sendo possível estimar as últimas de forma indireta (CASIRAGHI et al., 2005).

Segundo os estudos de (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005), é possível estimar a quantidade de hidrogênio presente nestes materiais através da quantificação da inclinação desta linha base (m), pois quanto maior for a quantidade de hidrogênio presente no filme, maior será a intensidade da fotoluminescência advinda das ligações incompletas na rede de ligações do material e maior será o valor de inclinação da linha base, conforme demonstrado na Figura 9A (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). Quando a quantidade de hidrogênio presente no filme apresenta valores superiores a 40~45%, a fotoluminescência se torna tão intensa que chega a sobrepor as bandas “D” e “G” no espectro (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). É importante destacar ainda que este efeito só pode ser observado com radiação visível (como a gerada com laser de 514,5 nm), a fluorescência se torna menos intensa com radiações UV (244 nm, por exemplo), permitindo a observação das bandas “D” e “G” mesmo em filmes altamente hidrogenados (Figura 9B) (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Figura 9 - Espectros Raman para diferentes tipos de laser e filmes de carbono amorfo com diferentes quantidades de hidrogênio. Em (A), espectros obtidos com laser visível verde de 514,5 nm e em (B) com laser UV de 244 nm.



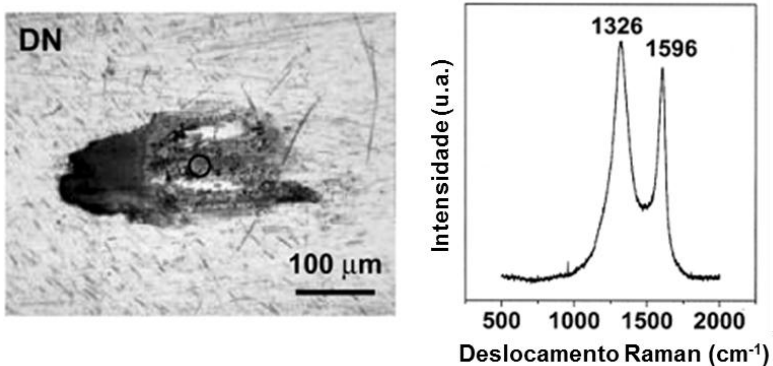
Fonte: Adaptado de (CASIRAGHI et al., 2005).

Outros parâmetros utilizados são as intensidades das bandas D e G, comumente chamadas de $I(D)$ e $I(G)$, cuja razão $I(D)/I(G)$ nos proporciona uma boa estimativa do tamanho dos cristalitos de grafite (“clusters”) presentes no filme (ROBERTSON, 2002; TUINSTR, 1970). O valor de $I(G)$ juntamente com a inclinação da linha de base “m” pode ser usado para estimar a quantidade de hidrogênio em filmes do tipo a-C:H com quantidades acima de 20% at. de H através da Equação 1 (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005; CASIRAGHI et al., 2005).

$$H[at. \%] = 21,7 + 16,6 \cdot \log \left\{ \frac{m}{I(G)} \right\} \quad (1)$$

A técnica também pode ser utilizada para demonstrar a mudança estrutural em filmes de DLC após o contato tribológico (Figura 10) (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003). Foi observada a presença de uma estrutura com muitos clusters desordenados de anéis aromáticos do tipo sp^2 em regiões das camadas de transferência aderidas ao contra-corpo, comprovada através do aumento significativo da intensidade da banda D. Ainda foi observada uma mudança de posição das bandas D e G para valores de 1326 e 1596 respectivamente, indicando a presença de pequenos clusters de anéis aromáticos nestas estruturas (FERRARI; ROBERTSON, 2004; SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003).

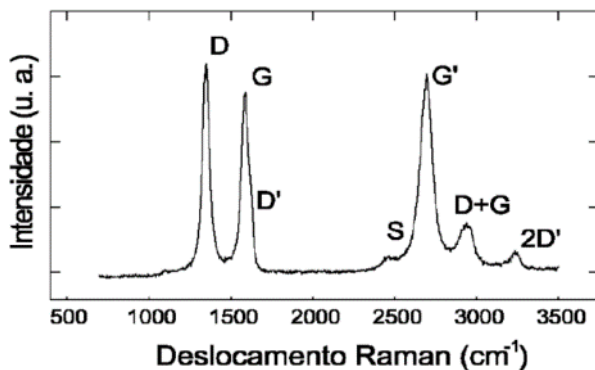
Figura 10 - Análises de espectroscopia Raman sobre marca de esfera em ensaio realizado com atmosfera de nitrogênio sem umidade com filmes de DLC altamente hidrogenados.



Fonte: Adaptado de (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003).

A espectroscopia Raman também é bastante utilizada para caracterização dos diferentes tipos de grafitas (BINDER, 2009; REICH; THOMSEN, 2004; TUINSTR, 1970). Todas as considerações feitas para as bandas D e G anteriormente continuam válidas para interpretação dos espectros de diferentes tipos de grafitas. Ainda, para caracterização de diferentes tipos de grafite, a banda G' demonstrada na Figura 11 é de extrema importância, pois pode ser utilizada para diferenciação de estruturas de grafite 3D e 2D, com maior ou menor distância (e interação) entre os planos atômicos destas estruturas (BINDER, 2009). A banda G' (ou 2D) é proveniente de modo vibracional de segunda ordem da banda D presente em carbonos cristalinos, sua largura a meia altura está relacionada com o nível de grafitização dos materiais (FERRARI, 2007).

Figura 11 – Bandas características do grafite cristalino.



Fonte: (BINDER, 2009 apud CHIEU, 1982)

Binder, 2009 mostrou através da comparação entre espectros Raman de um pó de grafite, de uma grafita de um ferro fundido nodular e da grafita resultante da dissociação de SiC diferenças marcantes nestes espectros. Tanto no grafite comercial quando no Ferro Fundido Nodular

a relação ID/IG ficou abaixo de 0,18, enquanto no carbono proveniente da dissociação de SiC a relação ID/IG subiu para valores de 1,2, pois há muito mais anéis aromáticos desordenados em sua estrutura (Banda “D”) (BINDER, 2009; FERRARI; ROBERTSON, 2004; TUINSTRA, 1970). Este desalinhamento nos planos do grafite, gera uma maior distância interplanar das camadas de carbono e desordem na estrutura, formando um grafite chamado turbostrático (CONSONI, 2014). Este grafite, devido ao cisalhamento facilitado entre os planos de sua estrutura, mostrou-se apropriado para aplicações tribológicas devido à formação de uma tribocamada protetiva de fácil cisalhamento (BINDER, 2009; DE MELLO, et al., 2011, 2013).

2.6. FERROS FUNDIDOS

Neste tópico serão descritos os materiais de substrato de forma sucinta, com ênfase na morfologia das grafitas e diferentes características das superfícies em relação ao comportamento tribológico.

Ferros fundidos podem ser definidos como ligas Fe-C-Si com teor de carbono acima de 2,0%, em quantidade superior ao limite de solubilidade do C na austenita, gerando carbono livre na forma de veios, nódulos, lamelas e até vermicular, exceto no caso de ferros fundidos brancos com alto teor de cromo ou outros elementos de liga formadores de carbonetos estáveis, onde o carbono encontra-se na forma ligada com estes elementos proporcionando excepcional dureza nestes materiais (CHIAVERINI, 2012; SHACKELFORD; ALEXANDER, 2001). Estes materiais podem ser classificados com relação ao tamanho, distribuição e morfologia das grafitas presentes na microestrutura (ASTM, 1998). Além das grafitas, a matriz metálica destes materiais pode ser ferrítica, perlítica

ou martensítica, por exemplo, fator com grande influência nas propriedades destes materiais e, conseqüentemente, nas aplicações tribológicas para as quais eles são apropriados (BHUSHAN, 2001).

2.6.1. Ferro Fundido Cinzento

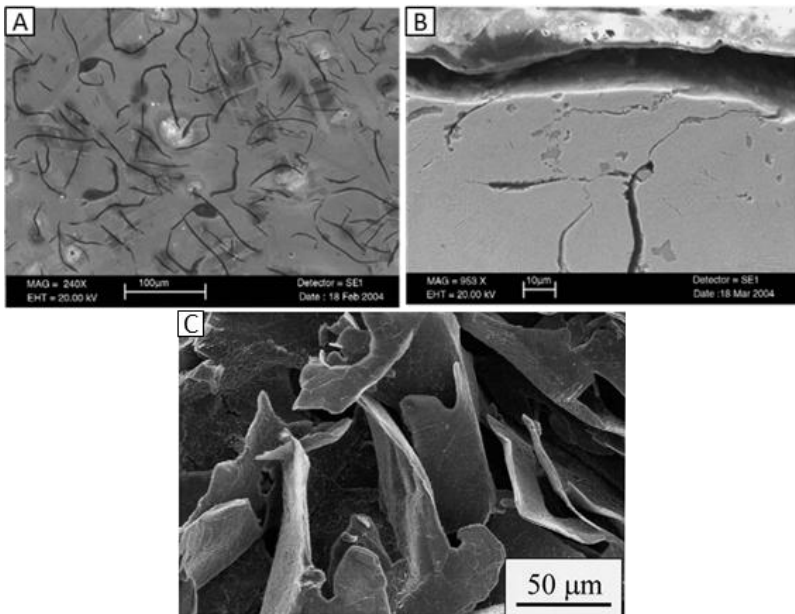
Ferros fundidos cinzentos possuem um aspecto de fratura escuro (origem do seu nome). Possuem ainda composição química com teor de carbono entre 2,5 e 4 % (em massa), com silício entre 1 e 3 %, sendo estes os principais elementos de liga para este material (CHIAVERINI, 2012).

Estes materiais possuem as grafitas na forma de lamelas com alta razão de aspecto (Figura 12A), fato que prejudica a resistência mecânica por estas atuarem como concentradores de tensão (COLLINI; NICOLETTO; KONEČNÁ, 2008; ÖZDEMİR; AKSOY; ORHAN, 2003). Alguns estudos avaliando a resistência a abrasão de ferros fundidos cinzentos e processos de união (uma brasagem sob pressão e sem fusão dos materiais) também ressaltaram a importância da morfologia das grafitas próximas à superfície agindo como entalhes na matriz metálica (Figura 12B) (ÖZDEMİR; AKSOY; ORHAN, 2003; YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006). O tamanho e geometria destas lamelas também influenciam fortemente as propriedades mecânicas destes materiais (COLLINI; NICOLETTO; KONEČNÁ, 2008).

Figura 12 – Microestrutura típica de um ferro fundido cinzento (A). Trinca sub-superficial nucleada em uma grafita lamelar após teste de erosão (B).

Detalhes da estrutura lamelar das grafitas em amostra com ataque profundo

(C).



Fonte: Adaptado de (COOPER; ELLIOTT; YOUNG, 2002; YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006).

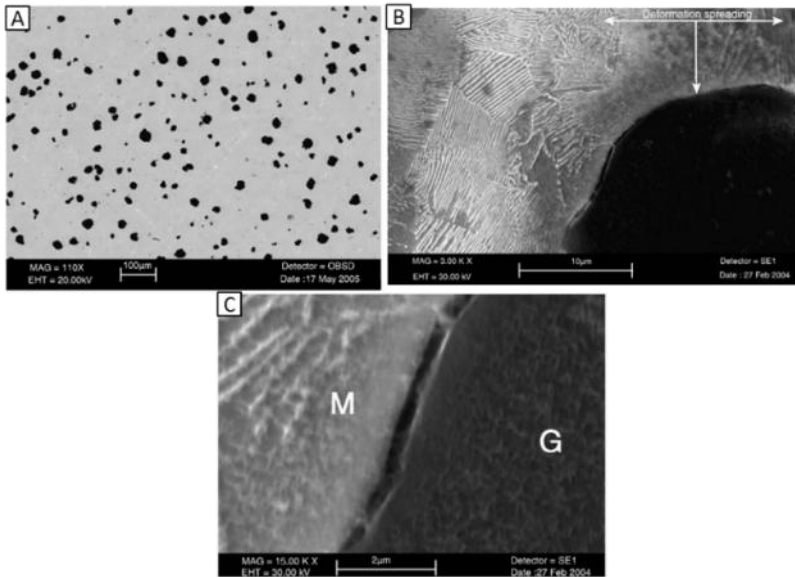
2.6.2. Ferro Fundido Nodular

Os ferros fundidos nodulares ou dúcteis possuem as grafitas em formato de nódulos esferoidais devido a um tratamento térmico do material feito ainda no estado líquido, característica que dá nome ao material (Figura 13A) (CHIAVERINI, 2012). Ainda, possui faixa composicional com 3 a 4 % em massa de carbono, 1,2 a 2,8% de Si e com baixos teores de S e P (máx. de 0,03 e 0,1 %) (CHIAVERINI, 2012).

Em comparação com a grafita lamelar dos ferros cinzentos, os nódulos de grafitas são muito menos severos como concentradores de tensão, resultando em maiores ductilidades e tenacidades que os ferros

fundidos cinzentos e até mesmo muitos tipos de aços-carbono (CHIAVERINI, 2012; ÖZDEMİR; AKSOY; ORHAN, 2003). Ainda assim, quando localizados próximos à superfície são críticos e fragilizam de forma significativa a região vizinha (Figura 13B) (KARAMIŞ; YILDIZLI, 2010; YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006). O formato dos nódulos, principalmente a circularidade, influencia significativamente a resistência mecânica e ductilidade deste tipo de ferro fundido (CHAENGKHAM; SRICHANDR, 2011). Ferros fundidos nodulares podem possuir diferentes matrizes, como ferríticas, perlíticas e martensíticas, ou ainda uma combinação destas, dependendo das necessidades de resistência mecânica, ductilidade e dureza oriundas de cada aplicação (CHIAVERINI, 2012). Os espaços entre matriz e grafite na Figura 13C são indicativos da fraca adesão entre as partículas de grafite e a matriz nestes materiais (YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006).

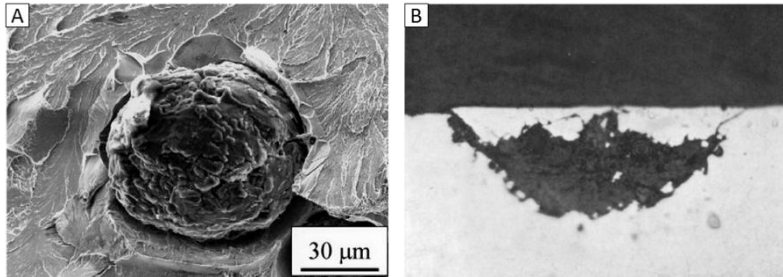
Figura 13 - Microestrutura do ferro fundido nodular sem ataque (A). Detalhe da deformação causada pela concentração de tensão após ensaio de erosão a 30 μm da superfície (B). Detalhe do espaço entre matriz e nódulo de grafita (C).



Fonte: (YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006).

Pelo fato de os nódulos de grafita serem concentradores de tensão menos severos que as lamelas de grafita (comparação entre a imagem da Figura 12C e imagem da Figura 14A), estes materiais apresentam melhor desempenho tribológico em relação aos ferros fundidos cinzentos quando o mecanismo de desgaste inclui fadiga ou impacto (BHUSHAN, 2001; NICOLETTO; TUCCI; ESPOSITO, 1996; YILDIZLI; KARAMIŞ; NAIR, 2006). No entanto, em condições de desgaste suave em deslizamento lubrificado, o ferro fundido nodular apresentou uma tendência ao desprendimento de grandes partículas de material metálico em regiões apoiadas sobre grafitas, prejudicando o desempenho tribológico destes materiais (Figura 14B) (MONTGOMERY, 1969).

Figura 14 – (A) Detalhe de um nódulo de grafita exposto após fratura do material em baixa temperatura e (B) fratura de uma partícula metálica grande acima de uma grafita após desgaste inicial de um componente.

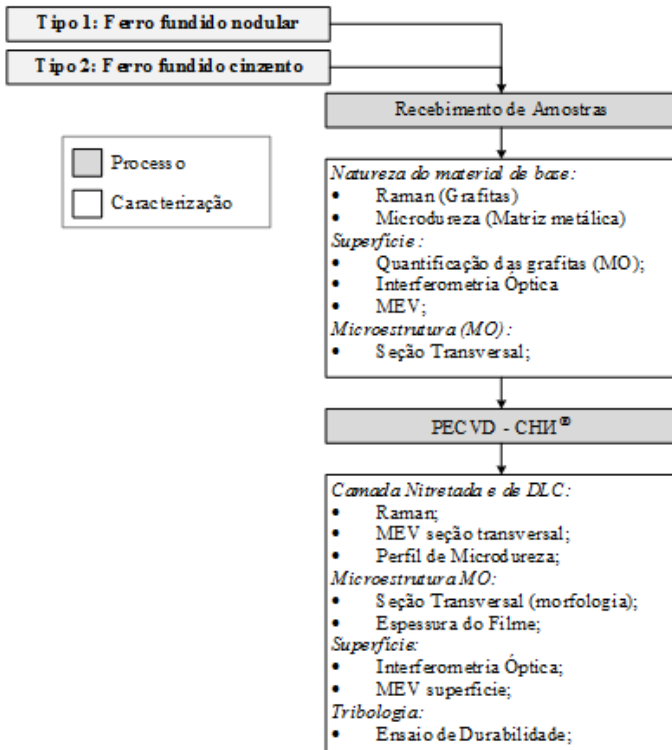


Fonte: (COOPER; ELLIOTT; YOUNG, 2002; MONTGOMERY, 1969).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As atividades desenvolvidas ao longo do estudo podem ser esquematizadas de acordo com o organograma disposto na Figura 15. As caracterizações podem ser divididas em duas etapas distintas, uma antes e outra após o processamento.

Figura 15 – Organograma das atividades desenvolvidas para a produção de resultados.

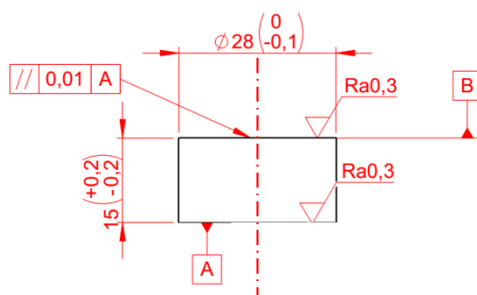


Fonte: Autoria Própria.

3.1. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE INICIAL

As amostras cilíndricas foram produzidas a partir da usinagem de peças de ferro fundido cinzento e nodular, a qual conferiu às amostras grande paralelismo entre as faces através de um processo de retificação. Na Figura 16, desenho técnico utilizado para a fabricação das amostras, com paralelismo entre as faces planas de 0,01 mm e requisito de rugosidade Ra 0,3 μm .

Figura 16 – Desenho técnico utilizado para a produção das amostras, todas as unidades estão em mm.



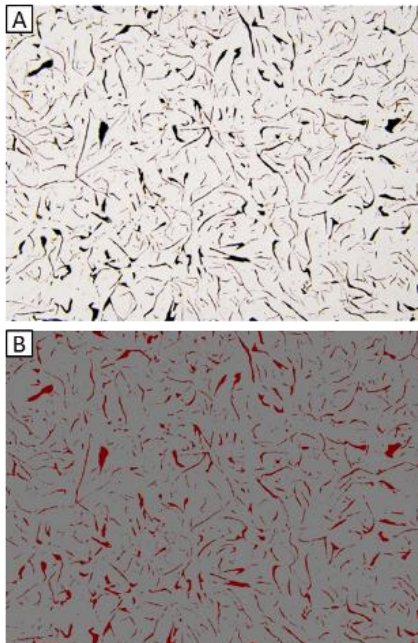
Fonte: Autoria Própria.

O método utilizado para preparação das superfícies antes do tratamento consiste de uma etapa de lixamento a seco em politriz manual (Arotec modelo Aropol 2V) a 600 rpm com lixas #1200 por 90 segundos no mínimo ou até a retirada do acabamento de retífica, seguida de uma etapa de polimento manual no mesmo equipamento com rotação de 300 rpm e alumina de 1 μm até a retirada dos riscos gerados pela lixa #1200 (aproximadamente 3 min.), resultando em uma superfície plana com os reservatórios de grafita expostos.

3.1.1. Quantificação da área exposta de grafitas

Para verificação da repetibilidade do processo foi realizada uma análise de imagem para quantificação da área exposta de grafitas da superfície em comparação com a quantidade presente no seção transversal. Nesta análise foram obtidas cinco imagens por superfície tratada com aumento de 100x, com o microscópio Leica DM4000 M/DFC450. A seguir, as áreas escuras foram quantificadas em relação a área total da imagem, como no exemplo exposto na Figura 17. O software utilizado foi o Leica Application Suite (LASv4.5).

Figura 17 – Imagens utilizadas para quantificação da área de grafitas superficiais. Imagem original em (A), imagem com regiões quantificadas de grafitas (vermelhas) e matriz metálica (cinza) em (B).



Fonte: Autoria Própria.b

3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A aquisição dos espectros Raman dos filmes de DLC e das grafitas dos ferros fundidos foi realizada em um equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000, com um laser de Argônio para a excitação com o comprimento de onda de 514,5 nm.

O foco do laser foi realizado através de um microscópio óptico Leica acoplado ao aparelho com aumento óptico total de 500x. Como parâmetro para a aquisição, foi utilizada a região de 300-3200 cm^{-1} para a avaliação das grafitas e a região de 1000 a 1800 cm^{-1} para os filmes de DLC. Em todas as medições foram feitas 3 acumulações dos espectros com 30 a 60 segundos de tempo de aquisição em cada acumulação.

3.3. INTERFEROMETRIA ÓPTICA DE LUZ BRANCA

A evolução topográfica da superfície foi avaliada em cada etapa através de um interferômetro ótico de luz branca Zygo Newview7300. O equipamento permite a obtenção de mapas 3D da superfície a ser analisada com resolução de 0,1 nm na direção normal à superfície em poucos segundos.

A análise dos dados obtidos no interferômetro foi realizada no software de análise MountainsMap Universal 7.1. Da superfície digitalizada foram subtraídas a forma e a ondulação. Da rugosidade resultante foram obtidos os parâmetros de caracterização topográficos. Esta sequência de operações foi realizada de acordo com a norma ISO 16610-61, onde um filtro gaussiano de tamanho definido pelo usuário é utilizado para separar a ondulação da rugosidade. No presente estudo foi utilizado um filtro gaussiano de 80 μm .

Da rugosidade foram obtidos parâmetros de caracterização topográficos, capazes de avaliar quantitativamente a dispersão, distribuição, orientação e forma dos picos e vales presentes nas superfícies analisadas (LEACH et al., 2008; SHIOGA, 2013). Há uma grande variedade de parâmetros topográficos disponíveis na literatura, sendo conveniente a escolha de parâmetros específicos para cada estudo, no presente estudo foram analisados os seguintes parâmetros topográficos:

- S_q – O parâmetro S_q representa o desvio padrão das alturas da superfície e está relacionado com a qualidade de acabamento superficial. O parâmetro é obtido a partir da Equação (2), onde $Z(x,y)$ corresponde à altura de cada ponto medido e A corresponde a área medida.

$$S_q = \sqrt{\iint_A (Z(x,y))^2 dx dy} \quad (2)$$

- S_{dq} – O parâmetro híbrido S_{dq} representa a média quadrática da inclinação da superfície e possibilita descrever as superfícies em mais agudas ou mais suaves. A Equação 3 é a utilizada para obtenção deste parâmetro, onde L_x representa o comprimento e L_y representa a largura da área analisada.

$$Sdq = \sqrt{\frac{1}{A} \cdot \int_0^{Lx} \int_0^{Ly} \left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial y} \right)^2 dydx} \quad (3)$$

- S_{sk} – É a medição da simetria dos desvios da superfície em relação ao plano médio, assumindo valores positivos quando a soma de alturas com valores positivos (picos) supera a de valores negativos (vales) e vice-versa (LEACH et al., 2008). O parâmetro tem valor 0 para uma distribuição gaussiana perfeita das alturas, pois a soma das alturas dos picos e vales possui a mesma magnitude. A Equação 4 descreve o parâmetro, nesta, os valores de cada altura individual $Z(x,y)$ são elevados à terceira potência, aumentando a sensibilidade a pontos com valores muito elevados ou muito inferiores em relação à média Sq .

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \iint_a (Z(x,y))^3 dx dy \quad (4)$$

- S_{ku} – O parâmetro S_{ku} (kurtosis em perfis 2D) é a medida da homogeneidade da distribuição de alturas da superfície, sendo também conhecido como fator de achatamento (LEACH et al., 2008). O valor de S_{ku} é três para uma distribuição de alturas da amostra seguindo uma normal Gaussiana ideal. Quando há picos ou vales muito destoantes dos valores médios, o valor fica rapidamente maior que três. Caso a distribuição seja muito homogênea, o valor fica menor que três. De maneira semelhante ao

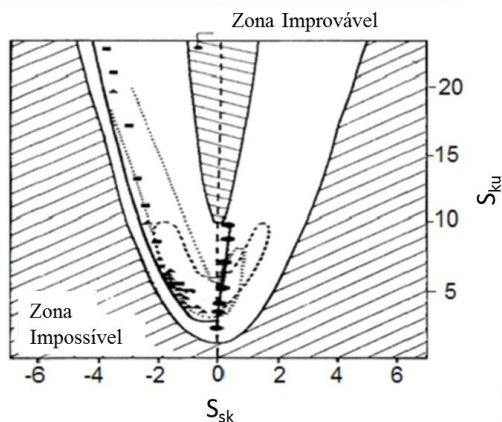
parâmetro S_{sk} , este também é sensível pontos com valores muito diferentes da média, uma vez que estes são elevados à quarta potência (Equação 5).

$$S_{ku} = \frac{1}{S_{q^4}} \iint_a (Z(x, y))^4 dx dy \quad (5)$$

Os parâmetros S_{Sk} e S_{ku} utilizados em conjunto possuem uma utilidade especial em avaliar variações de superfícies de forma visual e clara, conforme demonstrado na literatura (Figura 18) (DE MELLO; DURAND-CHARRE; MATHIA, 1986; PINHEIRO SOUSA et al., 2014). A variação destes dois parâmetros pode ser representada simultaneamente utilizando o espaço morfológico, onde os valores de S_{Sk} estão no eixo x e os valores de S_{ku} no eixo y, compondo um espaço 2D com diferentes domínios.

Como os termos $Z(x,y)$ presentes nas equações de S_{sk} e S_{ku} não são independentes, nenhuma distribuição pode ter valores de S_{Sk} muito diferentes de zero e valores de S_{ku} muito pequenos simultaneamente. Adicionalmente, superfícies com valores de S_{Sk} muito próximos de 0 e valores de S_{ku} elevados, embora teoricamente possíveis, são altamente improváveis na prática, pois exigem que a topografia tenha aproximadamente o mesmo número de vales e picos com a mesma magnitude. Ainda, o fato de o parâmetro S_{ku} estar elevado a um expoente par limita a ocorrência à valores positivos. Portanto, duas zonas são usualmente destacadas: uma impossível e outra improvável (Figura 18) (DE MELLO; DURAND-CHARRE; MATHIA, 1986; PINHEIRO SOUSA et al., 2014).

Figura 18 – Exemplo de utilização do espaço morfológico. Evolução do desgaste em ligas de ferro fundido com Cr-V.



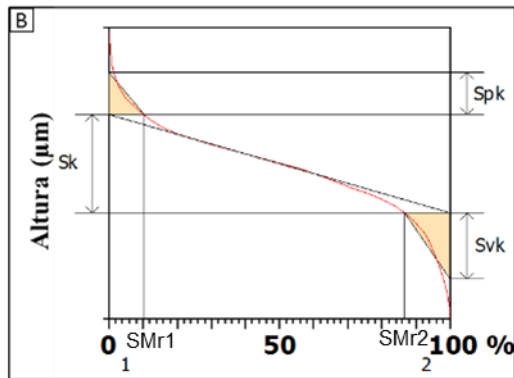
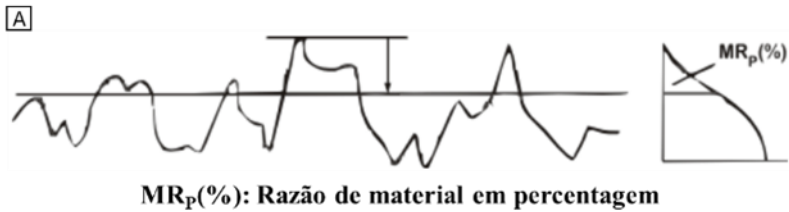
Fonte: Adaptado de (DE MELLO; DURAND-CHARRE; MATHIA, 1986).

Também foram utilizados os parâmetros S_{pk} , S_k e S_{vk} , todos relacionados à curva de Abbot-Firestone (Altura vs razão de material) de acordo com a norma ISO13565-2:1996. A divisão entre a porção de material associada a cada um dos três parâmetros está associada com os pontos de inflexão da curva de Abbot-Firestone, sobre os quais ficam os parâmetros $SMr1$ (divisão $S_{pk}-S_k$) e $SMr2$ (Divisão S_k-S_{vk}). A curva está exemplificada na Figura 19 e os parâmetros descritos a seguir:

- S_{pk} – É uma medida da altura dos picos sobre a rugosidade do núcleo do material, o qual representa a altura dos primeiros picos que serão removidos no processo de desgaste.
- S_k – É a altura do núcleo da superfície do material, entre o S_{pk} e o S_{vk} .

- S_{vk} – É uma medida da profundidade dos vales abaixo da rugosidade do núcleo e pode ser relacionada com a capacidade de retenção de lubrificante e/ou detritos em ensaios tribológicos.

Figura 19 – (A) Exemplo de curva de Abbot-Firestone e (B) Curva real com os parâmetros Spk , Sk e Svk indicados.



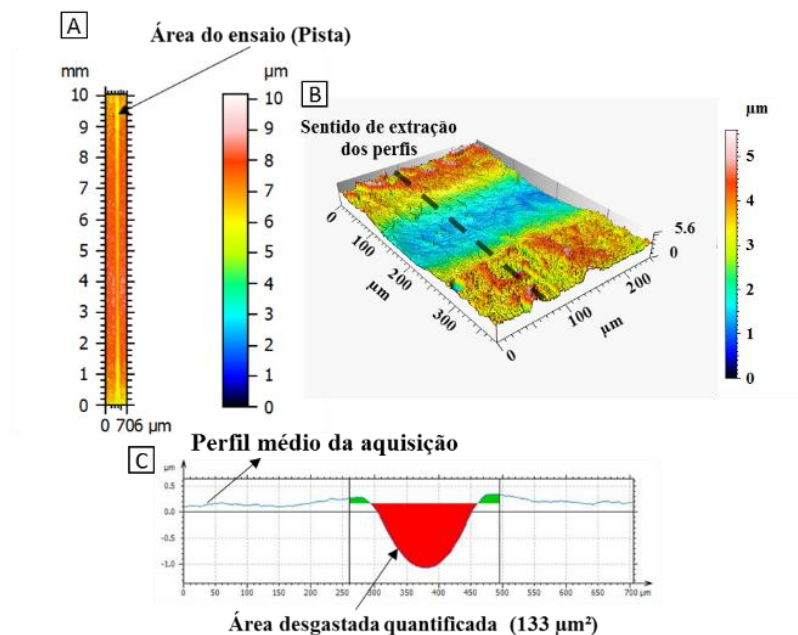
Fonte: Adaptado de (SHIOGA, 2013).

A técnica de interferometria pode também ser utilizada para quantificação do volume desgastado após ensaios tribológicos. Neste caso, o procedimento para determinação do volume consiste de uma aquisição de dados referente à toda a pista, seguida de uma operação de nivelamento no software Mountains Map e obtenção do perfil médio da

62 | Procedimento Experimental

análise no sentido indicado na Figura 20B, onde é facilmente destacada a região desgastada após o ensaio tribológico, como demonstrado na Figura 20A. O volume desgastado é calculado a partir da área quantificada destacada no perfil médio da Figura 20C multiplicada pelo comprimento da pista (no caso, 10 mm).

Figura 20 - (A) Mapa de alturas de aquisição em pista de desgaste, (B) projeção axonométrica com sentido de extração dos perfis e (C) perfil médio considerando todos os perfis da pista no sentido indicado.

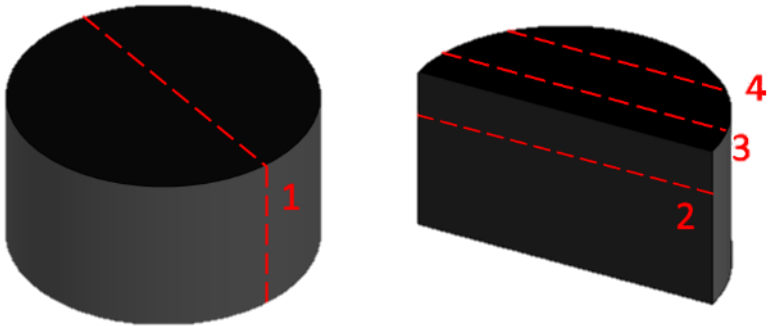


Fonte: Autoria Própria.

3.4. METALOGRAFIA PARA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

As amostras foram cortadas transversalmente com um disco de CBN em uma cortadeira Buehler Isomet 4000 de acordo com o esquema da Figura 21.

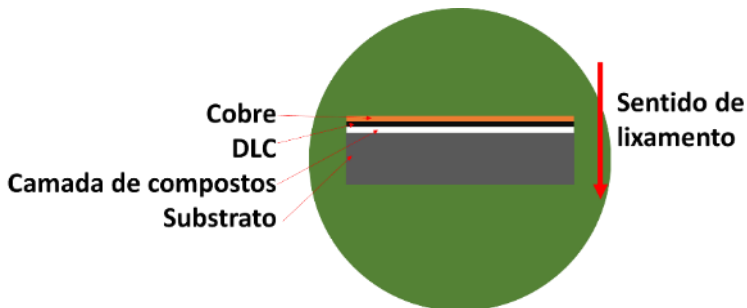
Figura 21 – Sequência de cortes utilizado para análise das amostras revestidas.



Fonte: Autoria Própria.

Após a etapa de corte, as amostras foram envoltas em uma chapa de cobre e embutidas com baquelite de alta dureza na face de interesse. A vista superior da baquelite após o lixamento fica de acordo com a Figura 22. O lixamento foi feito com 300 rpm de rotação nas politrizes da marca Arotec modelo Aropol 2V, nesta etapa o sentido do lixamento foi mantido constante até a lixa mais fina (#1200) para evitar a quebra da fina camada de revestimentos durante a preparação. O efeito de arredondamento das bordas da amostra é evitado devido à presença de uma lâmina de cobre encostada no filme de DLC, tornando possível uma visualização das regiões de interesse.

Figura 22 – Vista superior de uma amostra embutida e preparada.



Fonte: Autoria Própria.

Ainda no intuito de reduzir o efeito de arredondamento das bordas, a etapa de polimento foi feita de maneira branda: 300 rpm com alumina 1 μm e 0,3 μm . Após o polimento, as amostras foram atacadas com Nital 2% segundo e limpas em ultrassom.

As imagens foram feitas em um microscópio ótico modelo Leica DM4000/DFC450, com capacidade de aumento de até 3000x (associando uma lente objetiva de 150x com fatores de 10x e 2x).

3.5. PERFIS DE MICRODUREZA

O perfil de microdureza para os materiais tratados foi determinado através de microindentações vickers no microdurômetro Leco LM100AT, com cargas de 10 g, iniciando na superfície na camada de compostos com uma medição a cada 10 μm até que o valor de dureza não se altere por três medições seguidas. Todas as medições foram feitas de acordo com a norma ASTM E384 (ASTM, 2012).

Ainda, foram medidas regiões da camada nitretada próximas a grafitas nas superfícies em ferros fundidos cinzentos. Já nos ferros

fundidos nodulares foram analisadas as regiões dos anéis ferríticos em profundidades diferentes.

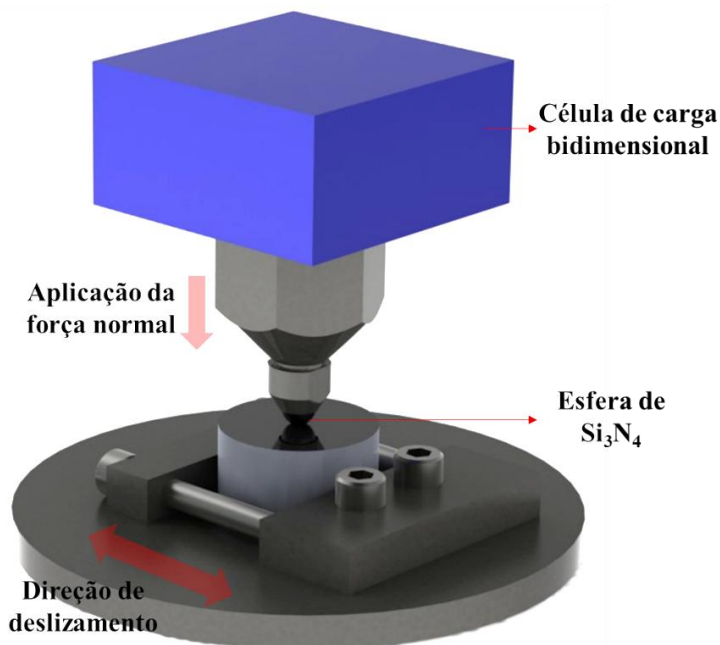
3.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Para a caracterização das fases presentes foi utilizado difratômetro Philips X'Pert MPD com ânodo de cobre, radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). A configuração utilizada foi geometria Bragg-Bretano, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. No caminho ótico foram utilizadas fendas Soller e Divergente de 1° e $1/4^\circ$, respectivamente, rotacionador de amostras (60 rpm), colimador, e monocromador com monocristal plano de grafite. Foi utilizado passo de $0,02^\circ$ com tempo de aquisição de 1 segundo por passo, sendo a varredura realizada de 3 a 118° .

3.7. ENSAIOS DE DURABILIDADE

Com o objetivo de simular e estabelecer um sistema de classificação dos materiais de um sistema tribológico em estudo, é possível estabelecer condições de ensaio que replicam os mesmos mecanismos geradores de desgaste e falhas no sistema. Desta forma, o desempenho tribológico do sistema DLC-camada de compostos foi avaliado através da metodologia apresentada em (DE MELLO; BINDER, 2006), na qual o revestimento é submetido a um movimento alternativo sob carga normal crescente até seu rompimento ou completo desgaste, seguido de consequente aumento de coeficiente de atrito (Figura 23).

Figura 23 – Configuração utilizada nos ensaios de durabilidade.



Fonte: Autoria Própria.

Foi utilizado tribômetro CETR UMT2 com as seguintes condições: movimento alternativo com frequência de 2 Hz e comprimento de pista de 10 mm; carga inicial de 7 N e incrementos de 7 N a cada 10 minutos; contra-corpo: esfera de 3mm de diâmetro de Si_3N_4 e atmosfera: ar ambiente (25 °C e ~60% de umidade relativa).

Adicionalmente, foram feitos ensaios de durabilidade interrompidos em estágios específicos da evolução do sistema tribológico para observação dos fenômenos associados às mudanças observadas.

3.8. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO EM REATOR INDUSTRIAL

Ambos os tratamentos de nitretação e de deposição de DLC foram realizados em um reator PECVD de escala industrial (Figura 24). A câmara do reator possui um volume interno total de aproximadamente 1 m³, o reator conta com um sistema de aquecimento resistivo auxiliar, recirculadores de ar na parede externa junto às resistências, linhas de gases simples e uma linha de gás aquecida especial para transporte do precursor de silício, todas com fluxo controlado eletronicamente para ajuste da proporção de gases.

Figura 24 – Reator industrial instalado no LabMat.



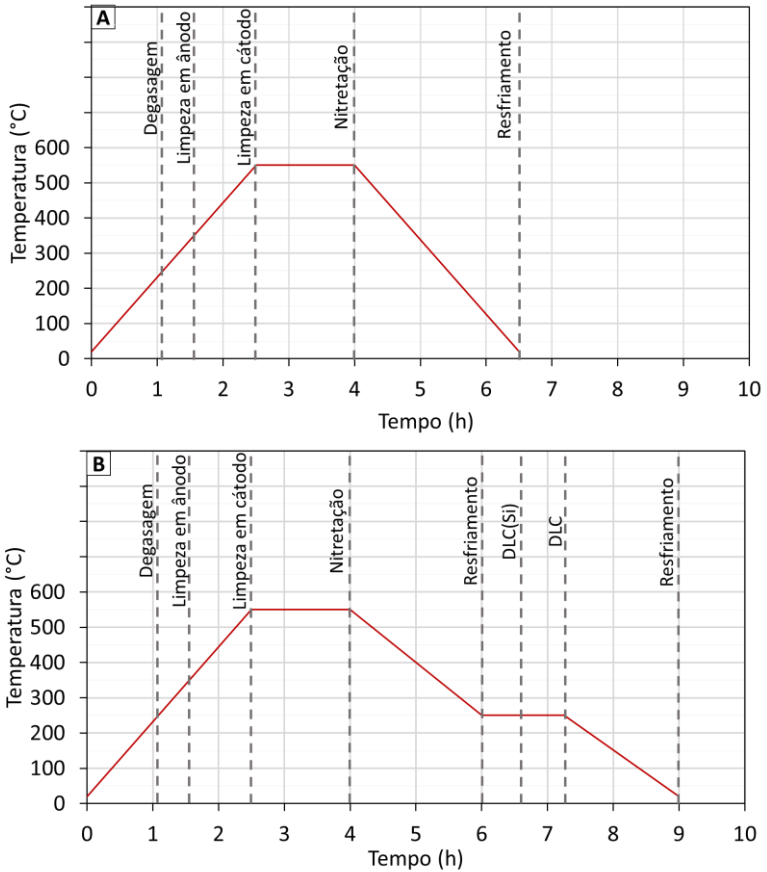
Fonte: Aatoria Própria.

O reator conta ainda com um sistema de bombas de vácuo em série, sendo uma delas mecânica (para baixo vácuo) e a outra do tipo *roots* (para alto vácuo), o controle do equipamento é feito através de um painel touch

screen. Foi utilizada uma fonte de plasma pulsada de corrente contínua, modelo MKS RPG-100 10kW, com a frequência de 50 kHz, e o controle do processo foi feito através da potência aplicada (relação entre tensão e corrente).

Os ciclos térmicos e as etapas dos processos estão dispostos na Figura 25. Foi realizado um ciclo somente de nitretação (Figura 25A) e seis ciclos para produção de peças revestidas com DLC com as etapas de processamento dispostas na Figura 25B.

Figura 25 – Perfis de temperatura utilizados para processamento. Em (A) somente nitretação e em (B) nitretação seguida da deposição de DLC.



Fonte: Autoria Própria.

As etapas do processamento possuem as seguintes finalidades:

- Degasagem: Remoção dos gases adsorvidos nas superfícies metálicas do interior da câmara através do aquecimento e abertura da saída de gases.

- Limpeza em ânodo: O potencial das peças é invertido (positivo) para que elétrons atinjam a superfície das mesmas, facilitando a quebra de ligações orgânicas e ajudando a eliminar impurezas desta natureza.
- Limpeza em cátodo: As peças são colocadas em potencial negativo com uma atmosfera de hidrogênio, facilitando a remoção de óxidos das peças.
- Nitretação: Parte do processo com a mistura de gases ideal para a formação de uma camada de compostos rica em nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), porém sempre com a presença de fase γ' (Fe_4N).
- DLC(Si): Nesta etapa é adicionada a atmosfera do reator uma mistura de gases ricos em carbono e silício, promovendo uma forte componente química adesiva entre a camada de nitretos e o filme de DLC.
- DLC: Etapa final de processamento com a deposição de um filme de DLC hidrogenado do tipo a-C:H.

Na Tabela 1 estão os parâmetros de processamento utilizados nas etapas de nitretação e da deposição de DLC. A potência foi variada de acordo com a área catódica total (peças + suporte), quanto maior a área catódica, maior deve ser a potência utilizada.

Tabela 1 – Parâmetros de processamento utilizados na nitretação (Etapa 1), intercamada (Etapa 2) e DLC (Etapa 3)

E	T (°C)	P (Torr)	Potência (W)	Mistura gasosa	Fluxo (sccm)	Tempo de Patamar
1	550	2	1200 a 4500	90%N ₂ +9%H ₂ + 1%CH ₄	1000	1:30 [h:min]

2	260	1	1000 a 2400	Si+H ₂ +CH ₄	1000	0:35 [h:min]
3	260	1	1000 a 2400	H ₂ +CH ₄	1000	0:40 [h:min]

Com estes valores de potência, a tensão medida entre cátodo e ânodo ficou na faixa entre 400 e 570 V (variando de acordo com a mistura de gases e as camadas sendo formadas na superfície das peças).

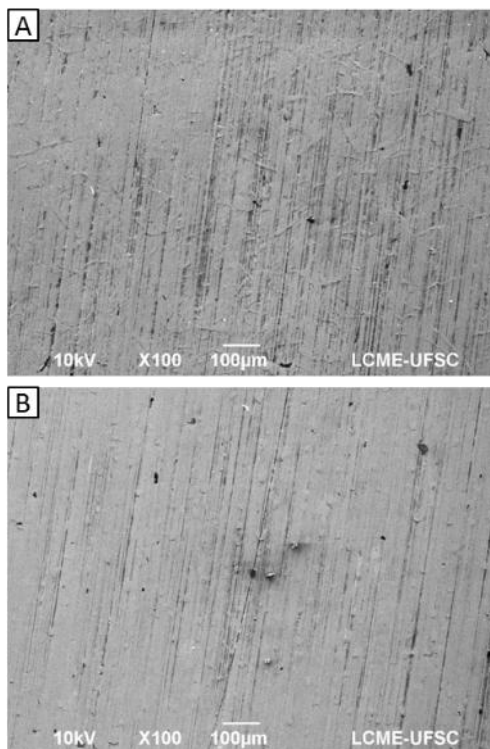
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS DE BASE

4.1.1. Quantificação da área de grafitas expostas

Após uma avaliação inicial destas superfícies, constatou-se que o processo de retificação utilizado fecha os estoques de grafita próximos à superfície ao deformar a matriz metálica tanto no ferro fundido cinzento (FC), quanto no ferro fundido nodular (FN) (Figura 26).

Figura 26– Aspecto das superfícies retificadas, FC em (A) e FN em (B) (MEV).

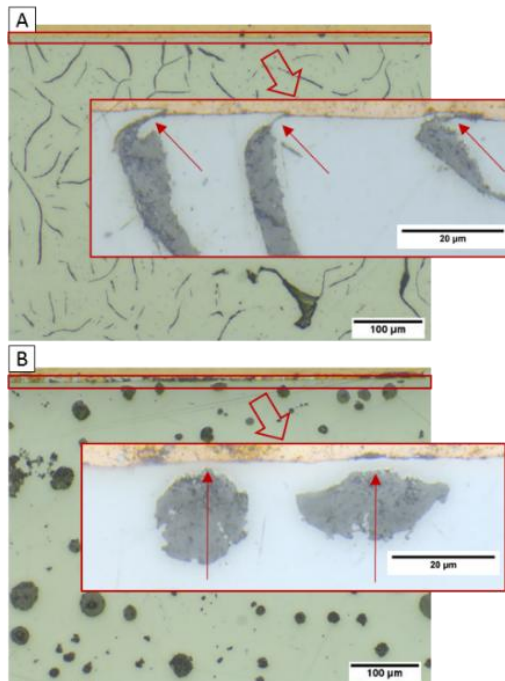


Fonte: Autoria Própria.

Caso as amostras fossem processadas desta maneira, haveria menos áreas com grafitas expostas na superfície, áreas estas de grande interesse para o presente estudo. Para a obtenção de uma superfície com maior quantidade de grafitas expostas disponíveis, foi realizada uma etapa de lixamento e polimento para a remoção da camada metálica deformada e abertura dos estoques de grafita superficiais.

Ao se observar a seção transversal de amostras retificadas, o efeito de bloqueio causado pelo acabamento de retificação fica evidente para ambos os materiais (Figura 27).

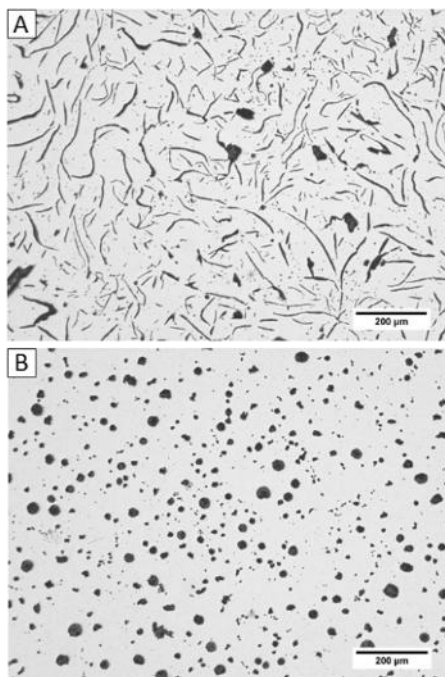
Figura 27 - Seções transversais de amostra retificada de FoFo cinzento (A) e de FoFo nodular (B), regiões deformadas da superfície deformadas em destaque (MO).



Fonte: Autoria Própria.

As imagens das superfícies após o processo de lixamento e polimento estão dispostas na Figura 28, com clara exposição das grafitas em ambos os materiais. Desta forma, os efeitos decorrentes das regiões com grafitas expostas durante o processamento tornam-se muito mais pronunciados quando comparados com a condição de superfície retificada.

Figura 28 – Aspecto das superfícies lixadas e polidas de FC em (A) e FN em (B) (MO).

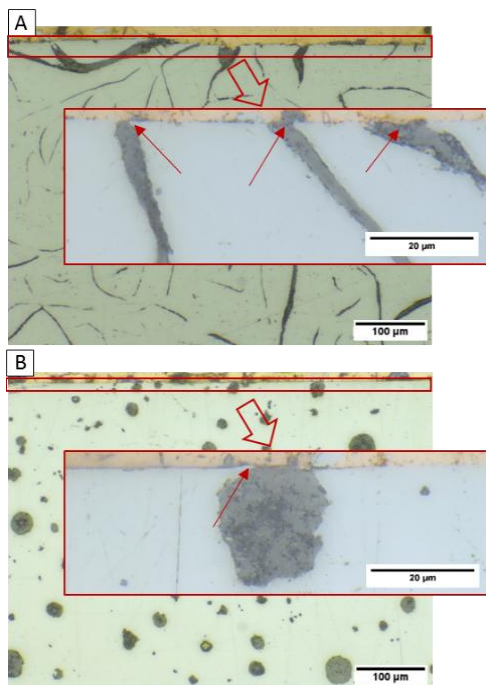


Fonte: Autoria Própria.

Da mesma forma, analisando a seção transversal de amostras após o processo de lixamento e polimento, fica evidente a remoção da camada

deformada metálica remanescente do processo de retificação na maior parte da superfície analisada (Figura 29).

Figura 29 – Seções transversais após processo de lixamento e polimento, com regiões com as grafitas expostas em destaque. Em (A) FoFo cinzento e em (B) FoFo nodular (MO).

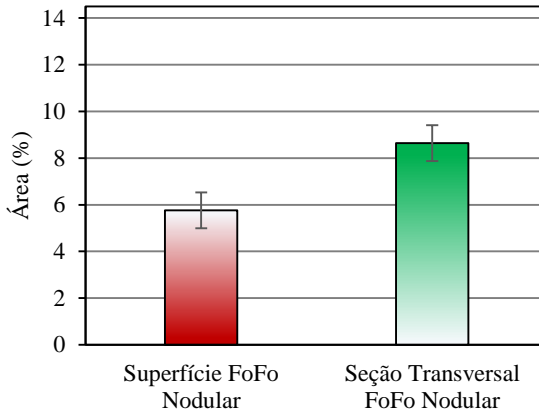


Fonte: Autoria Própria.

A quantificação das áreas de grafitas expostas feita através da análise de imagens demonstrou valores próximos entre a superfície polida e a seção transversal do material, porém ainda estatisticamente diferentes (Figura 30). Além disto, esta análise também tem o papel de demonstrar e controlar a repetibilidade da preparação da superfície das amostras, demonstrada na magnitude do desvio padrão apresentado no gráfico da

Figura 30, semelhante ao desvio encontrado na análise seção transversal do material.

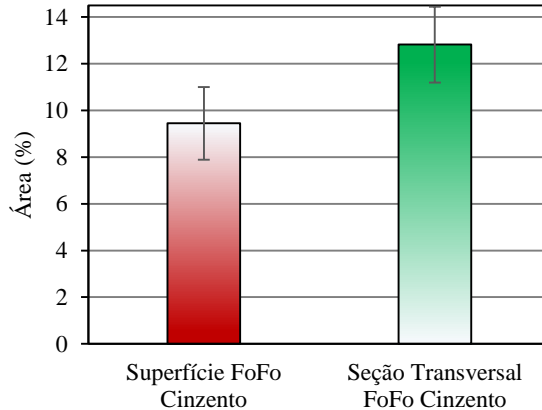
Figura 30 - Área exposta de grafita após o polimento das amostras e da seção transversal do material.



Fonte: Autoria Própria.

De maneira análoga ao FoFo nodular, as superfícies de FoFo cinzento também apresentaram um valor estatisticamente menor do que os observados para a seção transversal do material, porém com uma diferença menos expressiva que no caso anterior (Figura 31). Também observa-se desvios padrões semelhantes para as superfícies e a seção transversal do material, indicando uma boa repetibilidade na preparação das superfícies utilizadas no estudo. Os valores obtidos estão próximos aos encontrados na literatura para o seção transversal de ferro fundido cinzento com matriz totalmente perlítica (COLLINI; NICOLETTO; KONEČNÁ, 2008).

Figura 31 – Área exposta da superfície e do seção transversal de FoFo Cinzento.

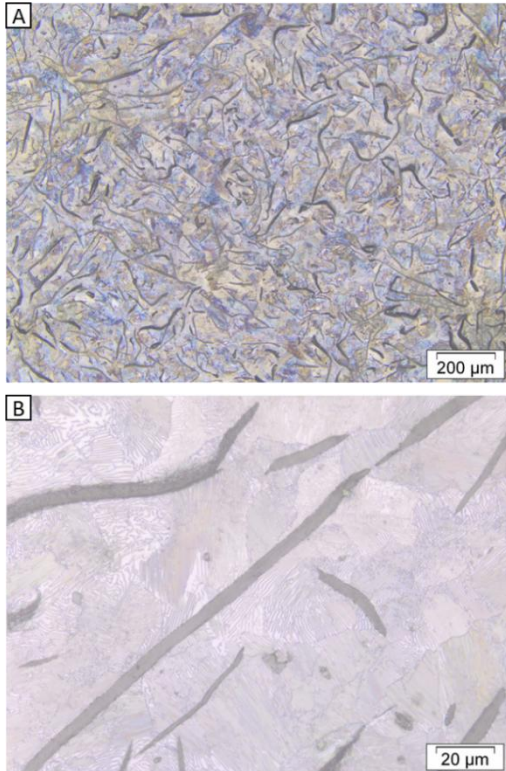


Fonte: Autoria Própria.

4.1.2. Microestrutura e dureza

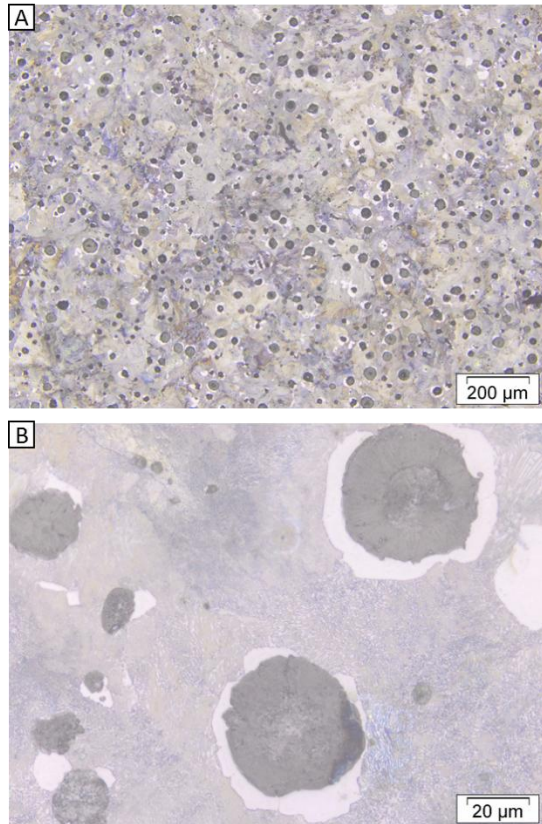
O FoFo cinzento utilizado possui matriz totalmente perlítica, com grafitas do tipo A e distribuição do tipo I segundo a norma ASTM A247, usualmente utilizada para a classificação de ferros fundidos quanto ao tipo de grafita presente. Os microconstituíntes presentes são perlitas finas e grafitas com formato lamelar, o ataque metalográfico é mais intenso dependendo da orientação do grão em relação à superfície (Figura 32).

Figura 32 – Microestrutura do Ferro Fundido Cinzento (Ataque: Nital 2%).



Fonte: Autoria Própria.

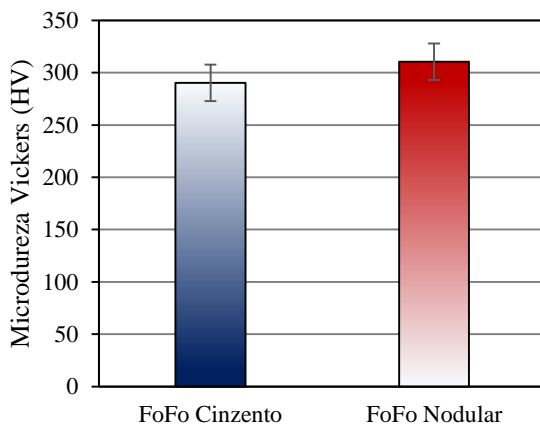
O FoFo nodular utilizado também possui matriz totalmente perlítica, com nódulos de grafita com diâmetro máximo de aproximadamente 50 μm, com a presença de anéis ferríticos ao redor das grafitas (Figura 33).

Figura 33 – Microestrutura do Ferro Fundido Nodular

Fonte: Autoria Própria.

Adicionalmente, foram realizadas medições de microdureza na matriz perlítica para ambos os materiais antes do tratamento (Figura 34). Os valores de microdureza da matriz perlítica de ambos os materiais utilizados são estatisticamente idênticos. Foram encontrados valores desta magnitude na literatura para matrizes perlíticas de ferro fundidos nodulares (DOMMARCO; SOUSA; SIKORA, 2004).

Figura 34 – Microdureza vickers da matriz perlítica para ambos os ferros fundidos analisados.



Fonte: Autoria Própria.

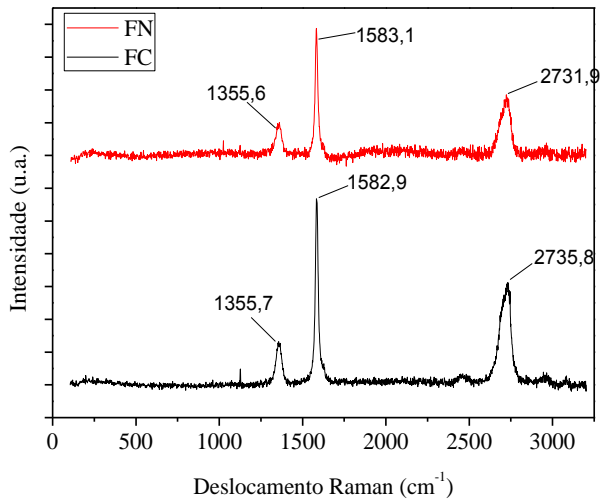
4.1.3. Espectroscopia Raman das grafitas dos materiais de base

Com o objetivo de caracterizar as grafitas presentes nos materiais de base quanto às ligações químicas presentes, foram feitas análises Raman tanto em lamelas de grafita no ferro fundido cinzento quanto em nódulos de grafita do ferro fundido nodular.

Na Figura 35 temos os espectros típicos observados em cada um dos materiais, sem diferenças notáveis em nenhuma das características principais esperadas. Em todas as aquisições foram observadas as bandas “D” em torno de 1355 cm^{-1} e as bandas “G” em torno de 1583 cm^{-1} , dados coerentes com os observados na literatura ao longo de muitos anos (PRADHAN et al., 2007; REICH; THOMSEN, 2004; TUINSTRA, 1970). Além destas, também foi encontrada a banda 2D (banda de segunda ordem relacionada à banda “D”) localizada entre 2700 a 2730 cm^{-1} em forma de ombro quando o grafite se encontra na forma de

um sólido cristalino (FERRARI, 2007). A banda 2D pode ainda ser relacionada com o nível de desordem no material, mais especificamente com a ordenação entre os planos basais da estrutura hexagonal característica do grafite: esta banda perde a forma de ombro quando o nível de desordem é muito grande no material, como relatado em detalhes em (BINDER, 2009; FERRARI, 2007).

Figura 35 - Espectros Raman das grafitas do FC e do FN



Fonte: Autoria Própria.

Analisando os dados obtidos com cinco aquisições em cada tipo de grafita, expostos na Tabela 2, é possível notar pouca dispersão em relação as posições das bandas D e G para ambos materiais. É interessante ressaltar uma dispersão considerável na relação ID/IG, a qual pode estar relacionada com o grau de defeitos presentes nas diferentes regiões

analisadas, aumentando a intensidade da banda “D” com a diminuição do tamanho dos cristalitos de ligações sp² (TUINSTRA, 1970).

Tabela 2 – Parâmetros obtidos via espectrometria Raman em grafitas de ambos materiais.

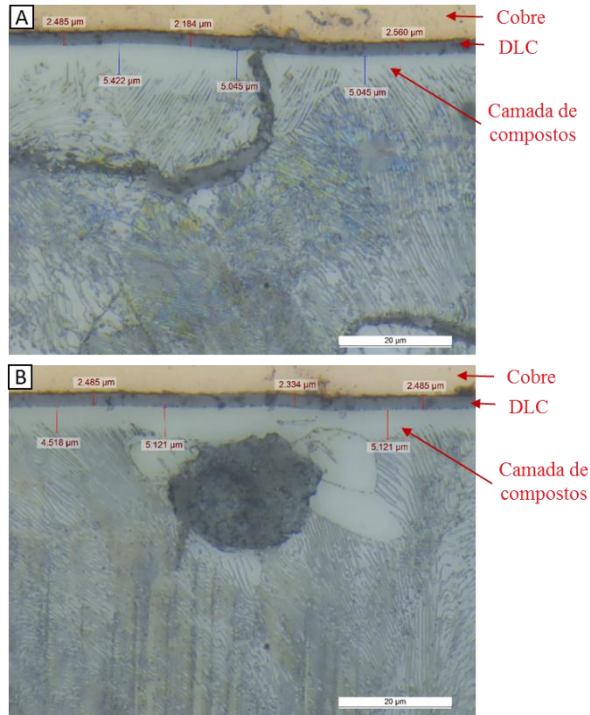
Material Substrato	Pos. D (cm⁻¹)	Pos. G (cm⁻¹)	ID/IG
FoFo Cinzento	1354,7 ± 1,14	1582,9 ± 0,59	0,36 ± 0,10
FoFo Nodular	1355,9 ± 0,5	1583,0 ± 0,4	0,33 ± 0,10

4.2. ANÁLISE DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS

4.2.1. Espessuras de camada

Nas micrografias da Figura 36 é possível identificar a camada de DLC e a camada de compostos, sendo notável a semelhança nas espessuras do filme de DLC em ambos os materiais. Os valores de espessura indicados para a camada de compostos são meramente orientativos, uma vez que não é possível identificar de forma clara a interface entre matriz perlítica e a camada de compostos.

Figura 36 - Micrografias típicas utilizadas para a medição da espessura de camada de DLC. (A) FoFo cinzento e (B) FoFo nodular.



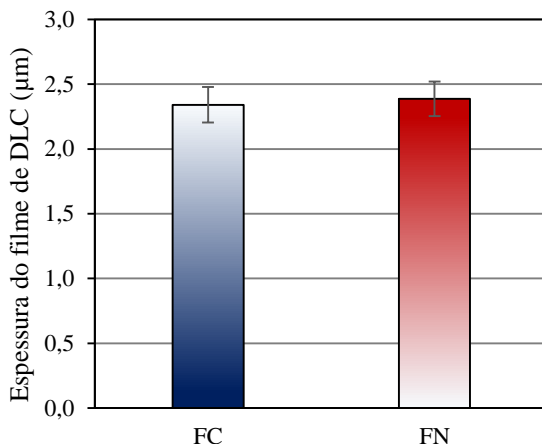
Fonte: Autoria Própria.

Ainda para o FoFo cinzento nota-se uma faixa branca contínua variando de aproximadamente 3 μm a 7 μm de camada de compostos sem a presença de estrutura perlítica (Figura 36A). A variação da espessura da camada de compostos é especialmente grande em regiões situadas próximas às lamelas de grafita no FoFo Cinzento.

Para o FoFo nodular, foi observada uma camada de compostos contínua mais homogênea com variando em torno de 5 μm de espessura (Figura 36B).

As espessuras de camada dos filmes de DLC, quantificadas através de imagens de microscopia óptica, estão dispostas em um gráfico na Figura 37.

Figura 37 - Espessura dos filmes de DLC em FoFo Cinzento e em FoFo Nodular.



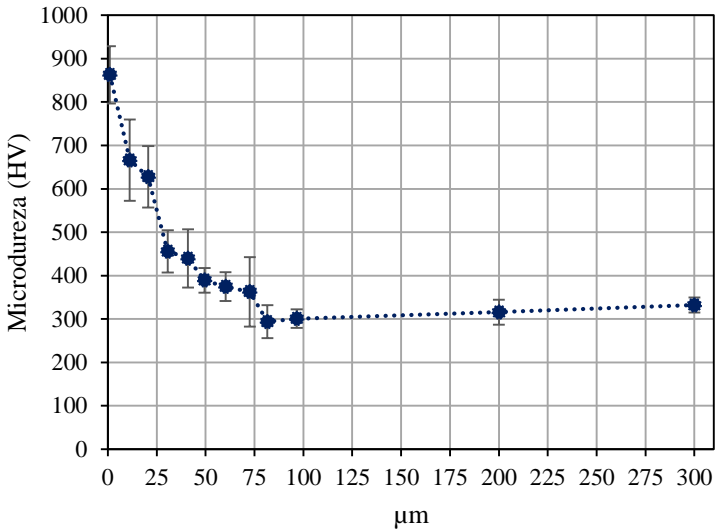
Fonte: Autoria Própria.

Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as espessuras do filme para diferentes materiais de substrato, com médias de 2,34 e 2,39 µm para o FoFo cinzento e o FoFo nodular, respectivamente.

Além da camada de compostos, notável por elevados valores de dureza, há também um efeito de endurecimento em maiores distâncias da superfície do material através da difusão do nitrogênio e formação de precipitados e solução sólida com o ferro (AGARWAL et al., 2013; HOSSEINI; ASHRAFIZADEH; KERMANPUR, 2010; LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993). Desta forma, perfis de microdureza foram medidos para verificação deste efeito em ambos os materiais. No

gráfico da Figura 38 está o perfil obtido em FoFo Cinzento, os valores mostrados são as médias de 5 perfis em regiões afastadas de lamelas de grafita para evitar a influência destas nas medições.

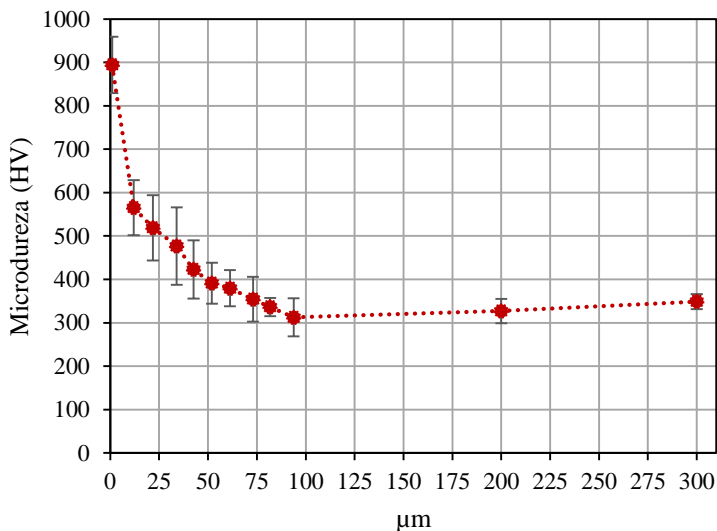
Figura 38 – Perfil de microdureza Vickers – FoFo Cinzento.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 39, temos o gráfico com o perfil de microdureza para o FoFo Nodular. Comparando os perfis dos diferentes materiais nota-se durezas mais elevadas até 25 μm para o FoFo Cinzento, indicativo da maior presença de nitretos na superfície do FoFo Cinzento em relação ao FoFo Nodular.

Figura 39 – Perfil de microdureza Vickers – FoFo Nodular.



Fonte: Autoria Própria.

Por fim, nota-se um aumento de dureza em relação à matriz até cerca de 75 μm para os dois materiais, após esta profundidade os valores de dureza se assemelham aos da matriz perlítica não tratada expostos no gráfico da Figura 34 (variando em torno de 300 HV).

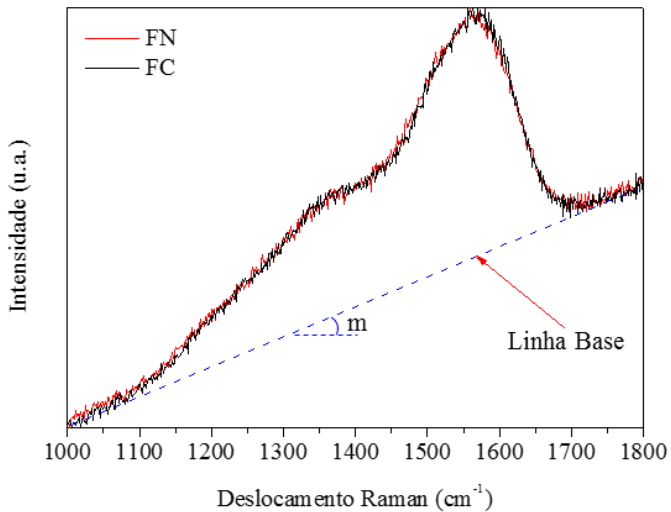
4.2.2. Espectroscopia Raman dos filmes de DLC

A espectrometria Raman é a principal técnica para caracterização de materiais a base de carbono quanto à natureza das ligações químicas. A espectrometria Raman ganha importância especial quando se trata da caracterização de filmes de carbono amorfo, pois a mesma é capaz de diferenciar entre as diversas famílias do material bem como detectar

desvios no processamento (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005; CUI et al., 2010; ROBERTSON, 2002).

Na Figura 40 estão expostos espectros Raman dos dois tipos de materiais antes da remoção da linha base, a qual encontra-se destacada. A posição e disposição das bandas “D” e “G” (aprox. 1385 e 1560 cm^{-1}), somadas à inclinação da linha base caracterizam um típico espectro de filmes de DLC do tipo a-C:H.

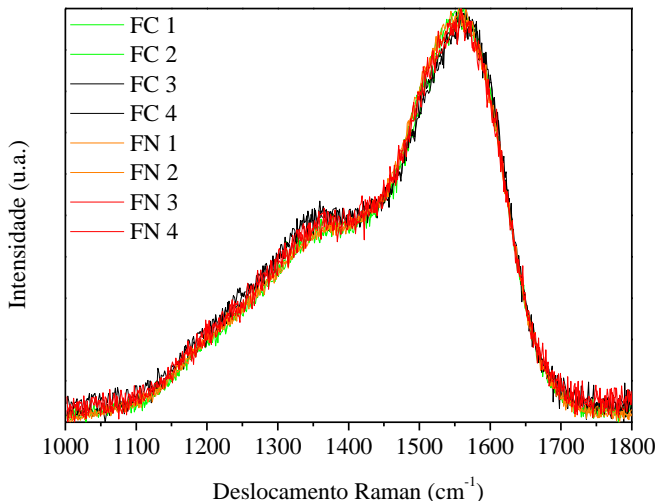
Figura 40 – Espectros Raman antes da remoção da linha base para os dois materiais com a linha base destacada.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 41 estão dispostos os espectros Raman de 8 regiões de análise em 4 amostras posicionadas em diferentes regiões do reator industrial, duas de cada tipo de ferro fundido. Nota-se que os espectros estão praticamente se sobrepondo, demonstrando a homogeneidade dos filmes obtidos.

Figura 41 - Espectros Raman de filmes de DLC em superfícies de FC e FN após remoção da linha base.



Fonte: Autoria Própria.

Além disso, após a remoção da linha base, foi realizada uma análise das intensidades e posições das bandas D e G através da modelagem destas com um duas curvas gaussianas através do software Wire 2.0 fornecido com o equipamento. Na Tabela 3, os valores obtidos através desta análise para ambos os grupos de amostras, onde todos os parâmetros expostos se mostram idênticos com relação às propriedades esperadas dos filmes, não sendo possível destacar nenhuma diferença notável com diferentes materiais de base no arranjo das ligações químicas do filme.

Complementarmente, o percentual de hidrogênio presente nos filmes foi estimado com base na metodologia proposta por (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Tabela 3 – Parâmetros obtidos via espectrometria Raman.

Material Substrato	Pos. D (cm ⁻¹)	Pos. G (cm ⁻¹)	I(D)/I(G)	%H
FoFo Cinzento	1386 ± 3,3	1563 ± 2,1	0,60 ± 0,03	40,5 ± 0,6
FoFo Nodular	1385 ± 1,0	1560 ± 1,0	0,58 ± 0,02	39,3 ± 2,9

4.3. EVOLUÇÃO DA TOPOGRAFIA

Processamentos via plasma de materiais metálicos geram alterações na superfície com diferentes intensidades dependendo das condições impostas durante esta etapa (KAUFMANN, 1995; KLEIN et al., 2013).

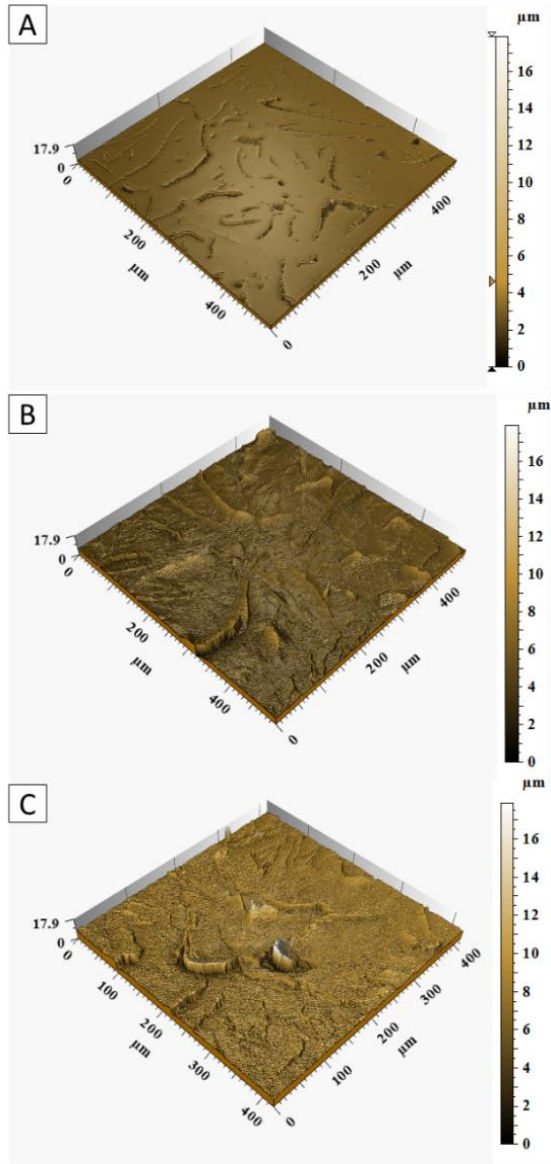
Avaliar a intensidade com a qual estes fenômenos ocorrem nos diferentes materiais de base em cada etapa do processo é de fundamental importância. Com este propósito, os detalhes da evolução da topografia de ferros fundidos cinzentos e ferros fundidos nodulares observados através de interferometria óptica de luz branca, microscopia óptica e MEV estão aqui expostos. Para os dois materiais foram avaliadas três condições de topografia:

- **Polidas:** após o processo de lixamento e polimento;
- **Nitretadas:** amostras avaliadas após o processo de nitretação, topografia sobre a qual o filme de DLC será depositado;
- **DLC:** amostras polidas, nitretadas e revestidas com DLC. Topografia final que será utilizada para avaliação tribológica.

4.3.1. Evolução da topografia para o Ferro Fundido Cinzento

As mudanças na topografia para o ferro fundido cinzento estão expostas na Figura 42 na forma de projeções axonométricas obtidas por interferometria óptica de luz branca. É possível observar uma intensa alteração após o processo de nitretação (Figura 42B), com o surgimento de elevações sobre as lamelas de grafita próximas a superfície. Este fenômeno foi observado também em outros estudos com materiais semelhantes tanto em nitretação gasosa (BARANOWSKA, 1998), quanto em nitretação a plasma (NIE et al., 2005; ZENKER et al., 2013).

Figura 42 - Projeções axonométricas das superfícies de FC: (A) polidas , (B) nitretadas e (C) revestidas com DLC.



Fonte: Autoria Própria.

É possível observar as depressões provenientes dos veios de grafita após o processo de polimento na Figura 43A, claramente com a mesma morfologia observada nas projeções axonométricas.

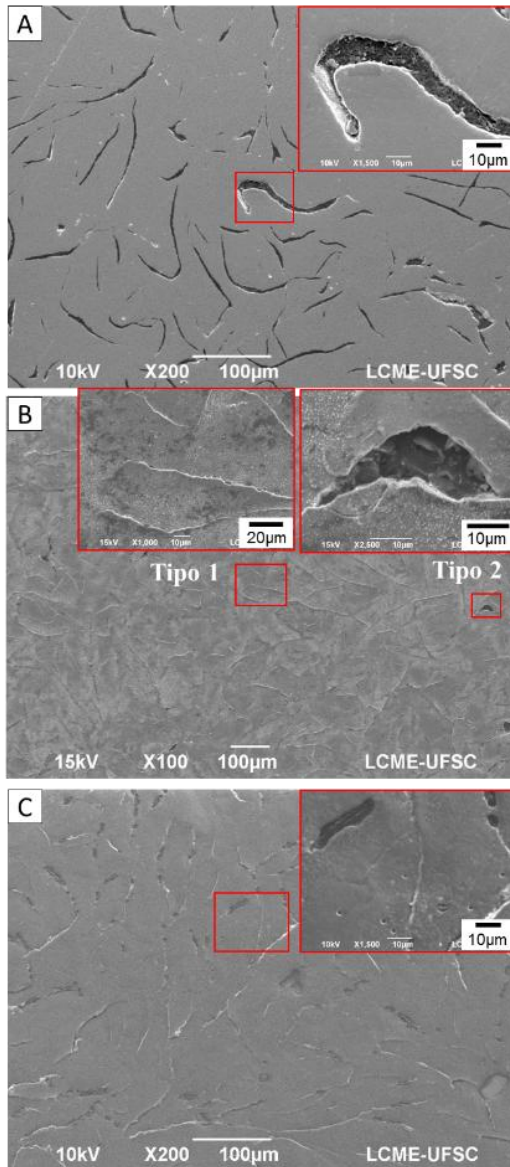
Na Figura 43B está disposta a superfície de uma amostra nitretada, onde estão destacados dois tipos de elevações observadas:

Tipo 1: Elevações sem a presença de uma área significativa de grafita exposta, nestes casos a amplitude da elevação é média.

Tipo 2: Elevações com uma área significativa de grafita exposta, com grandes amplitudes, pois além da elevação da camada nitretada ainda há um vale associado ao veio de grafita exposto.

Já nas micrografias na Figura 43C a superfície após a deposição de DLC apresenta os mesmos tipos de elementos observados na superfície da Figura 43B, porém os veios de grafita expostos estão agora recobertos com o filme de DLC.

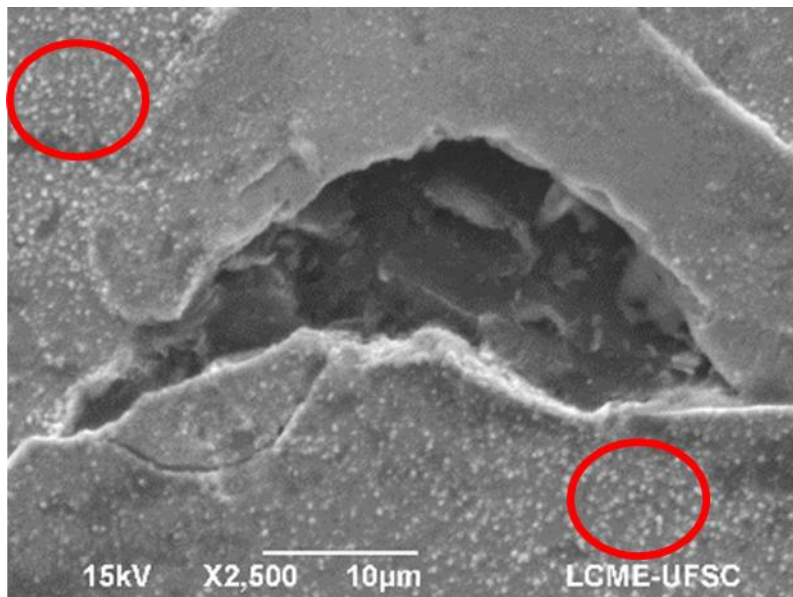
Figura 43 - Superfícies de FoFo Cinzento nas três condições: (A) polidas, (B) nitretadas e (C) DLC, com detalhes das topografias em destaque.



Fonte: Autoria Própria.

Além destas alterações de grande escala, pode-se destacar também alterações em menor escala, conforme apresentadas na Figura 44. Estas alterações podem ser atribuídas ao bombardeamento da superfície por íons e átomos neutros rápidos durante o processo de nitretação (*sputtering*) e pela forma como a fase é formada, através da combinação de átomos nas proximidades da superfície e retro-deposição destes compostos, os quais se estabilizam nas formas mais estáveis à medida da evolução do processo (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015; LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993; SHIOGA, 2013).

Figura 44 – Detalhe de superfície após a nitretação com a formação de pequenas protuberâncias (em destaque).

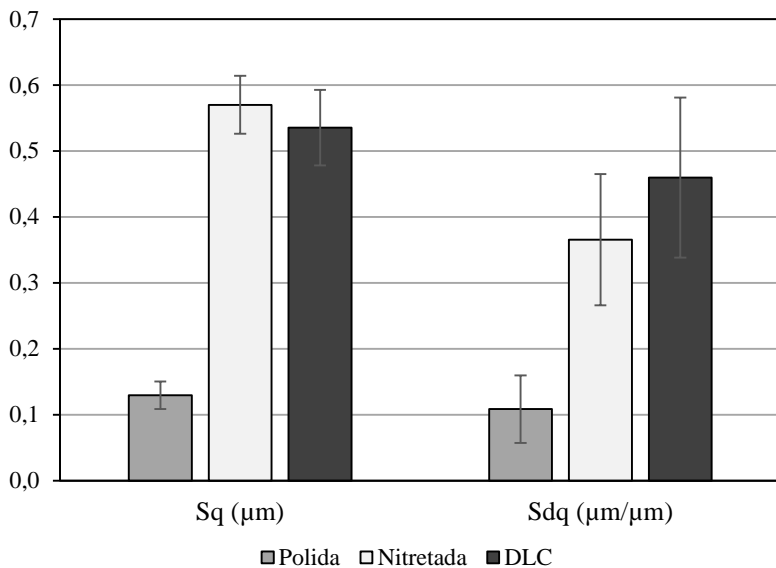


Fonte: Autoria Própria.

Os gráficos da Figura 45 mostram um aumento significativo na magnitude dos desvios padrão das topografias ($Sq = 0,13$ para $0,57 \mu\text{m}$), juntamente com um aumento no grau de inclinação médio das asperezas ($Sdq = 0,11$ para $0,37 \mu\text{m}/\mu\text{m}$). Outros autores reportaram um aumento no parâmetro linear Ra (altura média) após a nitretação em ferros fundidos cinzentos. ZENKER et al., 2013, partiu de uma topografia lixada ($Ra = 0,4 \mu\text{m}$) e obteve um aumento para um Ra de $0,9 \mu\text{m}$ após a nitretação a plasma. Já (BARANOWSKA, 1998) relacionou o tamanho das grafitas presentes com o acréscimo no parâmetro Ra , onde grafitas de tamanho maior geraram alterações mais intensas (partindo de um acréscimo de $0,10 \mu\text{m}$ e chegando a um acréscimo de $2,80 \mu\text{m}$ no caso mais extremo).

Estas alterações intensas ocorrem somente durante a etapa de nitretação, enquanto na etapa de deposição de DLC a topografia do substrato é copiada e os parâmetros topográficos permanecem estatisticamente idênticos.

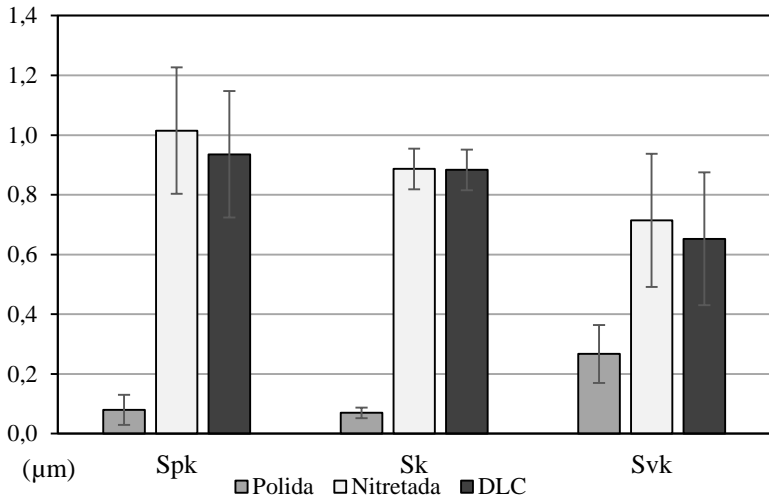
Figura 45 – Evolução da topografia – FC.



Fonte: Autoria Própria.

Dos parâmetros funcionais dispostos no gráfico da Figura 46, pode-se ressaltar o aumento significativo nos três parâmetros funcionais, aumento este relacionado à alteração na ordem de grandeza das asperezas presentes no material após a etapa de nitretação.

Figura 46 - Evolução da topografia - FC

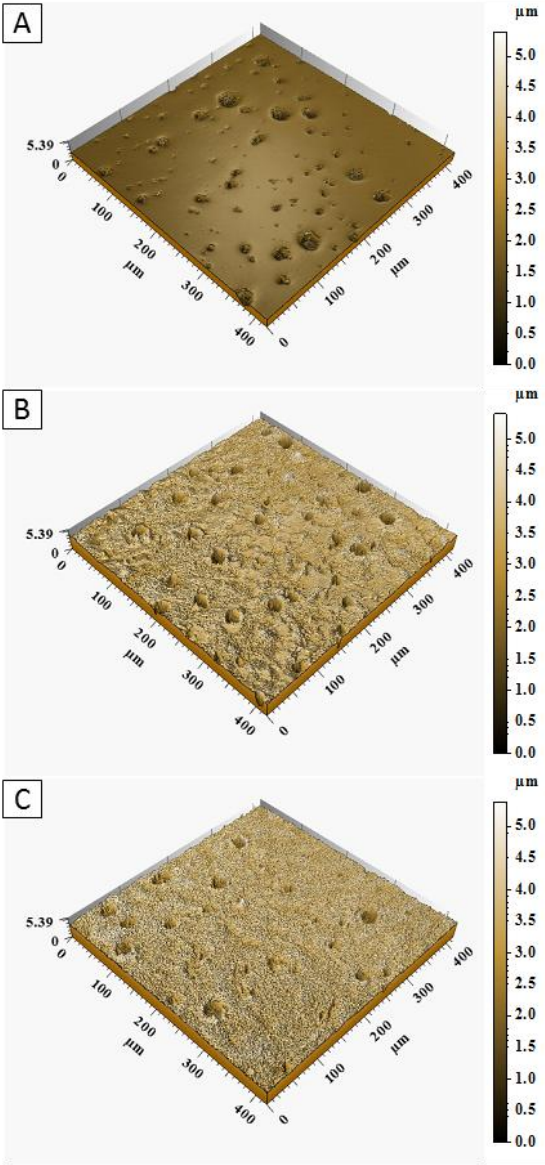


Fonte: Autoria Própria.

4.3.2. Evolução da topografia para o Ferro Fundido Nodular

De forma análoga ao ferro fundido cinzento, também observa-se uma alteração mais intensa após o processo de nitretação e uma subsequente cópia da topografia durante a deposição do filme de DLC (Figura 47). É importante destacar a presença de depressões relacionadas às grafitas expostas na superfície mesmo após todas as etapas de processamento. Além disto, nota-se o aumento de rugosidade generalizado após o processo de nitretação, relacionado ao bombardeamento iônico durante o tratamento a plasma e ao processo de formação da camada nitretada, todavia este aumento controlado de rugosidade mostra-se benéfico para uma melhor adesão dos filmes finos ao aumentar o ancoramento mecânico destes ao substrato (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015; SHIOGA, 2013).

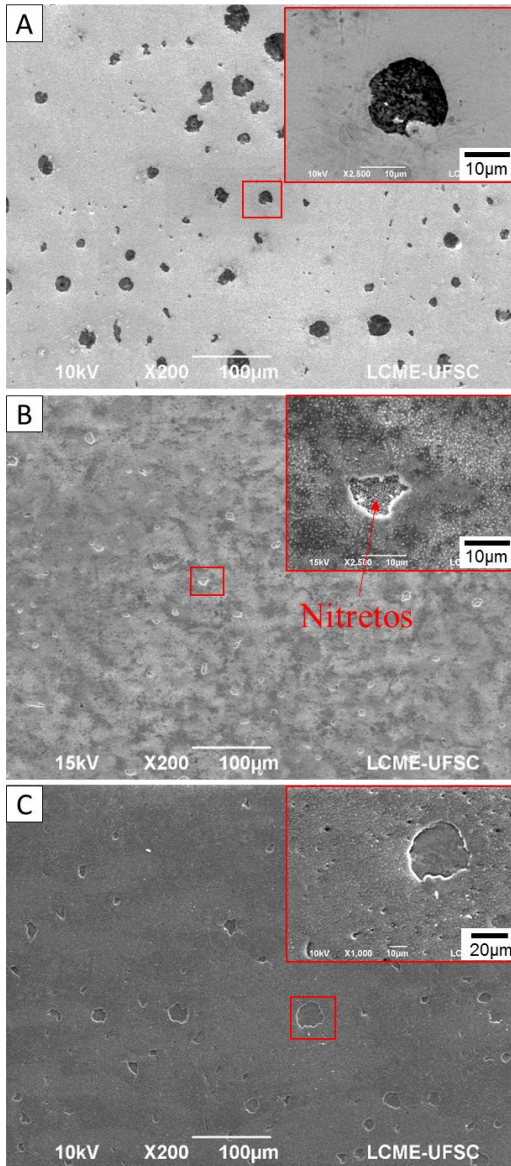
Figura 47 - Projeções axonométricas das superfícies do FN polida (A), nitretada (B) e revestida com DLC (C).



Fonte: Autoria Própria.

Nas análises de MEV expostas na Figura 48 pode-se destacar a presença de ilhas de nitretos na superfície das grafitas previamente expostas, isto fica claro comparando a superfície dos nódulos de grafita da Figura 48A e e da Figura 48B. Na sequência, há a deposição de DLC na forma de um filme homogêneo sobre essas grafitas (Figura 48C). Observa-se o mesmo aspecto rugoso da superfície nitretada após a deposição de DLC, da mesma forma presente nas projeções axonométricas. De uma maneira geral, após os processos de nitretação e de deposição de DLC nos ferros fundidos nodulares não ocorre uma mudança tão intensa quanto a observada em ferros fundidos cinzentos.

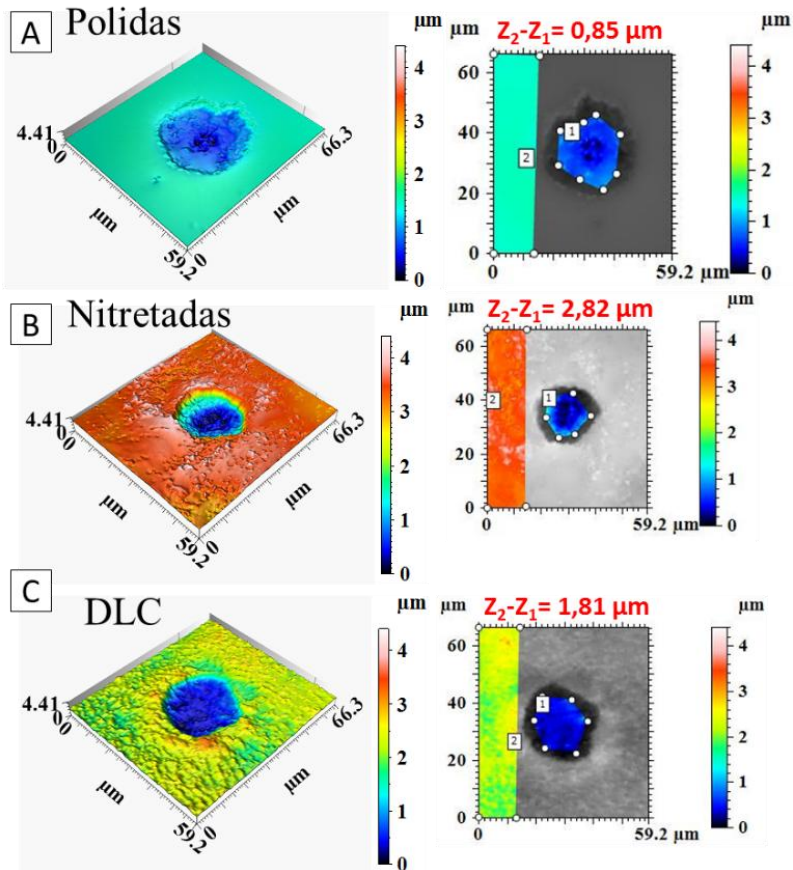
Figura 48 - Imagens de MEV das superfícies de FN nas três condições: (A) polidas, (B) nitretadas e (C) DLC.



Fonte: Autoria Própria.

Observando detalhes da evolução topográfica para o ferro fundido nodular, há um efeito bastante importante ligado à profundidade das depressões presentes onde grafitas estão expostas superficialmente. Nas projeções axonométricas e mapas topográficos dispostos na Figura 49, onde exemplos típicos destas depressões para as três condições analisadas mostram um acréscimo desta profundidade após a etapa de nitretação, seguida de um decréscimo após a etapa de deposição de DLC. Os valores reportados na coluna da direita na Figura 49 representam a magnitude da diferença de altura absoluta em cada uma das regiões mostradas de diferentes etapas de processamento. Os valores Z_2 e Z_1 são oriundos das alturas médias do plano 2, situado na superfície da matriz, e do plano 1, situado sobre uma região de grafita nodular exposta.

Figura 49 – Projeções 3D e 2D de nódulos de grafita expostos na superfície em amostras (A) polidas, (B) nitretadas e (C) com DLC. “ $Z_2 - Z_1$ ” representa a profundidade das depressões.

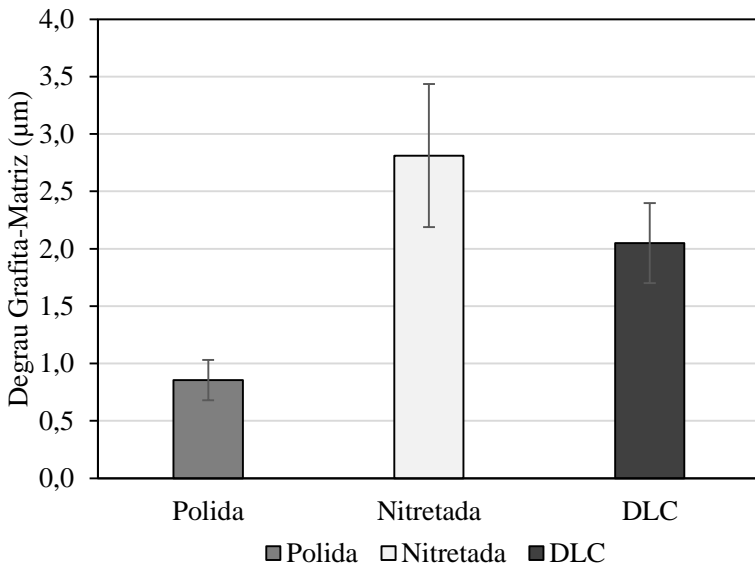


Fonte: Autoria Própria.

Analisando quantitativamente este fenômeno, a média da profundidade das depressões associadas às grafitas sobe de 0,86 μm após o polimento para 2,81 μm após o processo de nitretação, conforme o gráfico da Figura 50, indicando uma grande mudança no parâmetro após

a nitretação (aumento em um fator maior que 3x). Já após a deposição de DLC o valor da média fica em 2,05 μm , valor também estatisticamente menor do que o observado após a nitretação. Estes elementos possuem forte influência nos parâmetros topográficos apresentados a seguir.

Figura 50 - Profundidade média das depressões relacionadas às grafitas expostas na superfície nas três etapas de tratamento para o FoFo Nodular.

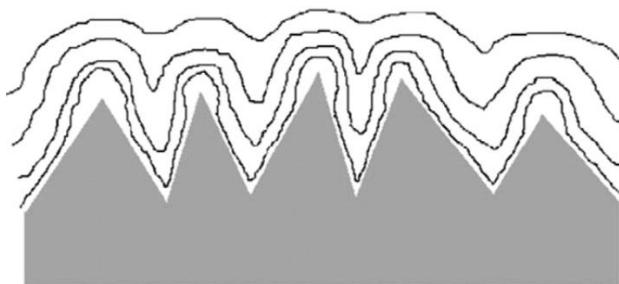


Fonte: Autoria Própria.

Este aumento de profundidade das depressões topográficas associadas às grafitas nodulares após a nitretação pode ser relacionado com a maior taxa de *sputtering* de elementos leves como o carbono em relação a elementos mais pesados como o ferro de uma maneira geral (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994). Já o decréscimo desta profundidade após a

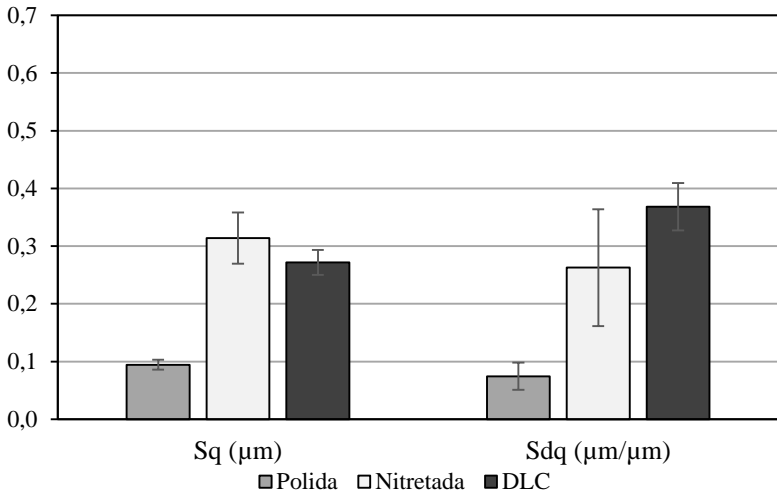
deposição de DLC pode ser relacionado com a presença do filme sobre estas depressões, gerando um preenchimento nestas regiões. Este efeito de preenchimento está relacionado com o próprio mecanismo de crescimento de filmes finos como o DLC (Figura 51) (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015).

Figura 51 – Modelo de crescimento de acordo com modelo balístico.



Fonte: (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015).

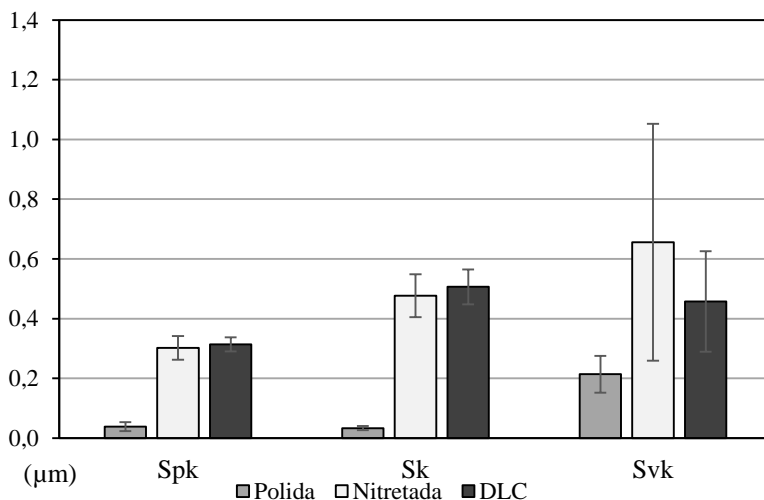
Conforme apresentado no gráfico da Figura 52, o aumento nos parâmetros S_q e S_{dq} após a nitretação são expressivos, e estão relacionados à mudança do aspecto da superfície ressaltada na Figura 47 e Figura 48, com maior rugosidade após o bombardeamento iônico durante a nitretação. Outro ponto com influência significativa em ambos os parâmetros mostrados é o aumento da profundidade das depressões relacionadas às grafitas expostas nas superfícies.

Figura 52 - Evolução topográfica – Parâmetros Sq e Sdq para FoFo Nodular.

Fonte: Autoria Própria.

Os parâmetros expostos no gráfico da Figura 53 demonstram um aumento significativo na topografia de uma maneira geral após a nitretação, com destaque para o aumento no parâmetro Svk, relacionado à presença de depressões mais profundas como ressaltado no gráfico da Figura 50. Ainda, nota-se um aumento considerável na dispersão relacionada ao parâmetro Svk após a nitretação, fato provavelmente relacionado à presença de depressões mais profundas em regiões onde o efeito de bombardeamento iônico ocorreu de forma mais intensa. Após a deposição de DLC ocorre uma redução no valor médio e na dispersão do parâmetro Svk em relação à amostra nitretada, resultado coerente com a presença de DLC observada sobre as grafitas superficiais gerando um efeito de preenchimento e reduzindo a profundidade destas depressões.

Figura 53 - Evolução topográfica – Parâmetros Spk, Sk e Svk para FoFo Nodular.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 54 está disposto o espaço morfológico para todos os grupos de amostras testadas. Como os parâmetros utilizados neste estudo são especialmente sensíveis a pequenas variações nos grupos de dados, a dispersão é melhor visualizada com cada ponto representando a média das três aquisições realizadas por superfície. Como apenas uma amostra de cada tipo de material foi nitretada, somente duas superfícies (dois pontos) por material aparecem nesta condição, porém com cinco aquisições por superfície neste caso em especial para aumentar a representatividade destas amostras.

Deste modo, pode-se distinguir quatro grupos no espaço morfológico (destacados na Figura 54):

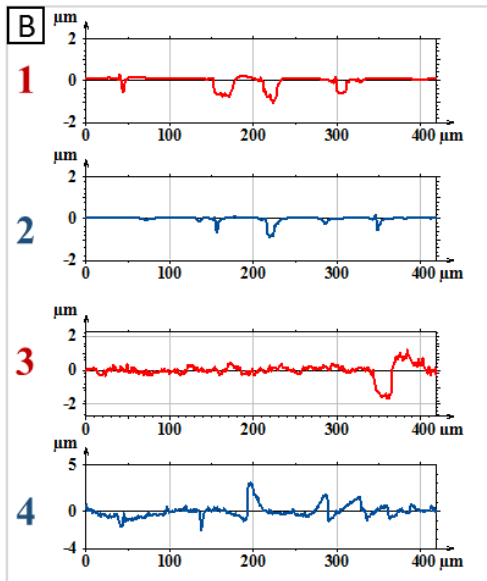
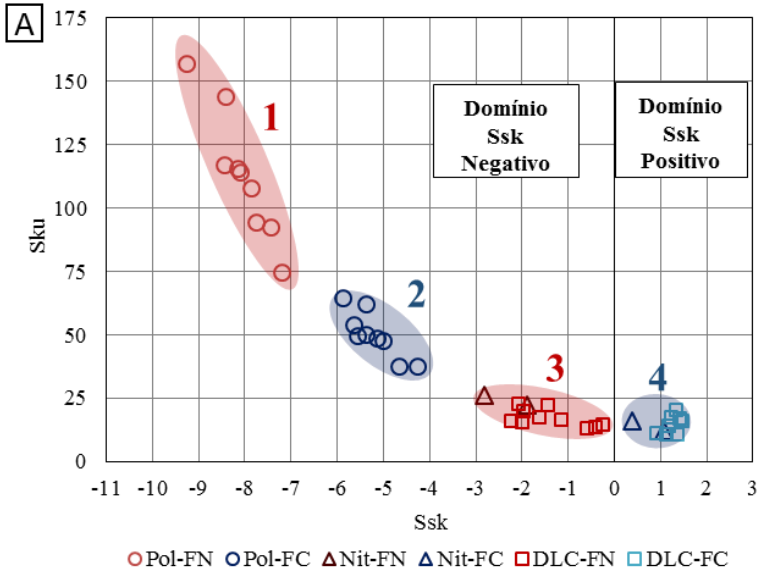
- 1. Amostras polidas de FN:** valores elevados de Sku , indicando topografias com alguns pontos muito diferentes

do valor médio S_q , condizente com os platôs muito planos e vales profundos observados nas projeções axonométricas. Estes vales também tornam os valores de S_{sk} mais negativos que os demais grupos.

2. **Amostras polidas de FC:** valores intermediários de S_{ku} e S_{sk} menos negativo que o grupo 1, ambos condizentes com os vales menos profundos e mais bem distribuídos ao longo dos veios de grafita lamelar expostos na superfície.
3. **Amostras nitretadas e com DLC de FN:** Ambos os grupos de amostras Nitretadas e de DLC de FN se situaram no grupo três, com uma topografia mais homogênea, onde os platôs observados no grupo 1 foram transformados em uma superfície mais rugosa devido ao bombardeamento iônico, refletindo em valores menores de S_{ku} . Ainda, houve uma redução na profundidade média dos vales, tornando o valor de S_{sk} menos negativo. Este último efeito é condizente com o crescimento de camadas nitretadas sobre as grafitas observado nas amostras. Ainda, a deposição de DLC não altera de forma contundente a topografia após a nitretação, permanecendo na mesma região do espaço morfológico.
4. **Amostras Nitretadas e com DLC de FC:** Grupo de amostras com mudança mais visível no aspecto das superfícies, onde uma superfície dominada por vales passou a ser dominada por picos (valores de S_{sk} positivos), além disto estas superfícies, embora com valores mais elevados de rugosidade média ($S_q = \sim 0,570$),

são bastante homogêneas refletindo em valores baixos de S_{ku} . Da mesma forma que o grupo 3, as amostras nitretadas e as com DLC se situaram no mesmo domínio morfológico, caracterizando a cópia da topografia do substrato pelo revestimento de DLC observado nas imagens de MEV e projeções axonométricas.

Figura 54 – (A) Espaço morfológico antes e após o processamento e (B) perfis 2D típicos observados em cada grupo morfológico.



Fonte: Autoria Própria.

4.4. ALTERAÇÕES SUPERFICIAIS EM FOFO CINZENTO DURANTE A NITRETAÇÃO

As análises da evolução topográfica para as amostras de ferro fundido cinzento revelaram uma mudança intensa na topografia após a etapa de nitretação, fenômeno este relativamente pouco explorado na literatura, onde a nitretação destes materiais simplesmente não é recomendada por razões práticas (BARANOWSKA, 1998), ou os defeitos são simplesmente apontados, porém sua origem não é investigada (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993; NIE et al., 2005). Ainda, alguns autores sugerem tratamentos para a completa remoção das grafitas próximas à superfície antes da nitretação destes materiais (ZENKER et al., 2013). Com o intuito de investigar os motivos desta mudança foram feitas análises específicas nestas regiões e comparadas com amostras de ferro fundido nodular em alguns momentos.

Os efeitos da temperatura podem ser significativos para a topografia ao aliviar tensões residuais possivelmente presentes na superfície dos materiais, conforme ressaltado por (BARANOWSKA, 1998), onde somente o aquecimento elevou os valores de Ra em 0,1 μm . Desta forma, os efeitos da temperatura (relaxação térmica) e da nitretação foram avaliados separadamente.

4.4.1. Efeito da relaxação térmica durante a nitretação

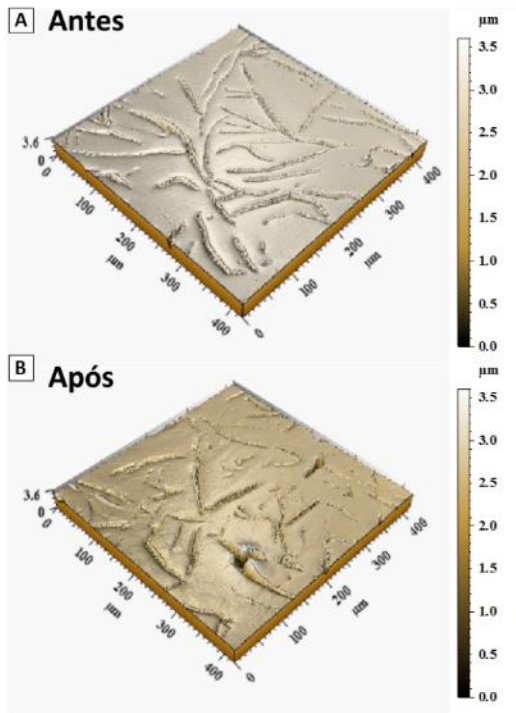
O aumento da temperatura pode gerar alterações na topografia dos materiais devido ao efeito de relaxação térmica, do qual espera-se uma ação mais pronunciada em regiões altamente deformadas dos materiais. Por este motivo, foram utilizados dois grupos de amostras para avaliação deste efeito:

- **Retificadas:** condição de recebimento com o acabamento de retífica (superfície com maior grau de deformação).
- **Polidas:** após o processo de lixamento e polimento, condição padrão utilizada em todos os tratamentos.

Em (BARANOWSKA, 1998) foi realizado um experimento onde uma peça é submetida ao ciclo térmico do tratamento de nitretação, porém com a atmosfera inerte. Neste, um pequeno aumento na rugosidade média (R_a) foi observado. Com o propósito de avaliar a influência da temperatura no aumento da rugosidade de forma isolada, duas amostras retificadas e duas amostras polidas foram tratadas por 1 h e 30 min a 550 C° em um forno tubular com atmosfera redutora de mistura padrão de argônio. As superfícies das amostras polidas e retificadas antes e após o tratamento estão representadas na Figura 55 e Figura 56, respectivamente.

Não é possível observar diferenças entre o aspecto das superfícies polidas antes e após o tratamento térmico, indicando pouca influência deste fator em superfícies nesta condição.

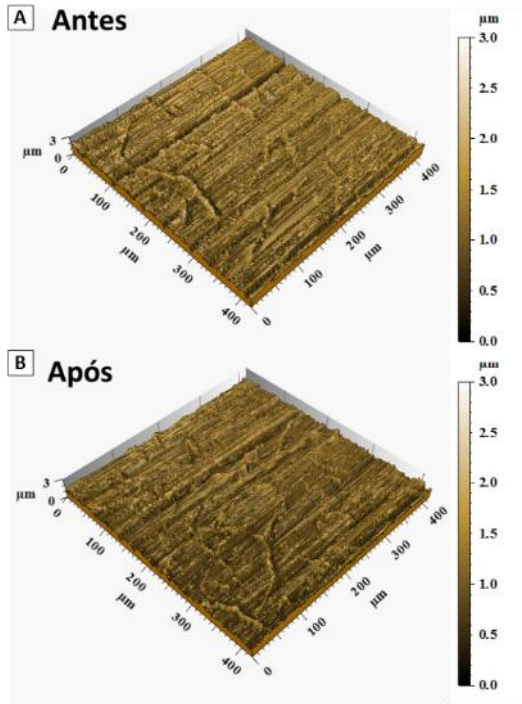
Figura 55 - Projeções axonométricas de uma amostra de FC polida antes (A) e após (B) o tratamento térmico.



Fonte: Autoria Própria.

Mesmo com a presença de regiões na superfície com maior grau de deformação, as amostras retificadas também não demonstraram alterações significativas após o ciclo térmico realizado (Figura 56).

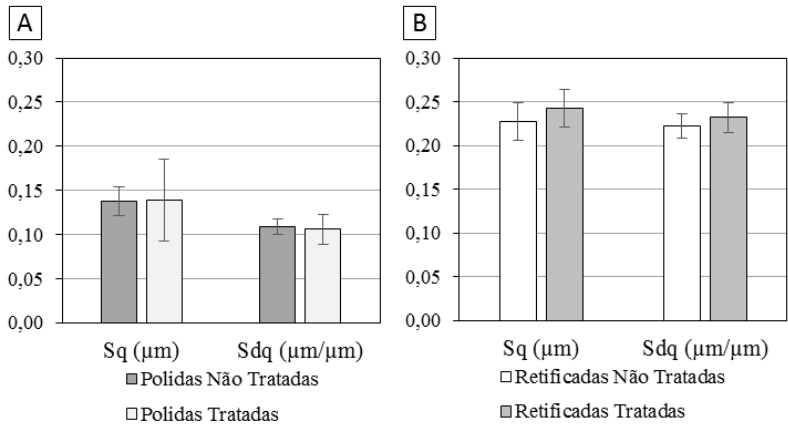
Figura 56 - Projeções axonométricas de amostras de FC retificadas antes (A) e após (B) o tratamento térmico.



Fonte: Autoria Própria.

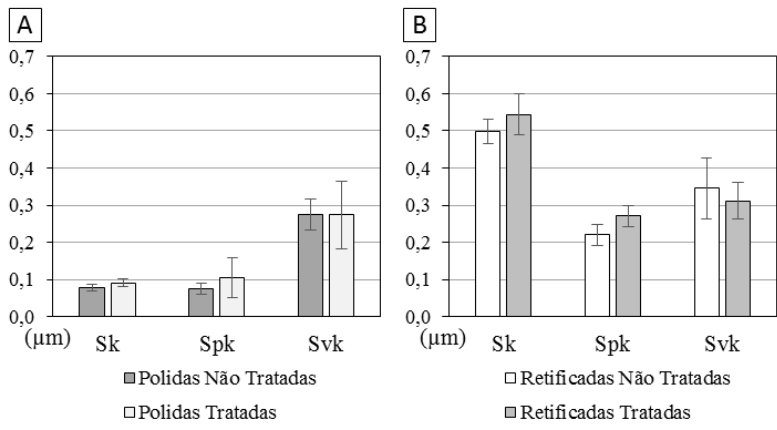
Os parâmetros topográficos se mostraram estatisticamente iguais antes e após o tratamento, tanto para as amostras polidas, quanto para as retificadas (Figura 57 e Figura 58).

Figura 57 – Parâmetros topográficos de Sq e Sdq em (A) para o grupo de amostras polidas e em (B) para o grupo de amostras retificadas antes e após o tratamento térmico.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 58 - Parâmetros Sk, Spk e Svk para os dois grupos de amostras antes e após o tratamento térmico, em (A) para o grupo de amostras polidas e em (B) para o grupo de amostras retificadas.



Fonte: Autoria Própria.

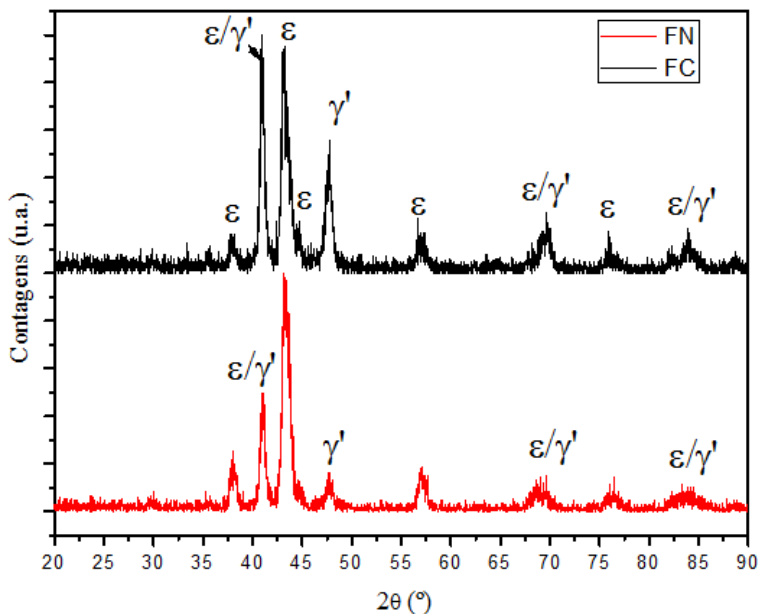
Com base nas análises realizadas, pode-se concluir que a temperatura e o tempo de tratamento utilizados durante a nitretação não são suficientes para causar alterações significativas nas topografias, desta forma pode-se desconsiderar a influência deste fator no atual estudo.

4.4.2. Relação entre a nitretação a plasma e o aumento da rugosidade em FoFo Cinzento

Uma vez determinada a influência do ciclo térmico na topografia do material em estudo, a relação entre a formação das camadas nitretadas e o aumento da rugosidade foi analisada através de análises de DRX, MEV, EDS e perfis de microdureza com foco especial nas regiões próximas às lamelas de grafita.

Análises de DRX foram realizadas em amostras nitretadas de FoFo Cinzento e de FoFo Nodular, ressaltando as diferenças das fases presentes em ambos os materiais (Figura 59).

Figura 59 - Difratomia de raios-x para amostras nitretadas de FoFo cinzento e nodular.



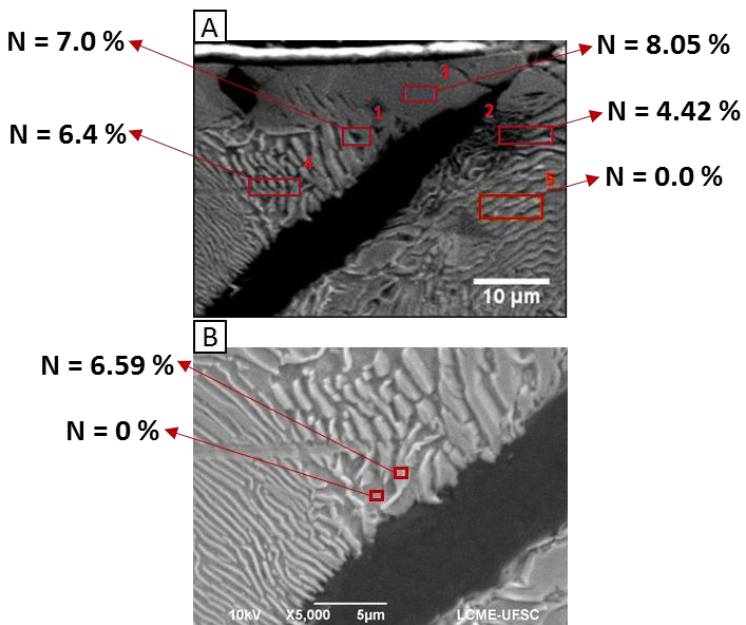
Fonte: Autoria Própria.

As análises de DRX mostram as fases ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N) em ambos os materiais, caracterizando uma camada de composto mista (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993). A área abaixo do pico na difração de raios-x pode ser relacionada com a quantidade da fase presente na amostra analisada quando esta encontra-se na forma de pó, entre outras considerações (CULLITY; STOCK, 2001). Observando esta característica dos espectros, há um aumento significativo na área abaixo de todos os picos relacionados à fase γ' para a amostra de FoFo cinzento comparada a de FoFo nodular, indicando uma maior presença desta fase no FoFo cinzento, estes picos estão destacados na Figura 59. A área de

análise da técnica também pode ter influência neste fator, sendo as fases mais próximas à superfície mais facilmente detectadas.

Com o objetivo de verificar a interação das lamelas de grafita com as camadas formadas foi realizada uma análise química localizada por EDS nestas regiões (Figura 60). Embora a técnica seja pouco recomendada para quantificação precisa de elementos leves como o nitrogênio e o carbono, pode-se comparar a intensidade dos sinais referentes aos elementos em diferentes regiões (GOLDSTEIN et al., 2003).

Figura 60 - Análises de EDS em área nas camadas de nitretos próximas a grafitas (% em massa). Análise em regiões acima e abaixo da grafita em (A) e detalhe de região acima da grafita em (B).



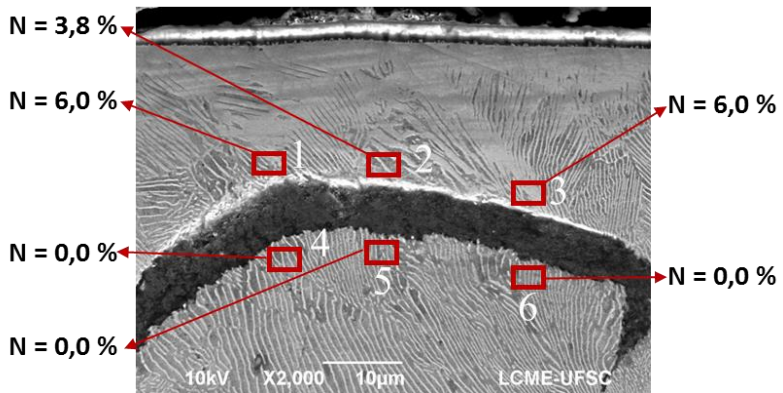
Fonte: Autoria Própria.

Nota-se um detalhe da camada formada próxima à grafita na Figura 60A, a camada de compostos apresenta sinal mais intenso de nitrogênio (área 3), enquanto regiões com intensidades intermediárias de nitrogênio são observadas logo acima da grafita (Áreas 1 e 4). Há ainda regiões sem a presença do nitrogênio logo abaixo da grafita (Área 5), indicando um efeito de bloqueio difusivo causado pela grafita lamelar. Observando em detalhe a região acima da grafita na Figura 60B, existem regiões de nitreto de ferro intercaladas com regiões sem nitrogênio.

Nas regiões semelhantes às da Figura 60B observa-se um aumento significativo da largura destas regiões ricas em nitrogênio intercaladas. Este fato pode ser relacionado com a menor massa específica das fases de nitreto de ferro (7,12 a 7,24 g/cm³) em relação à matriz ferrosa pura (7,88 g/cm³) (ROLIŃSKI; KONIECZNY; SHARP, 2009), podendo esta expansão volumétrica contribuir de forma significativa para o surgimento das elevações observadas. Além disto, a soma destas regiões podem estar relacionadas com o aumento do sinal referente à fase γ' (Fe₄N) no DRX.

As análises de EDS na Figura 61 demonstram que o efeito de bloqueio à difusão ainda é significativo mesmo em regiões sub-superficiais, conforme mencionado na literatura (NIE et al., 2005). Este efeito cria regiões com maior quantidade do elemento localmente, favorecendo a formação de fases com maior dureza acima da grafita, todavia a região abaixo do veio de grafita fica praticamente sem nitrogênio, prejudicando tratamentos que visam o endurecimento destes materiais até maiores profundidades e necessitam da difusão do elemento através da matriz.

Figura 61 – Análise de EDS em região com lamela de grafita localizada a 20 μm da superfície.



Fonte: Autoria Própria.

Ainda, foi reportada na literatura a importância da orientação dos veios de grafita nesta atuação como barreiras difusivas para o nitrogênio (BARANOWSKA, 1998; NIE et al., 2005). Visando demonstrar este fenômeno, foram feitas análises de EDS em linha em grafitas com três orientações diferentes em relação à superfície, sendo estas (Figura 62):

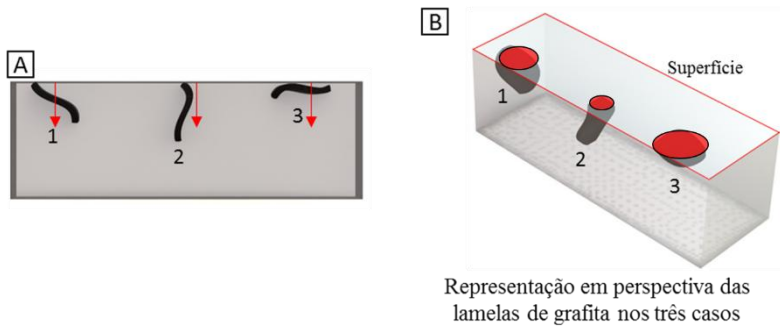
Caso 1: Grafitas inclinadas em relação à superfície.

Caso 2: Grafitas perpendiculares em relação à superfície

Caso 3: Grafitas paralelas à superfície.

Figura 62 – Representações das orientações de grafitas estudadas nos três casos. Em (A) vista da seção transversal, com locais escolhidos para análise de

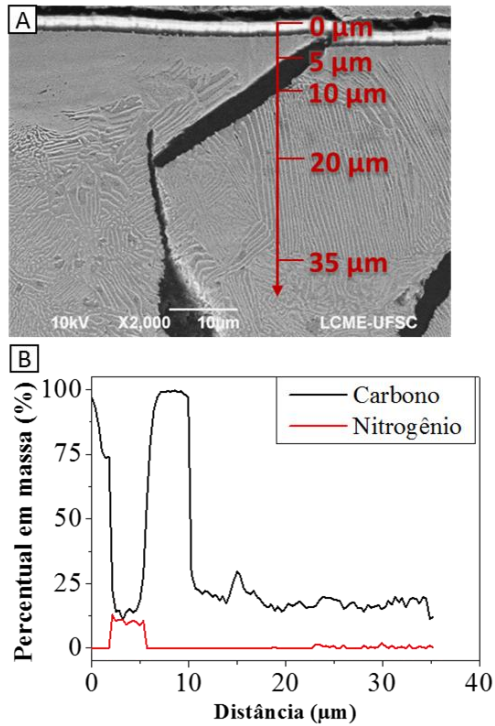
EDS destacados e em (B) representação em perspectiva das lamelas de grafita em relação à superfície.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 63A está a região onde a análise de EDS em linha foi realizada em uma grafita do caso 1, iniciando na camada de DLC, passando pela camada de compostos, pela grafita e por fim pela região de matriz perlítica abaixo da grafita. Pode-se observar estas regiões no gráfico da Figura 63B, através dos percentuais em massa de carbono e nitrogênio detectados, onde a camada de compostos se localiza de 2 a 5,5 μm , e a grafita de 5,5 a 10 μm .

Figura 63 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 1: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.

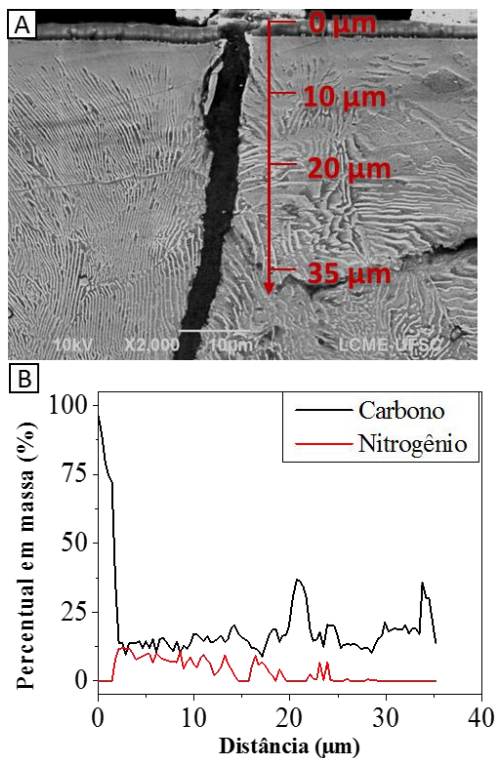


Fonte: Autoria Própria.

Observando o percentual em massa de nitrogênio exposto no gráfico da Figura 63B, fica claro o bloqueio difusivo causado pela grafita lamelar devido à ausência de nitrogênio abaixo desta.

De maneira análoga, a análise de EDS em linha em uma região próxima a uma grafita do caso 2 está representada na Figura 64. No gráfico da Figura 64B nota-se a presença de nitrogênio até maiores profundidades, indicando uma maior mobilidade do elemento nesta situação.

Figura 64 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 2: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.



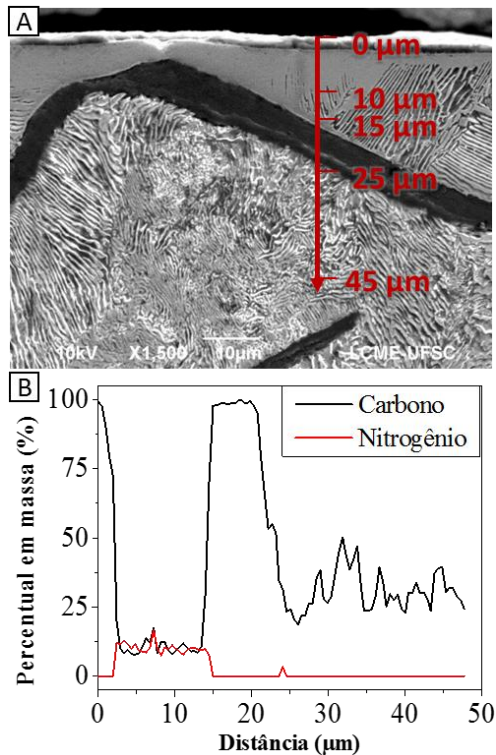
Fonte: Autoria Própria.

Nesta análise não há um efeito de bloqueio causado pela grafita, pois a orientação desta não é favorável ao fenômeno. Também não foram observadas elevações de forma sistemática no entorno das regiões de grafitas do caso 2.

Na Figura 65A está a localização da análise de EDS em linha em uma grafita do caso 3, com o gráfico correspondente da quantidade em massa dos elementos vs distância exposto na Figura 65B. É possível observar o sinal máximo do elemento carbono na camada de DLC (de 0

a aprox. 2 μm), seguida de uma região com intensidade máxima do elemento nitrogênio, referente à camada de compostos. A região da grafita apresenta quase exclusivamente carbono, e novamente abaixo desta não há detecção de nitrogênio.

Figura 65 - EDS em linha em FoFo cinzento no caso 3: (A) região da análise e (B) percentual em massa vs distância.

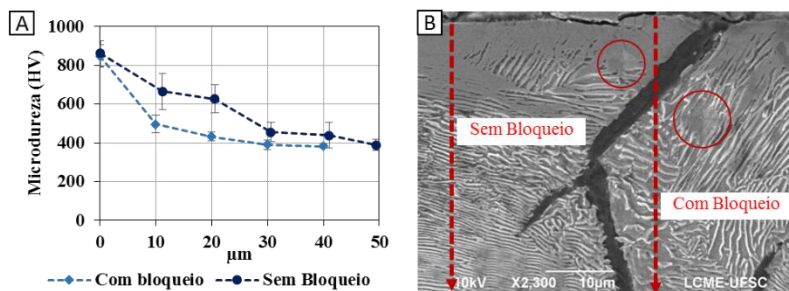


Fonte: Autoria Própria.

Novamente, abaixo da lamela de grafita não é detectada a presença do nitrogênio, mostrando de forma clara o efeito de bloqueio causado por estes microconstituintes no material.

Foram também utilizados perfis de microdureza em regiões com e sem o efeito de bloqueio das grafitas como técnica complementar. Um exemplo de região com efeito de bloqueio onde foram feitas as microindentações está exposto na micrografia da Figura 66B. No gráfico da Figura 66A, a primeira indentação é realizada sobre a camada de compostos (Figura 66B). Os perfis apresentados são a média de seis aquisições em regiões sem o bloqueio difusivo da grafita e regiões com o bloqueio difusivo, conforme destacado na micrografia da Figura 66B.

Figura 66 - (A) Perfis de microdureza em regiões com e sem o efeito de bloqueio das grafitas e (B) exemplo das regiões onde a análise foi feita com e sem o efeito de bloqueio (MEV).



Fonte: Autoria Própria.

A partir desta análise, nota-se uma diferença considerável até 20 μm de profundidade entre as duas regiões, onde os valores de microdureza são 150 a 200 HV maiores nos perfis sem o bloqueio causado pela grafita na superfície, resultado de acordo com as análises de EDS indicando uma maior quantidade de nitrogênio em maiores profundidades quando não há o efeito de bloqueio das grafitas (Figura 64).

Vale ainda ressaltar o aumento local da quantidade de nitrogênio em profundidades maiores, como demonstrado na Figura 61, sendo este mais um fator contribuindo para os valores mais elevados de dureza nos perfis feitos onde não havia este efeito de bloqueio logo na superfície.

Com base nas observações das camadas nitretadas e nas observações relatadas na literatura em Baranowska (1998) e em Rollínski (2008), é possível confirmar os seguintes pontos sobre o mecanismo através do qual surgem estas elevações, onde dependendo da orientação das lamelas de grafita em relação à superfície, diferentes configurações são obtidas. A Figura 67 mostra um esquema da seção transversal de ferro fundido cinzento nitretado, onde os três grupos propostos são representados:

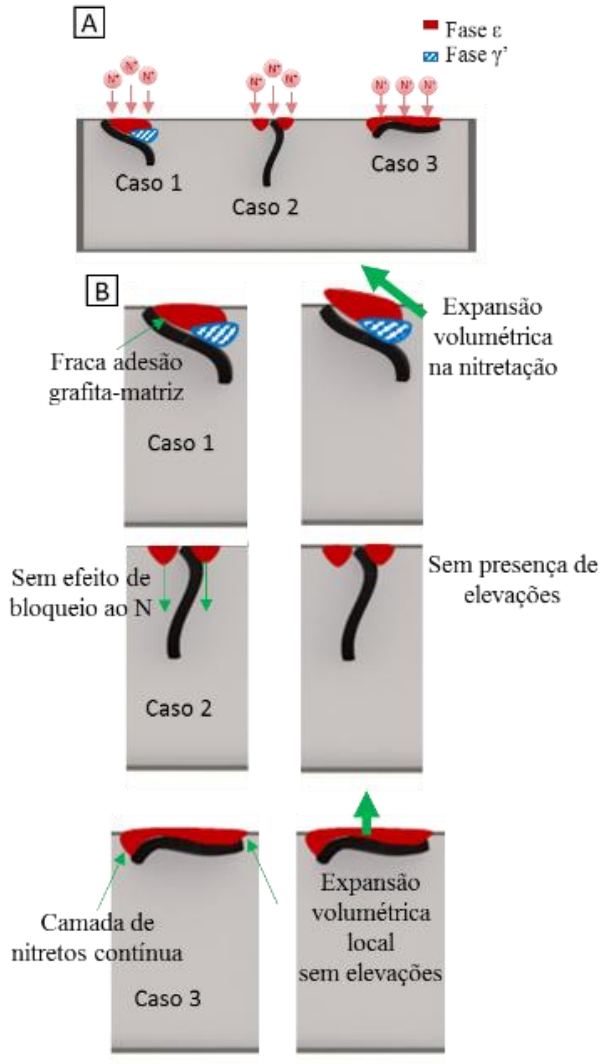
Caso 1: Inclinação em relação à superfície - nesta orientação foi observada a presença de uma região mais espessa da camada de compostos (predominantemente fase ϵ), seguida de uma segunda região com quantidade intermediária de nitrogênio (possivelmente fase γ'), sendo as regiões azuis listradas da Figura 67A associadas às regiões da Figura 60B. Ambas estas regiões possuem densidade menor que a do material de base causando uma expansão volumétrica local, isto aliado à fraca interação da interface matriz-grafitas explica o surgimento das elevações quando esta combinação de fatores se apresenta (Figura 67B). Na Figura 62B nota-se que a grafita inclinada possui uma grande área normal à superfície, facilitando o bloqueio do nitrogênio nestas regiões.

Caso 2: Perpendicular à superfície – Neste caso a grafita exerce pouca influência na camada nitretada (Figura 67A), agindo apenas como uma descontinuidade, porém não bloqueando de forma efetiva a passagem do nitrogênio para a matriz (Figura 67B).

Caso 3: Paralela à superfície – Nestas regiões ocorre uma nitretação mais intensa, gerando principalmente a camada de compostos (Figura 67A), e o efeito de bloqueio à passagem do nitrogênio é máximo (Figura 67A). Todavia, as elevações não ocorrem com facilidade nestes casos pois ainda há uma ligação da camada nitretada com a matriz ferrosa em ambas as extremidades da lamela (Figura 67B), diferente do caso 1 onde uma das extremidades da camada nitretada acima da lamela está somente apoiada sobre uma grafita, desprendendo-se facilmente da mesma e gerando o efeito das elevações.

Figura 67 – Representação esquemática da nitretação em FoFo cinzento com as lamelas em diferentes orientações em relação à superfície. Em (A) corte

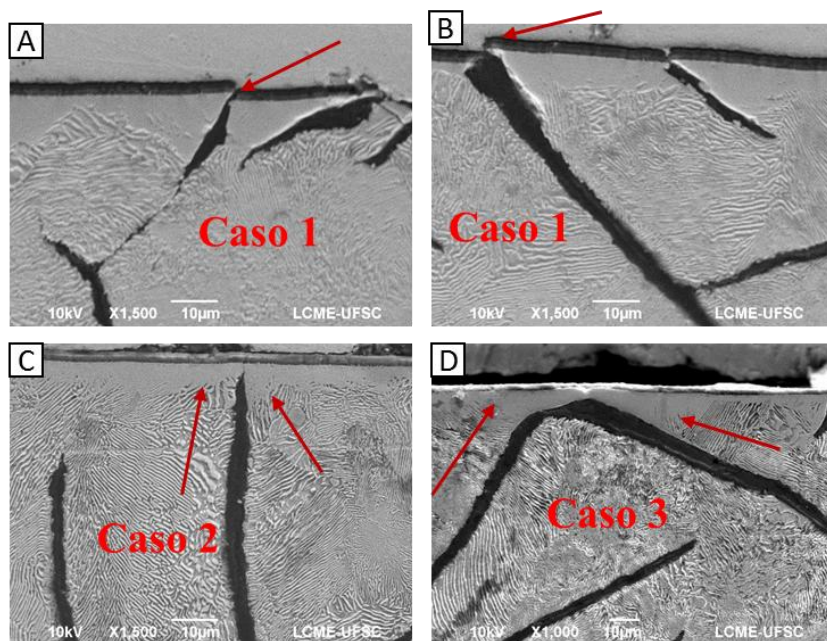
transversal com representação três casos propostos, em (B) caso 1 e caso 3 em detalhes.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 68, são mostrados exemplos de grafitas nas três orientações descritas na Figura 67. Observa-se a presença das elevações em ambos os casos onde a grafita inclinada encontrava-se bastante próxima a superfície (caso 1) (Figura 68A e B). Já nos casos da Figura 68C e Figura 68D não é possível notar a presença de elevações na camada nitretada. Acima da grafita paralela em relação à superfície há uma camada de compostos mais espessa quando comparada à proximidade da grafita perpendicular na Figura 68B, caracterizando a nitretação mais intensa nestas regiões.

Figura 68 - Regiões com grafitas em diferentes orientações em relação à superfície. (A) e (B) inclinações intermediárias, (C) Perpendicular, (D) Paralela, (MEV).



Fonte: Autoria Própria.

Desta forma, o papel das orientações das lamelas de grafita em relação à superfície é fundamental para o surgimento das elevações observadas após a nitretação de ferros fundidos cinzentos. Dos três casos apresentados, o caso 1, onde a grafita está inclinada em relação à superfície, se mostrou o mais crítico para o surgimento das elevações, devido à combinação de uma nitretação intensa sobre a grafita (barreira difusiva) e da fraca interação grafita-matriz exatamente em uma região onde a camada de compostos encontra-se interrompida pela própria grafita (Figura 68A e B).

Já no caso 2 não há efeito de bloqueio à difusão do nitrogênio causado pela lamela de grafita, devido à pouca área propiciada por esta orientação em relação à superfície (Figura 62B). Desta forma, não há concentração da fase de nitretos próxima a superfície e não se observa o surgimento de elevações (Figura 68C).

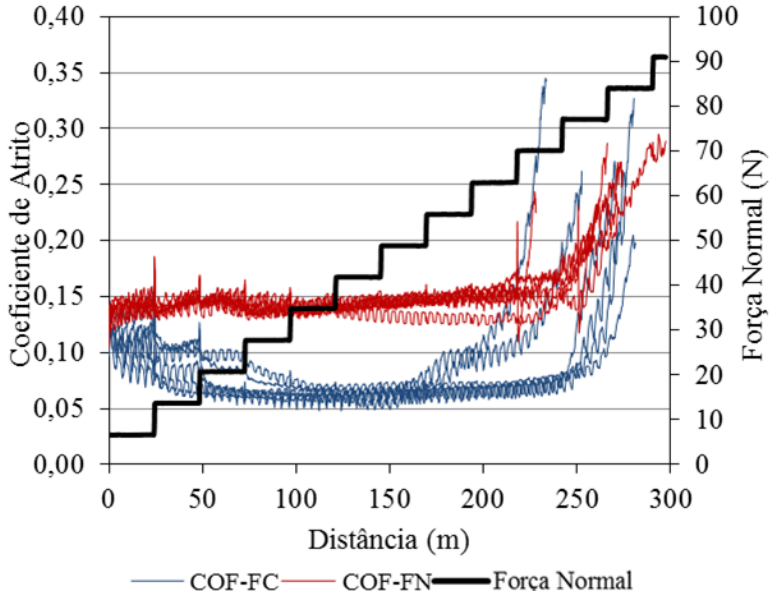
No caso 3, onde as lamelas encontram-se paralelas à superfície, embora o efeito de bloqueio seja máximo, não há interrupção da camada de compostos (Figura 68D) e, portanto, a expansão volumétrica local não se manifesta na forma de elevações nestes casos.

4.5. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TRIBOLÓGICO

Na Figura 69 estão os gráficos de coeficiente de atrito (COF) vs Distância deslizada para os ensaios com amostras de FN (FoFo Nodular) em vermelho e de FC (FoFo Cinzento) em azul, também está exposta a curva de Força Normal vs Distância em preto. Os coeficientes de atrito ao longo dos regimes de lubricidade, dispostos na Figura 69, são condizentes com os relatados na literatura para ensaios de DLC a seco em ar úmido contra materiais cerâmicos (Si_3N_4), podendo chegar a valores de até 0,05 (HOLMBERG et al., 2007).

Apesar da mudança constante de carga aplicada causar alterações significativas no sistema em estudo, observa-se uma clara distinção na evolução do sistema entre os diferentes grupos de amostras. Em todos os pares de FoFo Cinzento ocorreu a formação de um patamar com baixo coeficiente de atrito, enquanto o mesmo não ocorreu em nenhum par de FoFo Nodular, com coeficientes de atrito próximos de 0,15 até a falha do sistema em todos os casos.

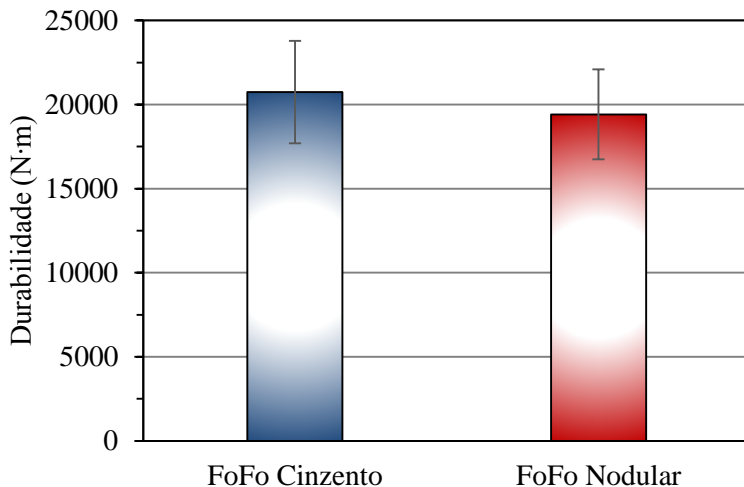
Figura 69 - Ensaio de durabilidade para amostras revestidas de FC e FN.



Fonte: Autoria Própria.

No gráfico da Figura 70 estão os valores de durabilidade dos filmes nos diferentes materiais de base obtidos com base nos ensaios reportados no gráfico da Figura 69. Com 6 ensaios para cada material, os valores de durabilidade se mostraram estatisticamente idênticos entre FoFo Cinzento e FoFo Nodular.

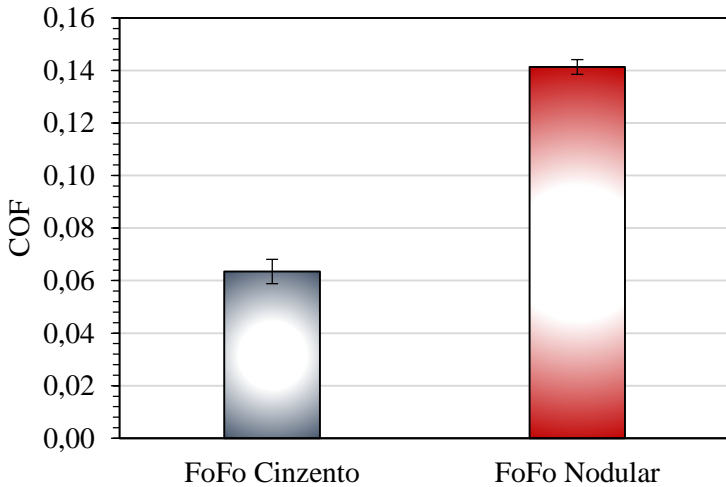
Figura 70 - Valores de durabilidade para amostras de FC e FN revestidas.



Fonte: Autoria Própria.

Apesar da semelhança dos valores de durabilidade encontrados, há a diferença nos coeficientes de atrito para os dois sistemas durante o regime de lubricidade. Utilizando a região de 80 a 180 m como padrão para aquisição dos coeficientes de atrito médios durante o regime de lubricidade, é possível quantificar esta diferença no coeficiente de atrito conforme demonstrado no gráfico da Figura 71. Com uma baixa dispersão, os coeficientes de atrito médios ficaram em 0,063 para os ensaios com FoFo Cinzento, enquanto para os ensaios com FoFo Nodular ficaram em 0,141, denotando uma diferença marcante entre os sistemas estudados.

Figura 71 – Coeficientes de atrito médio no regime de lubricidade para ambos materiais.



Fonte: Autoria Própria.

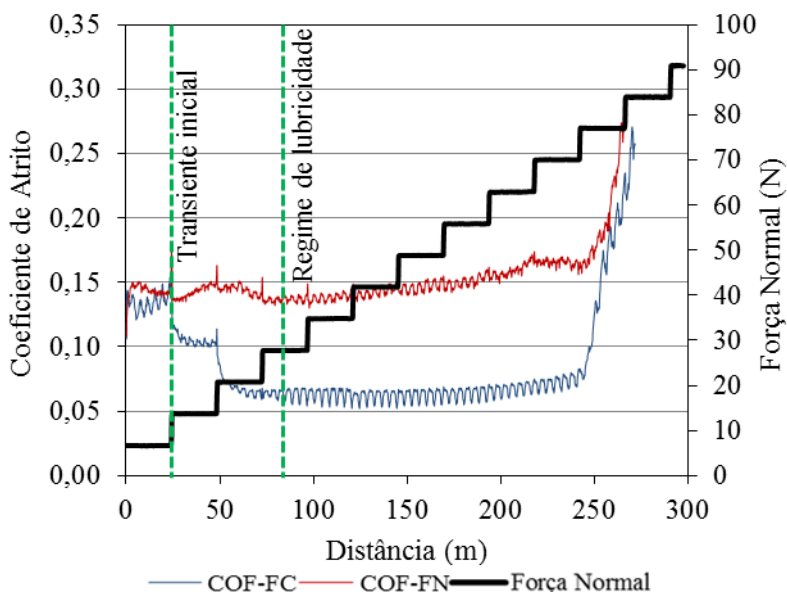
Para uma melhor investigação da evolução do sistema ao longo do ensaio, foram realizados ensaios interrompidos em dois momentos distintos indicados na Figura 72. Para o FoFo Cinzento (FC) foram interrompidos dois ensaios: um no regime transiente inicial (TI), onde o coeficiente de atrito se manteve em torno de 0,10 para a maior parte dos ensaios e um no regime de lubricidade (RL), onde o patamar com os coeficientes de atrito baixos já se encontravam presentes em todos os ensaios de FoFo Cinzento. Para amostras de Ferro Fundido Nodular (FN) foi interrompido um ensaio durante o regime de lubricidade (RL) com a mesma duração do ensaio interrompido nesta etapa para o FoFo Cinzento. Para facilitar o entendimento, será utilizada a seguinte nomenclatura:

FC-TI: Ensaio interrompido no Regime Transiente inicial para o FoFo Cinzento.

FC-RL: Ensaio interrompido no Regime de Lubricidade para o FoFo Cinzento.

FN-RL: Ensaio interrompido no Regime de Lubricidade para o FoFo Nodular.

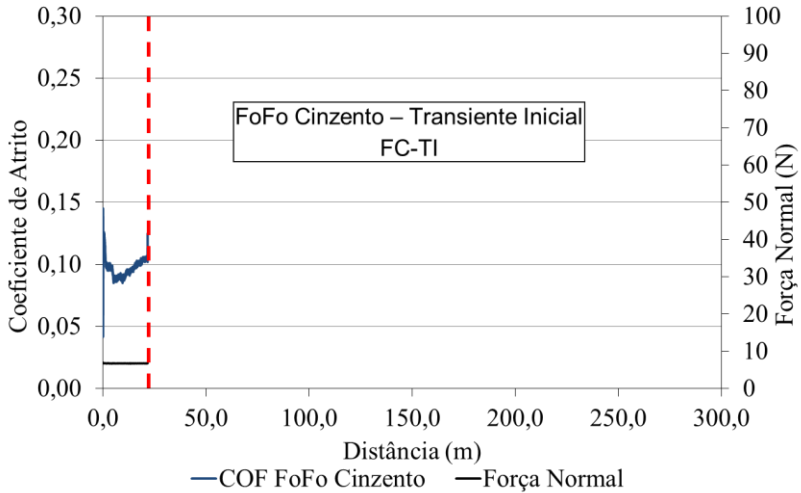
Figura 72 - Indicação dos momentos onde os ensaios foram interrompidos para análise do sistema: Transiente Inicial (TI) para o FoFo Cinzento, e Regime de Lubricidade (RL) para ambos os materiais.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 73, apresenta-se o gráfico de COF vs Distância para o ensaio interrompido de FC-TI. Nota-se o coeficiente de atrito próximo de 0,10 observado em todos os ensaios de FoFo Cinzento durante o regime TI.

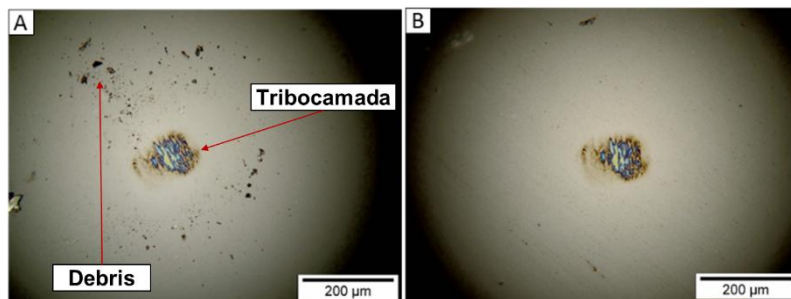
Figura 73 – Gráfico de durabilidade de ensaio interrompido FC-TI.



Fonte: Autoria Própria.

Foram obtidas imagens em microscopia óptica das marcas de desgaste nas esferas de Si_3N_4 utilizadas como contra-corpo, Figura 74A está apresentada a esfera logo após o ensaio ainda com os debrís, já na Figura 74B a superfície da esfera foi limpa com algodão e álcool PA, para remoção das partículas fracamente aderidas. Nota-se uma clara acumulação de material bem aderido à esfera no ensaio de FC-TI (Figura 74B), além disto já estão presentes alguns debrís ao redor da marca ao final do ensaio em regime TI (Figura 74A).

Figura 74 - Esfera após o ensaio interrompido FC-TI. Em (A) com detritos e em (B) após limpeza com álcool.

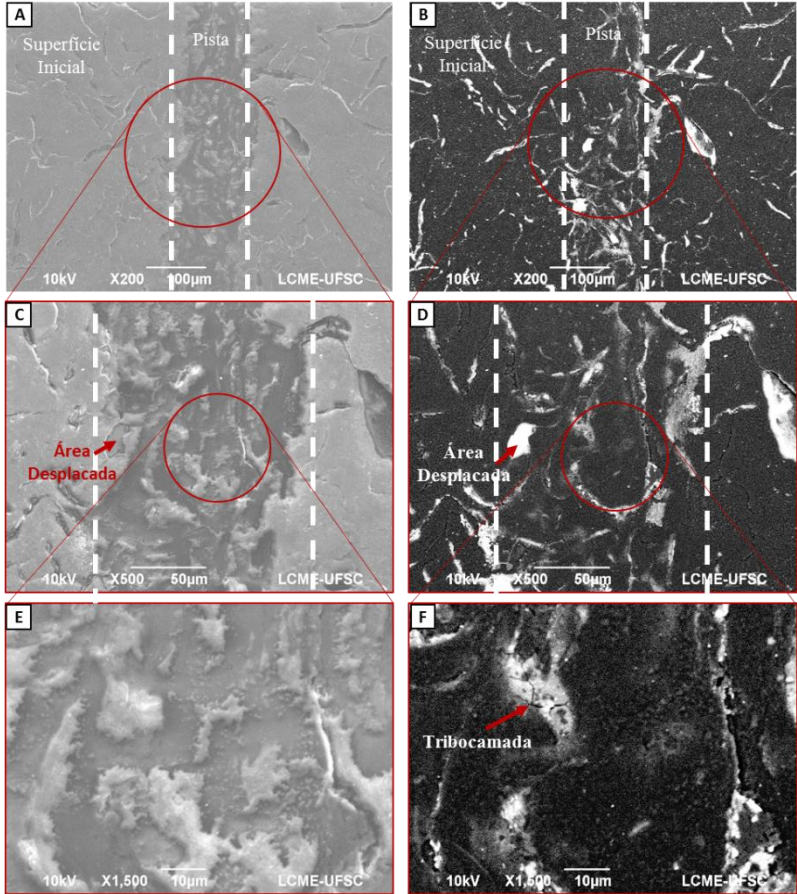


Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 75 estão as micrografias obtidas por MEV da superfície da amostra limpa em ultrassom com acetona por 20 minutos após o ensaio de FC-TI. Na coluna da esquerda estão imagens com detector de elétrons secundários (SE) e na da direita as mesmas imagens com detector de elétrons retroespalhados (BSE). Na micrografia da Figura 75A nota-se um menor número de elevações na região que participou do contato, já na Figura 75B há regiões mais claras nas imagens de BSE, indicando uma composição química diferente daquela do DLC inalterado.

Devido as elevações presentes na topografia do FoFo Cinzento, ocorreram deslocamentos na região do contato já no regime transiente inicial, conforme destacado nas imagens das Figura 75C e D.

Figura 75 - Micrografias das pistas de FC-TI (MEV). À esquerda imagens de elétrons secundários (A, C e E) e à direita de retroespalhados (B, D e F, mesmas regiões).



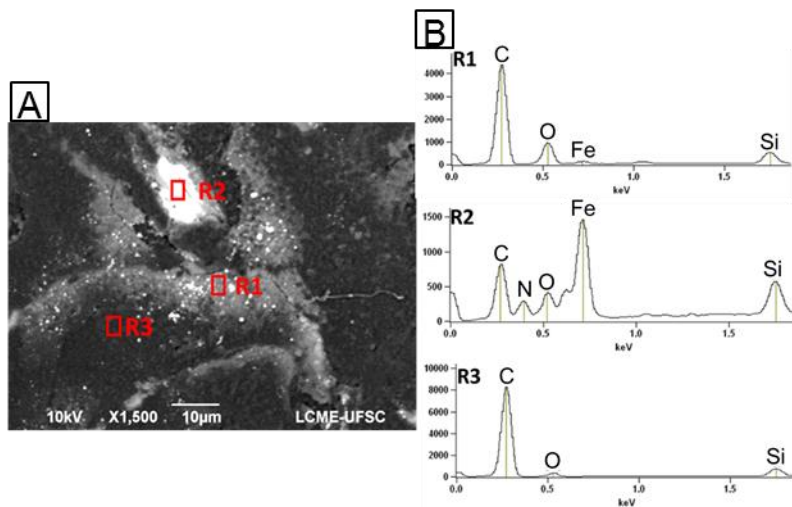
Fonte: Autoria Própria.

Estas regiões mais claras são acúmulos de materiais provenientes do contato tribológico e estão fortemente aderidas ao substrato de FoFo Cinzento revestido com DLC, estas são tribocamadas e são o fator

dominante na determinação do comportamento do sistema tribológico (BARBOSA et al., 2015; DONNET; ERDEMIR, 2008) (Figura 75E e F).

Na Figura 76 estão as regiões utilizadas para análises de EDS e os respectivos espectros. Na tribocamada (R1), há a presença majoritária de carbono, com oxigênio e silício e um sinal minoritário de Fe. Já na região do deslocamento (R2), há a detecção de Fe e N em maior intensidade, caracterizando o desprendimento do filme de DLC na interface inferior e exposição da camada de compostos. Há ainda a detecção de silício, elemento utilizado na primeira etapa da camada de ligação entre o substrato e o filme de DLC. Na região com filme de DLC sem tribocamada (R3), a composição química possui carbono quase em sua totalidade, com pouca presença de oxigênio e silício no espectro.

Figura 76 - Regiões de análise de EDS no ensaio FC-TI (BSE).



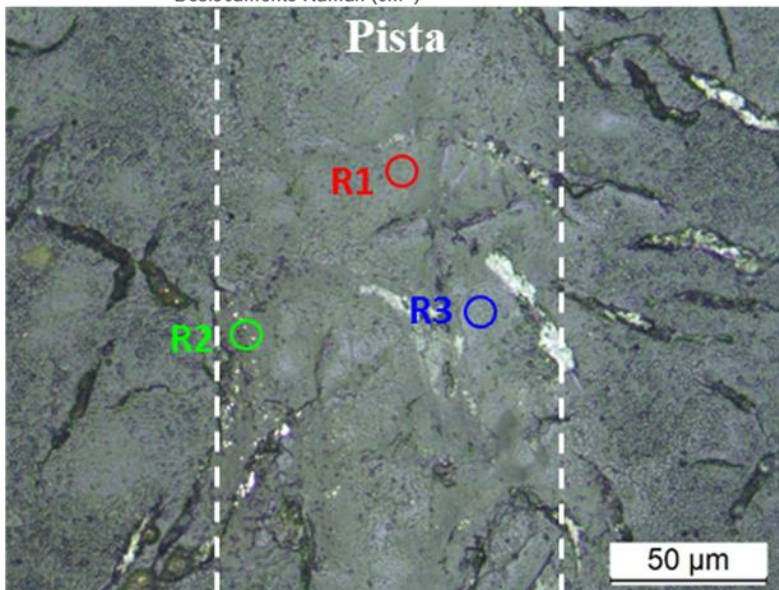
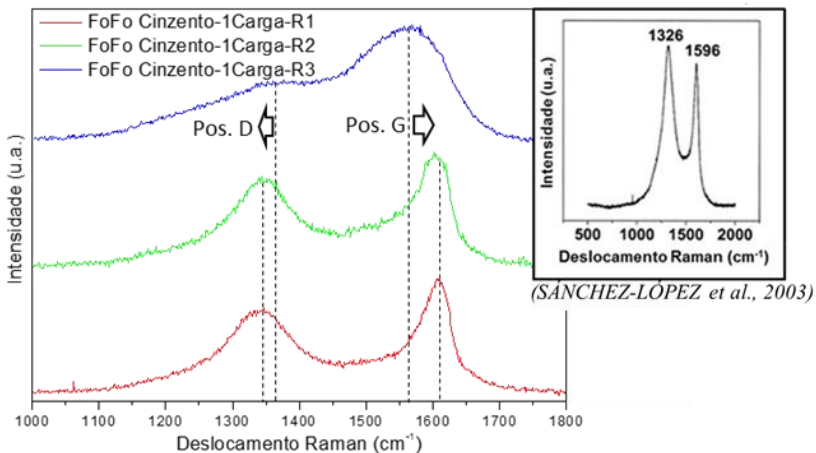
Fonte: Autoria Própria.

As análises de EDS apontam para a oxidação devido às reações com a atmosfera à medida que os debris são formados a partir da pista e da esfera, cominuídos e se acumulam nas elevações presentes na topografia do material na forma de tribocamadas (R1). É importante destacar ainda a clara exposição da camada de compostos rica em nitrogênio na região deslocada, caracterizada pela presença de nitrogênio na R2 da Figura 76. Já a R3 não apresenta alterações significativas na composição química em relação ao material que não participou do contato.

Para caracterização das alterações das ligações químicas ocorridas na região do contato tribológico, foram realizadas análises de espectrometria Raman em diferentes regiões da pista de ensaio (Figura 77). Em algumas regiões analisadas, nota-se a diferenciação do espectro Raman, com modificações significativas nas posições das bandas D e G, sendo a banda D deslocada para a esquerda e a banda G para a direita. Espectros semelhantes foram obtidos em ensaios realizados com filmes altamente hidrogenados em atmosfera de nitrogênio com total ausência de umidade, condição que propiciou coeficientes de atrito extremamente reduzidos no estudo em questão (0,02 a 0,04) (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003).

Figura 77 - (A) Espectros Raman das três regiões típicas encontradas na pista FC-TI e comparação com a literatura, destacadas em (B). R1 representa local

com espectro alterado sobre a pista, R2 representa uma região de tribocamada e R3 representa uma região com DLC inalterado.



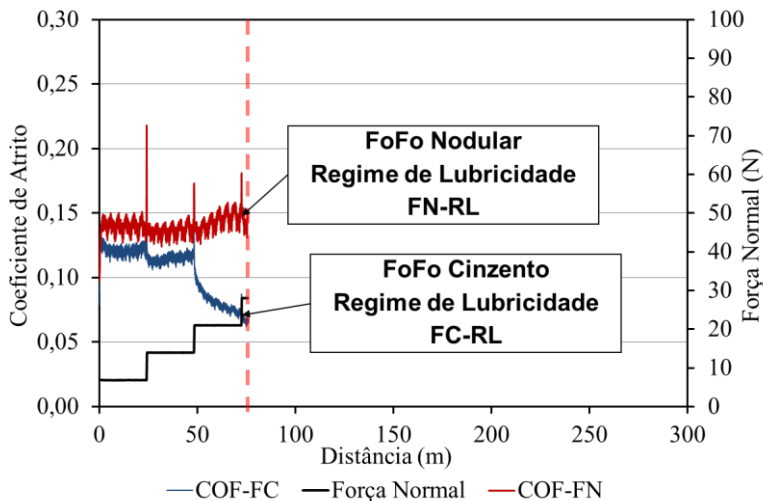
Fonte: Autoria Própria.

Estes espectros Raman alterados possuem uma maior relação ID/IG que o filme original, além da clara separação das bandas D e G. A

banda D mais intensa em relação a banda G caracteriza uma maior quantidade de anéis aromáticos com modo de vibração radial ativo, consequência de uma estrutura mais desorganizada (FERRARI; ROBERTSON, 2000, 2004). Além disso, a posição da banda G ser deslocada para valores maiores de Deslocamento Raman é característica de estruturas de grafite microcristalino, as quais possuem pequenos clusters de anéis aromáticos, adicionalmente, os filmes de carbono amorfo tendem à se estabilizar em estruturas semelhantes no contato (FERRARI; ROBERTSON, 2004). É importante ressaltar que a presença de deslocamentos e de defeitos na pista leva grafitas do ferro fundido cinzento para a região do contato, estas grafitas devem influenciar de forma significativa o surgimento das estruturas semelhantes ao grafite microcristalino, agindo como catalisadores na formação de tribocamadas.

Na Figura 78 está exposto o momento em que o ensaio foi interrompido para uma amostra de FoFo Cinzento e para o FoFo Nodular no Regime de Lubricidade (FC-RL e FN-RL). O coeficiente de atrito se encontra próximo de 0,05 e o mecanismo causador deste fenômeno já se encontra atuante de forma predominante no contato tribológico no caso do FC-RL, enquanto o coeficiente ainda se encontra próximo de 0,15 no caso do FN-RL.

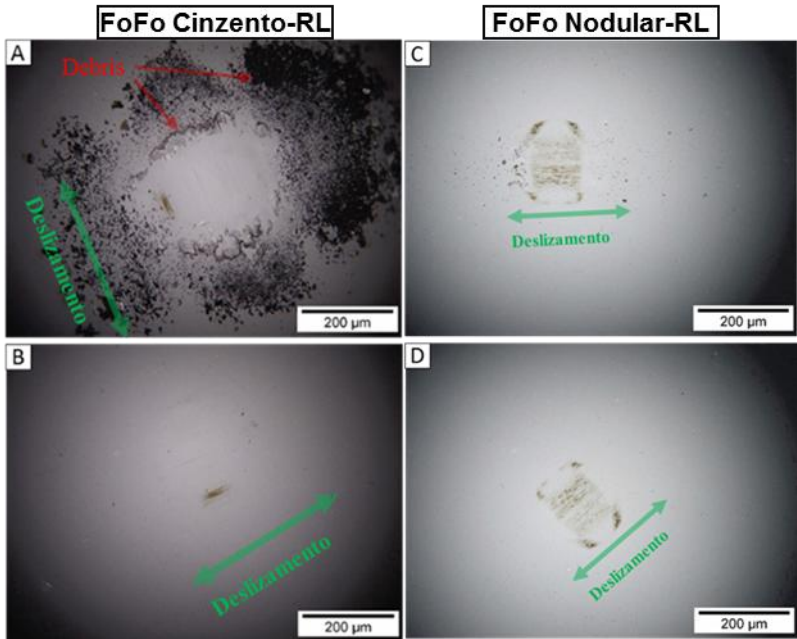
Figura 78 – Gráfico de durabilidade de ensaio interrompido FC-RL e FN-RL.



Fonte: Autoria Própria.

Nota-se a presença de uma quantidade elevada de partículas ao redor da marca de desgaste na esfera de Si_3N_4 (Figura 79A) para a esfera do ensaio FC-RL. Nota-se ainda que estas partículas encontravam-se muito pouco aderidas à esfera, pois foram removidas com uma simples limpeza realizada com algodão e álcool etílico P.A. (Figura 79B). Já as micrografias da Figura 79C e D, com a esfera utilizada no ensaio de FN-RL, nota-se poucas partículas de desgaste, porém há formação de uma tribocamada bem aderida à esfera, pois a mesma não se desprende durante a limpeza com algodão e álcool PA. A marca de desgaste, embora ainda suave, encontra-se mais pronunciada que as encontradas no ensaio de FC-RL.

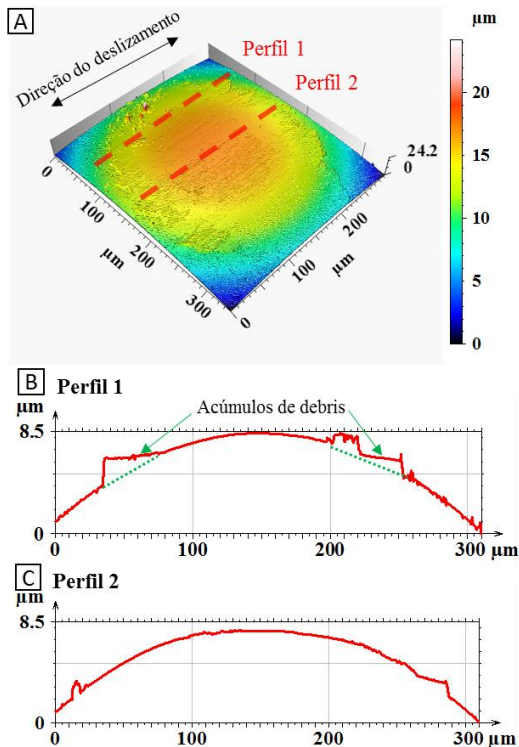
Figura 79 – Micrografias das esferas após o ensaio FC-RL e de FN-RL antes (A e C) e após limpeza com algodão e álcool (B e D).



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 79A é possível destacar duas características de debris, alguns encontram-se ao redor da região de contato na forma de pequenas partículas dispersas enquanto outros encontram-se na forma de acúmulos mais compactos exatamente na direção de deslizamento. Estes acúmulos podem ser evidenciados através das análises de interferometria óptica (Figura 80), onde um perfil 2D foi extraído da projeção axonométrica sobre uma das regiões com acúmulo de debris na direção de deslizamento (Perfil 1 - Figura 80B). Também foi extraído um perfil na região central da esfera, com o objetivo de evidenciar a suavidade do desgaste ocorrido nesta região.

Figura 80 - Projeções axonométricas da esfera após ensaio de durabilidade em FoFo Cinzento (com debrís). Em (A) dados originais, em (B) perfil 2D mostrando os acúmulos de debrís e em (C) perfil 2D na região de maior desgaste.

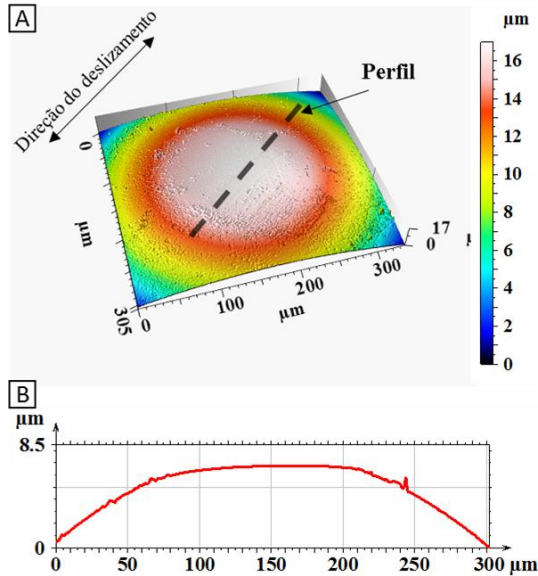


Fonte: Autoria Própria.

As análises de interferometria óptica na esfera referente ao ensaio FN-RL mostram apenas um desgaste mais pronunciado na região do contato denotado por um achatamento no perfil 2D (Figura 81B). Não há presença de acúmulos de debrís e as tribocamadas observadas nas micrografias da Figura 79C não aparecem de forma evidente nas análises

de interferometria, indicando que as mesmas são extremamente finas (Figura 81A e B).

Figura 81 - Projeções axonométricas da esfera após ensaio de FN-RL (com debris). Em (A) dados originais, em (B) o perfil da região central removido.



Fonte: Autoria Própria.

Através da análise de interferometria é possível destacar a presença de acúmulos de debris compactos formados na direção do deslizamento da esfera somente no caso do FoFo Cinzento, os quais podem beneficiar a formação de tribocamadas nas regiões do contato tribológico sobre a pista de ensaio.

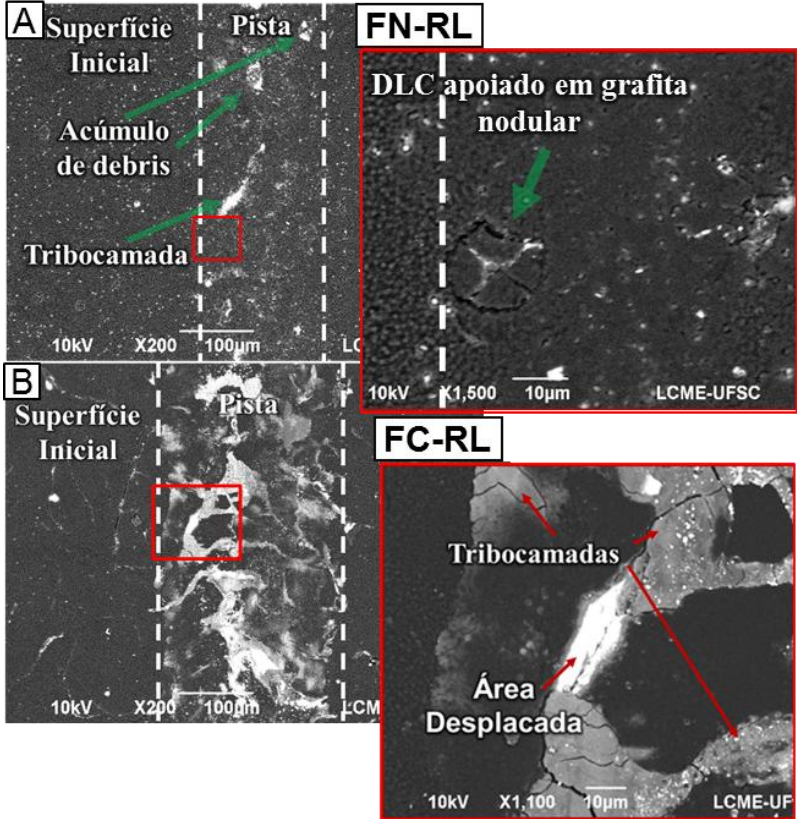
Na Figura 82 estão dispostas micrografias obtidas por MEV da pista do ensaio FN-RL e FC-RL. O filme no ensaio de FN-RL se apresenta mais preservado, com menos regiões de deslocamentos e menor desgaste

aparente quando comparado com o ensaio de FC-RL. É possível destacar a presença muito mais pronunciada de tribocamadas no ensaio de FC-RL (Figura 82B), tanto em relação ao FN-RL, quanto em relação ao ensaio parado no regime transiente inicial (Figura 75A e B). No caso do FoFo Cinzento, estão também presentes muito mais áreas com deslocamentos (Figura 82B), as quais aumentam a quantidade de material sobre a pista e, possivelmente, a formação de debris. O fato de surgirem trincas sobre as tribocamadas sugere uma maior espessura das mesmas (detalhe da Figura 82B).

Também pode-se destacar as trincas observadas no filme de DLC depositado sobre um nódulo de grafita na região da pista de FN-RL, bem como o acúmulo de debris sobre as depressões presentes na topografia Figura 82A.

Figura 82 – Micrografias das pistas do ensaio de durabilidade FC-RL (MEV).

À esquerda imagens de elétrons secundários (A, C e E) e à direita de retroespalhados (B, D e F, mesmas regiões).



Fonte: Autoria Própria.

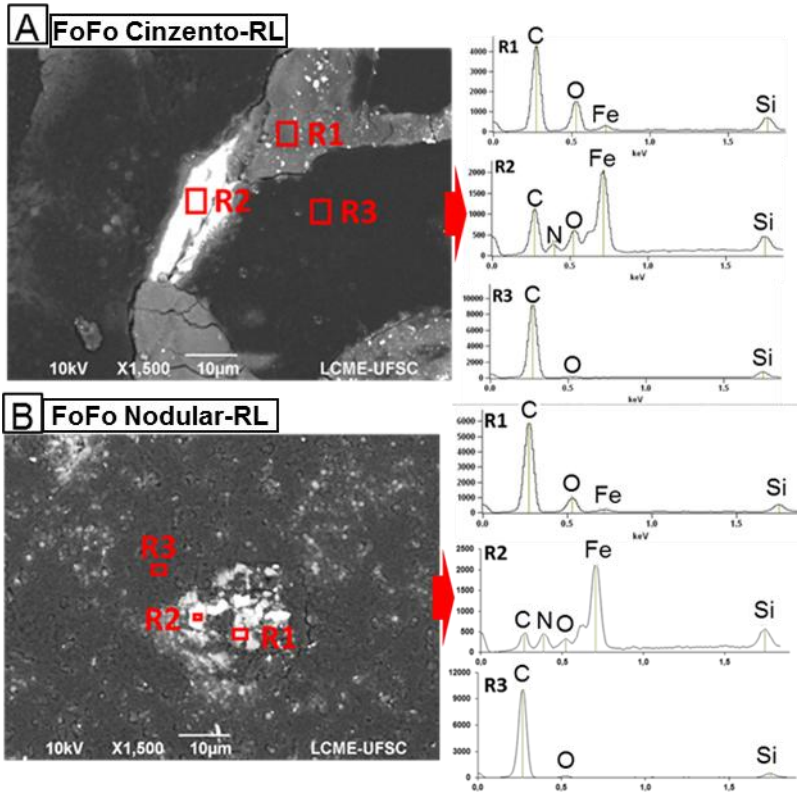
A maior presença de tribocamadas na pista é coerente com os indícios observados na esfera após o ensaio FC-RL. Além disso, comparando o regime transiente inicial com o regime de lubrificação, fica marcante o surgimento das tribocamadas nas regiões sobre a pista de FC-RL. As tribocamadas em contatos tribológicos contendo filmes de DLC a-C:H são citadas na literatura como responsáveis pela queda no

coeficiente de atrito em diversos sistemas (DONNET; ERDEMIR, 2008; HOLMBERG; MATTHEWS; RONKAINEN, 1998; RONKAINEN et al., 2001).

Na Figura 83A são apresentadas as análises de EDS realizadas sobre a pista de FC-RL, onde observa-se as mesmas características das regiões descritas no regime transiente inicial (Figura 76), porém com um aumento do sinal referente ao oxigênio na região da tribocamada (R1).

No caso da pista de FN-RL, as análises de EDS mostram a composição química dos debris acumulados em uma depressão sobre um nódulo de grafita (Figura 83B). Foram encontradas regiões com composições químicas semelhantes às regiões analisadas sobre a pista de FoFo Cinzento, com partículas ricas em oxigênio (R1), partículas ricas em nitrogênio e ferro (R2) e a região de filme de DLC com detecção majoritária de carbono.

Figura 83 –Análises de EDS após ensaios FC-RL (A) e FN-RL (B).



Fonte: Autoria Própria.

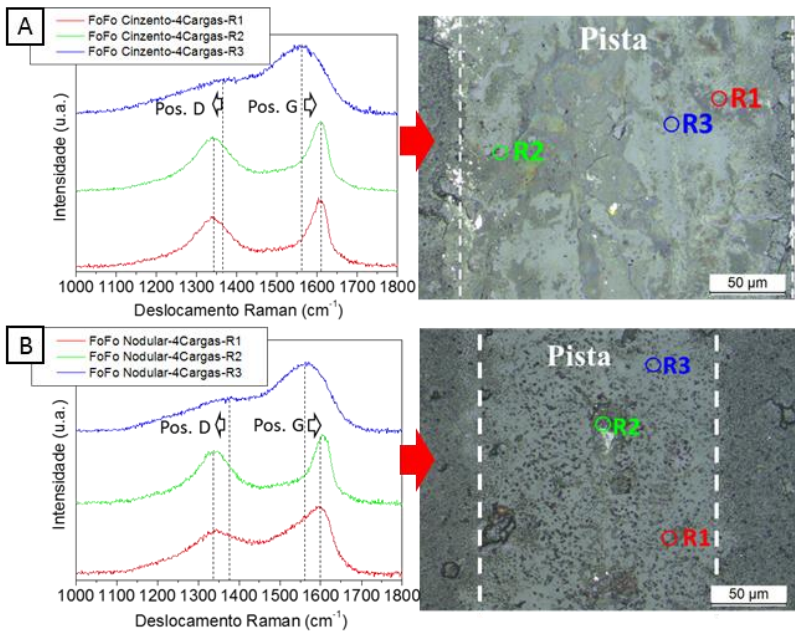
As análises de EDS mostram a formação de regiões com composição química semelhante para os dois materiais, todavia há muito menos regiões de tribocamadas como a R1 no caso do FN-RL e, ainda, grande parte destes debris são removidos da área de contato ao se depositarem nas depressões relacionadas aos nódulos de grafita. As regiões com nitrogênio são indicativas de partículas provenientes de deslocamentos do filme e da camada de compostos rica em nitrogênio em alguns pontos.

As análises de espectroscopia Raman para os ensaios FC-RL e FN-RL apresentam-se na Figura 84. A pista de FC-RL revelou a presença das mesmas estruturas relacionadas às tribocamadas de fácil cisalhamento observadas para o regime transiente inicial, porém em uma quantidade muito mais pronunciada. As análises Raman da pista de FN-RL mostram que os acúmulos de debris sobre as depressões do FoFo Nodular (R2 da Figura 84B) apresentam o mesmo espectro Raman encontrado nas tribocamadas nos ensaios com FoFo Cinzento.

Para o FN-RL, observa-se ainda regiões com as bandas D e G nas posições de 1344 e 1600 cm^{-1} (R1 da Figura 84B), porém não totalmente separadas como no caso dos espectros do FoFo Cinzento (R1 e R2 da Figura 84A). Ainda, a superfície da pista FN-RL apresenta predominantemente regiões com o espectro Raman do DLC praticamente inalterado (R3 da Figura 84B).

Figura 84 - (A) Espectros Raman das três regiões típicas encontradas na pista analisada, expostas em (B). R1 representa o DLC grafitizado sobre a pista, R2

representa uma região de tribocamada e R3 representa uma região com DLC inalterado.



Fonte: Autoria Própria.

Materiais com esta estrutura em especial possuem fácil cisalhamento e podem ser associados à queda no coeficiente de atrito observada quando presentes nas regiões efetivas de contato (DONNET; ERDEMIR, 2008; HOLMBERG; MATTHEWS; RONKAINEN, 1998; SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003).

Sintetizando os resultados das análises Raman realizadas após os ensaios tribológicos, é possível afirmar que se formam estruturas em todas as pistas, tanto na forma de tribocamadas (“Regiões 1”), como na forma de regiões com espectro alterado sem acúmulo de material (“Regiões 2”), com a posição da banda D deslocada para valores

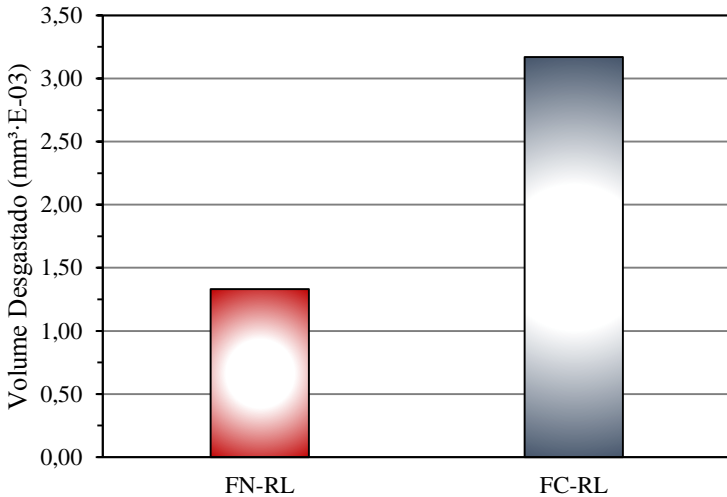
inferiores e com a banda G deslocada para valores superiores aos originais (Tabela 4). Estes espectros alterados também apresentam uma relação ID/IG significativamente superior aos valores de ID/IG do filme de DLC antes do contato tribológico (0,60), indicando a presença de mais anéis aromáticos com o modo radial de vibração ativo. Estas estruturas são semelhantes às de um grafite microcristalino, com pequenos clusters de anéis aromáticos espalhados sem arranjo de longa ordem definido, sendo estes provenientes de uma combinação do grafite livre presente no material de base com o desgaste e alteração do filme de DLC.

Tabela 4 – Médias das posições das bandas D e G e das relações ID/IG das Regiões 1 e 2 nas pistas dos ensaios interrompidos. Os valores do filme de DLC para FoFo Cinzento e FoFo Nodular antes dos ensaios tribológicos estão dipostos para efeito comparativo.

Regiões analisadas	Pos. D (cm⁻¹)	Pos. G (cm⁻¹)	I(D)/I(G)
FC-TI – R1 e R2	1344,1 ± 2,3	1606,6 ± 1,8	0,73 ± 0,04
FC-RL – R1 e R2	1343,9 ± 3,6	1604,6 ± 2,7	0,76 ± 0,02
FN-RL – R1 e R2	1344,0 ± 3,5	1600,8 ± 5,3	0,69 ± 0,05
DLC -FoFo Cinzento	1386 ± 3,3	1563 ± 2,1	0,60 ± 0,03
DLC - FoFo Nodular	1385 ± 1,0	1560 ± 1,0	0,58 ± 0,02

Utilizando interferometria ótica de luz branca foi possível quantificar o volume desgastado nas pistas dos ensaios FC-RL e FN-RL (Figura 85). O ensaio para o FoFo Cinzento apresentou volume desgastado 2,4 vezes maior que o FoFo Nodular nas mesmas condições de ensaio ($3,17 \cdot 10^{-3}$ e $1,33 \cdot 10^{-3}$, respectivamente).

Figura 85 - Gráfico com os volumes desgastados das pistas nos dois ensaios de durabilidade interrompidos.



Fonte: Autoria Própria.

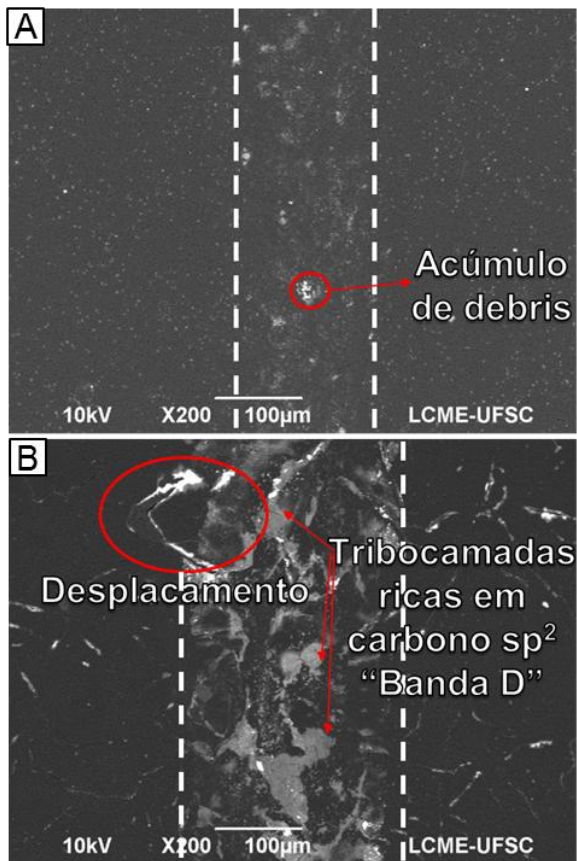
Os valores do gráfico da Figura 85 estão coerentes com a quantidade de tribocamadas e de debris observadas para a pista FC-RL, ambos originados predominantemente a partir de materiais da pista considerando o desgaste imensurável na respectiva esfera utilizada como contra-corpo (Figura 80A e B). Outro fator chave são os deslocamentos ocorridos de forma mais intensa no ensaio com FoFo Cinzento (FC-RL), os quais aceleram de forma acentuada o desgaste na pista.

Já para a pista de FoFo Nodular a menor quantidade de deslocamentos e de debris observada corrobora com o desgaste consideravelmente menor na pista FN-RL.

Com base nas observações feitas, é possível apontar fatores potencialmente responsáveis pela queda no coeficiente de atrito observada somente nos ensaios de durabilidade em FoFo Cinzento. Os

fenômenos observados durante o regime de lubricidade para os dois materiais analisados estão expostos na Figura 86.

Figura 86 - Fenômenos observados para os dois materiais após ensaios de durabilidade em RL. (A) FoFo Nodular e (B) FoFo Cinzento.



Fonte: Autoria Própria.

No ensaio com FoFo Cinzento interrompido no Regime de Lubricidade há elevada quantidade de tribocamadas de fácil cisalhamento atuando diretamente na região de deslizamento, tribocamadas semelhantes foram relatadas em sistemas com coeficientes de atrito da

ordem de 0,02 a 0,04 contendo filmes de DLC hidrogenados (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003). A fonte de material para formação das tribocamadas pode ser considerada uma soma do desgaste do filme de DLC e de grafite proveniente da matriz de FoFo Cinzento, estes debris formados são cominuídos, compactados e acumulados em irregularidades sobre a topografia do material (Figura 86B). Adicionalmente, também foram observados acúmulos de debris na esfera após o ensaio interrompido em regime de lubricidade. O desgaste consideravelmente maior para o FoFo Cinzento em relação ao FoFo Nodular nas mesmas condições pode ser relacionado com deslocamentos em regiões com elevações.

Embora sejam detectadas regiões análogas às tribocamadas em FoFo Cinzento sobre a pista em FoFo Nodular, conforme demonstrado através das análises de EDS e espectroscopia Raman, este material encontra-se majoritariamente fora da área real de contato na forma de debris acumulados nas depressões sobre grafitas nodulares presentes na topografia (Figura 86A). Todavia, a ausência de elevações na topografia reduz o número de deslocamentos na superfície e o mecanismo de desgaste acaba sendo menos severo no FoFo Nodular, fato demonstrado a partir do menor volume desgastado no ensaio FN-RL. Ainda, a ausência de tribocamadas de fácil cisalhamento dominando a região do contato tribológico pode ser relacionada com os coeficientes de atrito mais elevados nos ensaios com FoFo Nodular.

Ainda, diferenças na composição química das tribocamadas formadas nas esferas podem ter um papel fundamental no comportamento tribológico dos sistemas, sendo necessária uma caracterização das composições químicas das mesmas sobre as esferas para uma avaliação completa da situação.

5. CONCLUSÕES

Com base nas análises é possível afirmar o seguinte:

- O processo de deposição CHI® gera alterações significativas nas topografias de ambos os materiais tratados, aumentando a rugosidade superficial de uma maneira geral. Os valores de S_q se elevam de $0,13 \mu\text{m}$ para $0,53 \mu\text{m}$ no FoFo Cinzento e de $0,09 \mu\text{m}$ para $0,31 \mu\text{m}$ no FoFo Nodular.
- Não foram notadas diferenças entre os dois materiais de base na estrutura das ligações químicas presentes nos filmes resultantes, conforme demonstrado através da análise dos espectros Raman, nem nas espessuras resultantes, conforme exposto nas medições feitas por MO. Todavia, somente a alteração da morfologia das grafitas gera alterações de grande magnitude na morfologia das camadas de compostos entre os dois materiais.
- As grafitas na forma lamelar agem como barreiras difusivas ao nitrogênio, conforme evidenciado por análises de MEV, EDS em área, EDS em linha e perfis de microdureza em regiões com e sem o efeito de bloqueio destes microconstituíntes.
- O bloqueio difusivo das lamelas de grafita no FoFo Cinzento causa o surgimento de elevações de grande magnitude na topografia destes materiais após a

nitretação. Este efeito pode ser relacionado aos seguintes fatores:

- Orientação das lamelas de grafita em relação à superfície (inclinada, vertical e paralela), sendo o caso onde ela está inclinada mais propício à formação das elevações;
 - Expansão volumétrica local causada pela maior espessura da camada de compostos (fase ϵ) e formação de uma região de fase γ' , conforme evidenciado nas análises de DRX e apontado nas análises de EDS;
 - Fraca adesão da interface matriz-grafita, facilitando a formação destas elevações quando a camada de compostos é interrompida por uma grafita (caso das lamelas inclinadas);
- Os nódulos de grafita expostos na superfície do FoFo Nodular geram grandes alterações na evolução da topografia, sendo evidente o aumento da profundidade média das depressões sobre os nódulos de 0,86 para 2,81 μm após o processo de nitretação. Na sequência, ocorre uma redução da profundidade média dos vales para 2,05 μm , consequência de um efeito de preenchimento dos vales durante a deposição de DLC.
 - Apesar das diferenças topográficas apontadas, os filmes de DLC em substratos de FoFo Cinzento e FoFo Nodular apresentaram desempenho tribológico semelhante quanto à durabilidade, mantendo o sistema em regime

autolubrificante até a mesma condição de severidade do ensaio;

- Ainda durante os ensaios de durabilidade, foram notadas diferenças marcantes durante o regime de lubricidade para os filmes sobre os diferentes substratos, com coeficientes de atrito da ordem de 0,06 para o FoFo Cinzento e de 0,14 para o FoFo Nodular.
- A diferença nos coeficientes de atrito pode ser associada à presença de tribocamadas com estrutura notória por prover baixos coeficientes de atrito em quantidades muito superiores nas regiões do contato sobre a pista de FoFo Cinzento em relação à pista do FoFo Nodular. No presente estudo, estas tribocamadas são geradas principalmente a partir do desgaste do próprio revestimento, uma vez que o desgaste nas esferas é ordens de grandeza inferior ao desgaste das pistas. No caso do FoFo Cinzento este desgaste ocorreu devido a deslocamentos e falhas do filme em regiões com elevações presentes na topografia, como consequência, o FoFo Cinzento apresentou um volume desgastado consideravelmente maior que o FoFo Nodular nas mesmas condições (2,4 vezes mais desgaste).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de uma camada de base para a deposição do DLC sem a formação de elevações para o FoFo Cinzento, bem como o estudo sem a utilização de uma camada de base;
- Estudos utilizando outras técnicas de endurecimento superficial antes da deposição de DLC nestes substratos, ex.: têmpera.
- Avaliação da formação de tribocamadas em diferentes atmosferas para o par estudado e da taxa de desgaste dos sistemas em diferentes condições. Também podem ser realizados ensaios de durabilidade com uma etapa final com carga constante, afim de verificar a estabilidade dos sistemas com baixo coeficiente de atrito observados.

7. BIBLIOGRAFIA

AGARWAL, K. et al. DC pulsed plasma deposition of nanocomposite coatings for improved tribology of gray cast iron stamping dies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 6, p. 864–876, jun. 2013.

ASTM. **ASTM A247: Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings**, 1998.

ASTM. ASTM E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM Standards**, p. 1–43, 2012.

BARANOWSKA, J. Surface quality of grey cast irons in the context of nitriding and oxygen-sulphur nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, n. 1, p. 271–275, mar. 1998.

BARBOSA, M. . et al. Physicochemical characterisation of tribolayers by micro-Raman and GDOES analyses. **Tribology International**, v. 81, p. 223–230, 2015.

BEWILOGUA, K. et al. Surface technology for automotive engineering. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 58, n. 2, p. 608–627, jan. 2009.

BHUSHAN, B. **MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK**. 1. ed. Washington, D.C.: CRC Press, 2001.

BINDER, C. **Avaliação do desempenho de componentes de ferro sinterizado nitretados por plasma em reator de escala industrial**. Florianópolis, SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. Florianópolis, SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 1098–1102, mar. 2005.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, ago. 2005.

CHAENGKHAM, P.; SRICHANDR, P. Continuously cast ductile iron: Processing, structures, and properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 211, n. 8, p. 1372–1378, ago. 2011.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª Edição ed.São Paulo, SP: ABM, 2012.

COLLINI, L.; NICOLETTO, G.; KONEČNÁ, R. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, 2008.

CONSONI, D. R. **Morfologia e Estrutura dos Nódulos de Grafite Gerados pela Dissociação de SiC na Sinterização de Ligas Ferrosas**. Florianópolis, SC, Federal University of Santa Catarina, 2014.

COOPER, C. A.; ELLIOTT, R.; YOUNG, R. J. Investigation of elastic property relationships for flake and spheroidal cast irons using Raman spectroscopy. **Acta Materialia**, v. 50, n. 16, p. 4037–4046, set. 2002.

CUI, W. G. et al. Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 1995–1999, 2010.

CULLITY, B.; STOCK, S. **Elements of X-ray Diffraction**. 3rd Editio ed.Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si-rich multifunctional DLC coating. **Wear**, v. 267, n. 5-8, p. 907–915, jun. 2009.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 1862–1867, jul. 2011.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 648–655, abr. 2013.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, v. 39, n. 8, p. 769–773, ago. 2006.

DE MELLO, J. D. B.; DURAND-CHARRE, M.; MATHIA, T. Abrasion mechanisms of white cast iron II: Influence of the metallurgical structure of V□Cr white cast irons. **Materials Science and Engineering**, v. 78, n. 2, p. 127–134, 1986.

DOMMARCO, R. C.; SOUSA, M. E.; SIKORA, J. A. Abrasion resistance of high nodule count ductile iron with different matrix microstructures. **Wear**, v. 257, n. 11, p. 1185–1192, 2004.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 389–397, out. 2004.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films**. Boston, MA: Springer US, 2008.

EBRAHIMI, M.; MAHBOUBI, F.; NAIMI-JAMAL, M. R. Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: Effect of nitrocarburizing temperature. **Diamond and Related Materials**, v. 52, p. 32–37, 2015.

ERDEMIR, A. Vol. 22 - Solid lubricants and Self-lubricating films. In: BHUSHAN, B. (Ed.). **Modern Tribology Handbook**. 1. ed. CRC Press, 2001. p. 787–818.

ERDEMIR, A. Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 249–256, mar. 2005.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. R311–R327, 21 set. 2006.

- FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47–57, jul. 2007.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 362, n. Robertson 2002, p. 2477–2512, 2004.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003.
- GRÜN, R. Combination of different plasma assisted processes with pulsed d.c.: cleaning, nitriding and hardcoatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 75, p. 598–603, 1995.
- HOLMBERG, K. et al. Friction and wear of coated surfaces — scales, modelling and simulation of tribomechanisms. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 4-7, p. 1034–1049, dez. 2007.
- HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology—contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, v. 31, n. 98, p. 107–120, 1998.
- HOSSEINI, S. R.; ASHRAFIZADEH, F.; KERMANPUR, A. Thickness in Gas and Plasma Nitriding of Iron. v. 34, p. 553–566, 2010.
- HSU, C.-H.; LU, J.-K.; TSAI, R.-J. Effects of low-temperature coating process on mechanical behaviors of ADI. **Materials Science and Engineering: A**, v. 398, n. 1-2, p. 282–290, maio 2005.
- HSU, C.-H.; LU, J.-K.; TSAI, R.-J. Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 20-21, p. 5725–5732, maio 2006.

JEONG, J.-J. et al. Characterization of TiN coatings on the plasma nitrided spheroidal graphitic cast iron substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 150, n. 1, p. 24–30, fev. 2002.

KARAMIŞ, M. B.; YILDIZLI, K. Surface modification of nodular cast iron: A comparative study on graphite elimination. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 20, p. 5225–5229, jul. 2010.

KAUFMANN, H. Industrial applications of plasma and ion surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 23–28, set. 1995.

KENNEDY, M.; ZINNABOLD, M. **Sliding element, in particular a piston ring, having a coating**, 2013. Disponível em:
<<http://www.google.com/patents/EP2646597A1?cl=en>>

KLEIN, A. N. et al. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 25 jan. 2013.

KOSARIEH, S. et al. Tribological performance and tribochemical processes in a DLC/steel system when lubricated in a fully formulated oil and base oil. **Surface and Coatings Technology**, v. 217, p. 1–12, fev. 2013.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising. v. 9, n. 1, p. 69–76, 1993.

LARA, L. O. C.; DE MELLO, J. D. B. Influence of layer thickness on hardness and scratch resistance of Si-DLC/CrN coatings. **Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 168–173, dez. 2012.

LEACH, R. et al. Guide to the Measurement of Smooth Surface Topography using Coherence Scanning Interferometry. n. 108, p. 56, 2008.

LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. Principles of plasma discharges and materials processing. 1994.

LIFSHITZ, Y. et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. **Physical Review B**, v. 41, n. 15, 1990.

MARTINU, L. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings. **Handbook of Deposition ...**, p. 392–465, 2010.

MIYOSHI, K. **Solid lubrication fundamentals and applications**. New York, NY: CRC Press, 2001.

MONTGOMERY, R. S. **The mild wear mechanism of nodular ironWear**, 1969.

MORI, H. et al. **Valve drive-system for engine of motor vehicle, has cam follower whose surface is coated with diamond-like carbon containing boron (DLC-B) film comprising carbon and hydrogen in specific range and other components in preset range**Japan, 2013.

NICOLETTO, G.; TUCCI, A.; ESPOSITO, L. Sliding wear behavior of nitrided and nitrocarburized cast irons. **Wear**, v. 197, n. 1-2, p. 38–44, set. 1996.

NIE, X. et al. Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5-6, p. 1745–1750, nov. 2005.

ÖZDEMİR, N.; AKSOY, M.; ORHAN, N. Effect of graphite shape in vacuum-free diffusion bonding of nodular cast iron with gray cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 141, n. 2, p. 228–233, out. 2003.

PAPAKONSTANTINOOU, P. et al. The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1074–1080, 2002.

PINHEIRO SOUSA, F. J. et al. Evolution of Wear on the Abrasive Tool during the Polishing of Porcelain Tile Using Morphological Space. **Advanced Materials Research**, v. 906, n. August 2015, p. 293–302, 2014.

PRADHAN, S. K. et al. Micro Raman Spectroscopy and Electron Probe Microanalysis of Graphite Spherulites and Flakes in Cast Iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 10, p. 2363–2370, 2007.

RAMAMOORTHY, B. An Investigation into the Adhesion Strength of Diamond Like Carbon Multilayer Coating (DLC/TiN/Ti/Cu/Ni). **Intelligent Information Management**, v. 01, n. 03, p. 179–194, 2009.

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2271–88, 15 nov. 2004.

REJOWSKI, E. D. **Caracterização e desempenho de um filme de carbono amorfo hidrogenado tipo diamante (a-C:H) dopado com silício, aplicado em camisa de cilindro de motor à combustão interna**. São Paulo, SP, Universidade de São Paulo, 2012.

REJOWSKI, E. D. et al. Structural Characterization and Corrosion Stability of a Si-Doped DLC Coating Applied on Cylinder Liner. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 11, p. 3926–3933, 2014.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129–281, 24 maio 2002.

ROLIŃSKI, E.; KONIECZNY, A.; SHARP, G. Nature of surface changes in stamping tools of gray and ductile cast iron during gas and plasma nitrocarburizing. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, n. 8, p. 1052–1059, 2009.

ROLINSKI, E.; KONIECZNY, A.; SHARP, G. Influence of Nitriding Mechanisms on Surface Roughness of Plasma and Gas nitrited/nitrocarburized gray cast iron. **Heat Treating Progress**, v. 7, n. 2, p. 39–46, 2007.

RONKAINEN, H. et al. Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings. **Wear**, v. 249, n. 3-4, p. 260–266, maio 2001.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. et al. Friction-induced structural transformations of a diamondlike carbon coatings under various atmospheres. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 444–450, 2003.

SCHROEDER, R. M. **Desenvolvimento de componentes multimateriais via moldagem de pós por injeção: aços baixa liga combinados com aços**

autolubrificantes. Florianópolis, SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

SHACKELFORD, J.; ALEXANDER, W. **Materials science and engineering handbook**. 3rd. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001.

SHIOGA, P. H. T. **Efeito de condições de nitretação iônica na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**. Florianópolis, SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of Hard Protective Coatings Under Realistic Operating Conditions for Use in Oilless Piston-Type and Swash-Plate Compressors. **Tribology Transactions**, v. 53, n. 3, p. 319–328, 16 abr. 2010.

TUINSTRRA, F. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126, 1970.

YANG, L. et al. Friction reduction mechanisms in boundary lubricated W-doped DLC coatings. **Tribology International**, v. 70, p. 26–33, fev. 2014.

YILDIZLI, K.; KARAMIŞ, M. B.; NAIR, F. Erosion mechanisms of nodular and gray cast irons at different impact angles. **Wear**, v. 261, n. 5-6, p. 622–633, set. 2006.

ZENKER, R. et al. First results of a new duplex surface treatment for cast iron: Electron beam remelting and plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 58–62, dez. 2013.