

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ**

PETERSON RONNY DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO DO SUBSTRATO NAS  
PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO DE TIALN DEPOSITADO POR  
PVD**

**CURITIBA  
Novembro – 2014**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ**

PETERSON RONNY DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO DO SUBSTRATO NAS  
PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO DE TiAlN DEPOSITADO POR  
PVD**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

**Orientador: Prof. Paulo César Soares Júnior,  
Ph. D**

**CURITIBA  
Novembro – 2014**

## TERMO DE APROVAÇÃO

**Peterson Ronny de Souza**

### **Influência do Acabamento do Substrato nas Propriedades do Revestimento de TiAlN Depositado por PVD**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

*Alexandre Mikowski*

Prof. Dr. Alexandre Mikowski  
Campus Joinville, (UFSC)

*Fred Lacerda Amorim*

Prof. Dr. Fred Lacerda Amorim  
(PUCPR)

*Ricardo Diego Torres*

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres  
(PUCPR)

*Paulo César Soares Júnior*

Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior  
(PUCPR- Orientador)

Curitiba, 18 de setembro de 2014



Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge Vilmar  
de Souza e Iara Terezinha Giacobbo de Souza.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo César Soares Jr. pela orientação, dedicação e principalmente pela amizade que levarei comigo para toda vida.

Ao Professor Ricardo Diego Torres que valiosamente contribuiu para este estudo com comentários, sugestões e críticas positivas.

Meu agradecimento aos meus pais e irmãos pelo apoio e dedicação.

Aos amigos e colegas do LACEM pelas diversas formas de contribuição e auxílio durante todo o trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela utilização do MEV.

Ao Laboratório de Ciência e Engenharia dos Materiais - LACEM da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela utilização dos equipamentos.

Ao Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais - LaMaTS do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela utilização do microscópio confocal a laser.

Ao Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, pelo uso do difratômetro de raios-X.

Ao Laboratório de Metrologia e Instrumentação da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pelas medições de rugosidade.

A empresa PLATIT do Brasil, pelo revestimento, decapagem e microjateamento das amostras.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Um dos problemas mais comuns na aplicação dos revestimentos é a falta de adesão no substrato da ferramenta de corte, o que ocasiona o deslocamento do revestimento, resultando na necessidade de retrabalho na superfície da ferramenta. Para o retrabalho do substrato da ferramenta é necessário remover o revestimento, uma das maneiras de realizar isto, é através do microjateamento da superfície da ferramenta. O microjateamento é um processo abrasivo que não retira totalmente o revestimento do substrato e caso não se tome os devidos cuidados, pode danificar a ferramenta. Em contra partida, a decapagem possibilita a remoção total do revestimento, porém por se tratar de um processo químico, é de difícil aplicação em metal duro devido à corrosão de cobalto. As propriedades e a funcionalidade dos revestimentos duros depositados por PVD dependem fortemente das propriedades físicas, mecânicas e químicas da superfície do substrato. O objetivo deste trabalho é avaliar o processo de decapagem em metal duro como uma alternativa ao processo de microjateamento no retrabalho de revestimentos duros aplicados por PVD. Neste estudo, foram utilizadas amostras com substrato de metal duro classe K30 (WC-Co 9%) revestidas com nitreto de titânio e alumínio (TiAlN) por PVD (*physical vapor deposition*). As amostras foram polidas e em seguida divididas em dois grupos. O primeiro grupo foi revestido e o revestimento removido por microjateamento e em seguida revestido novamente simulando a reafiação. O segundo grupo de amostras foi revestido e removido o revestimento por decapagem seguindo processo industrial, e em seguida revestido novamente. A adesão foi avaliada usando o teste de resistência ao risco e a caracterização da superfície do substrato e revestimento através de microscopia ótica, microscopia confocal, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva, caloteste, medidas de rugosidade e molhabilidade. A superfície decapada apresentou melhor adesão que as superfícies polida e microjateada. A força necessária para a falha adesiva reduziu com o aumento do número de camadas e com o aumento da rugosidade nas amostras microjateadas. A composição química do substrato foi alterada com o processo de decapagem.

**Palavras - chave:** PVD, revestimentos duros, microjateamento, decapagem, TiAlN.

## ABSTRACT

One of the most common problem in applying coatings is lack of adhesion on the cutting tool substrate, which causes coating delamination, resulting in the need of reworking of the tool surface. To rework the tool substrate it is necessary to remove the coating, one way of doing it is by sandblasting the tool surface. Sandblasting is an abrasive process, which does not completely remove the coating cutting tool and if care is not taken, this process can damage the tool cutting edge. On the other hand, stripping allows complete removal of the coating, but as it is a chemical process, it is difficult to apply in cemented carbide without provoking cobalt leaching. The properties and functionality of PVD hard coatings depend strongly on the physical, mechanical and chemical properties of the substrate surface. The objective of this study is to evaluate the process of stripping in coated tools as an alternative to the sandblasting process on reworking the tool substrate. In this investigation, samples of WC-Co 9% were used as substrate and coated with TiAlN by PVD. The samples were polished and then divided into two groups. The first group was coated and the coating removed by microblasting and recoated simulating regrinding. The second group of samples was first coated removed by stripping in an industrial process, and then coated again. The adhesion was measured using scratch test and the characterization of the substrate surface and coating through optical microscopy, X-ray diffraction, SEM, EDS, calotest, roughness and wettability. The stripping surface shows better adhesion than polished and microblasted surfaces. The force necessary for adhesion failure decrease when the number of layers is increased and the roughness increase in the samples microblasted. The chemical composition of substrate was altered with the stripping process.

**Key-words:** PVD, hard coatings, microblasting, stripping, TiAlN.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1	SUBSTRATO DE WC-Co (METAL DURO) .....	4
<b>3.1.1</b>	<b>Composição do ligante: Cobalto</b> .....	<b>6</b>
3.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DO TIALN .....	7
3.3	INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR PVD .....	8
<b>3.3.1</b>	<b>Influência das propriedades mecânicas e químicas do substrato nas propriedades do revestimento depositado por PVD</b> .....	<b>9</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Relação entre energia superficial e adesão em revestimentos de PVD</b> ....	<b>10</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Influência dos parâmetros de deposição por PVD nas propriedades do revestimento</b> .....	<b>11</b>
3.4	DECAPAGEM DE REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR PVD .....	14
<b>3.4.1</b>	<b>Corrosão em metal duro</b> .....	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	19
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	22
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>24</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO DE TIALN .....	24
<b>5.1.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>24</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Espessura de camada</b> .....	<b>28</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Difração de Raios-X (DR-X)</b> .....	<b>30</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Rugosidade</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Microscopia Confocal a Laser</b> .....	<b>31</b>
5.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	33
<b>5.2.1</b>	<b>Teste de resistência ao risco</b> .....	<b>33</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Ensaio de molhabilidade – Energia de superfície</b> .....	<b>37</b>

<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>43</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>49</b>
	<b>A.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>50</b>
	<b>A.2 - Difração de Raios-X.....</b>	<b>51</b>
	<b>A.3 - Caloteste .....</b>	<b>53</b>
	<b>A.4 - Rugosidade .....</b>	<b>54</b>
	<b>A.5 - Microscopia Confocal .....</b>	<b>54</b>
	<b>A.6 - Energia Superficial – Ensaio de Molhabilidade .....</b>	<b>56</b>
	<b>A.6 - Teste de resistência ao risco.....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Dureza e Módulo de Young em função da concentração de Al no $(Ti_{1-x}Al_x)N$ .....	8
Figura 3.2 – Processo de reafiação e recobrimento em ferramenta usada sem remoção total do revestimento. ....	14
Figura 3.3 – Processo de reafiação e recobrimento em ferramenta usada com remoção total do revestimento. ....	15
Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos defeitos de superfície de um filme de TiAlN depositado em aço inoxidável AISI 316 LN após o ensaio de corrosão a quente: (a) revestimentos com fragmentos de metal aderidos, (b) secção transversal do revestimento duro de TiAlN com fragmentos metálicos aderido. ....	16
Figura 3.5 – Imagens de MEV do WC-Co 9% máx após corrosão em 1 N $H_2SO_4$ : a) Seção transversal da superfície, b) Interface entre o esqueleto de WC e o metal duro. ....	18
Figura 4.1 – Diagrama da metodologia experimental.....	20
Figura 4.2 – Representação gráfica da preparação das amostras.....	21
Figura 5.1 – MEV das superfícies antes da aplicação do revestimento a) amostra polida; b) amostra decapada. Aumento de 10k vezes.....	24
Figura 5.2 – EDS das superfícies polida e decapada antes da aplicação do revestimento.....	25
Figura 5.3 – Perfil da composição química por EDS na seção transversal das amostras: a) decapada; b) polida. Aumento de 5k vezes.....	26
Figura 5.4 – Mapeamento da composição química por EDS da seção transversal nas amostras: a) decapada; b) polida. ....	27
Figura 5.5 – Calotas obtidas após ensaio de Caloteste: a) amostra grupo D 100x b) amostra grupo P 100x c) M1C 100x d) M2C 100x e) M3C 50x f) M4C 50x. ....	28
Figura 5.6 – Difratogramas de DR-X das amostras: a) amostra grupo D, b) amostra grupo P, c) M1C, d) M2C, e) M3C, f) M4C. ....	30
Figura 5.7 – Variação da rugosidade pelo número de camadas depositadas antes do revestimento.....	31

Figura 5.8 – Análise topográfica 2D e 3D com as respectivas rugosidades. a) Polida 3800x, b) Decapada 3800x e c) 1 camada microjateada 3800x.....	32
Figura 5.9 – Curva da variação da carga crítica $L_{c2}$ com o aumento de camadas depositadas. ....	34
Figura 5.10 – Riscos obtidos após ensaio de Teste de resistência ao risco: a) amostra decapada com 1 camada 50x b) 1 camada 50x c) 2 camadas 50x d) 3 camadas 50x e) 4 camadas 50x f) 5 camadas 50x. ....	35
Figura 5.11 – Curvas de emissão acústica e coeficiente de atrito obtidas após ensaio de Teste de resistência ao risco: a) Amostra P e b) M4C. ....	36
Figura 5.12 – Gráficos obtidos pela aplicação do método de Owens e Wendt nas superfícies antes da aplicação do revestimento. ....	38
Figura 5.13 – Energia superficial nas superfícies antes do revestimento obtidas pelo ensaio de molhabilidade e método de Owens e Wendt. ....	39
Figura 5.14 – Variação da energia superficial e suas componentes com a variação da rugosidade.....	40
Figura A.1 – Interferência construtiva de feixes em planos atômicos.....	52
Figura A.2 – Representação do ensaio de Caloteste. ....	53
Figura A.3 – Esquema geral de um microscópio de varredura confocal .....	55
Figura A.4 – Representações das tensões superficiais e ângulo de contato .....	56
Figura A.5 – Representação gráfica do método de Owens e Wendt.....	59
Figura A.6 – Representação do Teste de resistência ao risco. ....	60
Figura A.7 – Cargas críticas devido carregamento crescente.....	61

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 - Propriedades dos carbetos e ligantes do metal duro. ....	5
Tabela 3.2 - Propriedades de diferentes metais duros. ....	6
Tabela 5.1 - Espessura de camada de TiNAl .....	29
Tabela 5.2 - Cargas críticas obtidas por Teste de resistencia ao risco. ....	34
Tabela A.1 - Líquidos de teste e suas respectivas energias de superfície .....	58

## 1 INTRODUÇÃO

Com o constante crescimento das indústrias no ramo de fabricação mecânica, muitas empresas procuram encontrar novas alternativas para melhorar a produtividade com a redução de custos de produção. Uma parcela significativa dos custos na área de fabricação é representada pelos processos de usinagem de componentes, e grande parte destes custos está relacionado ao uso de ferramentas de corte.

Metais duros (carbeto de tungstênio e cobalto, WC-Co) são extensamente utilizados em ferramentas de corte industriais e outras aplicações que exigem alta resistência ao desgaste. São materiais compósitos com elevada dureza e relativamente elevada tenacidade à fratura, as quais oferecem alta resistência ao desgaste (TORRES, 2009).

Revestimentos depositados por deposição física a vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD)) são atualmente uma parte integral das ferramentas usadas nos equipamentos de usinagem, pois melhoram a resistência ao desgaste, aumentam a produtividade e fornecem uma peça com melhor acabamento (LEISTE, et al., 1999).

Quando ocorre o desgaste nas arestas de corte dessas ferramentas, elas devem ser descartadas ou, devido ao seu alto valor, retrabalhadas incluindo a deposição de um novo revestimento.

Algumas destas ferramentas permitem a reafiação, que consiste em afiar a aresta de corte desgastada corrigindo as geometrias e tolerâncias de forma aceitável para reutilização na mesma aplicação. Em muitos casos, a remoção do revestimento original antes de recobrir produz bons resultados. Entretanto, é importante garantir que o metal duro não seja afetado durante a remoção do revestimento, para preservar a integridade da ferramenta, as tolerâncias dimensionais e as arestas de corte.

Durante a reafiação, o revestimento não é totalmente removido da ferramenta, sendo assim, o novo revestimento depositado nesta ferramenta também é depositado sobre o revestimento antigo.

Em alguns casos, ao se reafiar várias vezes uma ferramenta, suas tolerâncias geométricas nas regiões que não foi possível a remoção do revestimento inicial, acabam sendo excedidas, inviabilizando o uso da ferramenta. Outro problema que

pode ocorrer, é que ao depositar um revestimento sobre outro, o novo revestimento pode não apresentar boa adesão entre eles, ocasionando um deslocamento.

Um dos problemas mais comuns na aplicação de revestimentos por PVD é a falta de adesão do revestimento ao substrato, ocasionando seu deslocamento, e conseqüentemente a necessidade de retrabalho do componente revestido ou até mesmo o comprometimento da peça em alguns casos.

O deslocamento pode ocorrer tanto em peças novas ou em peças reafiadas, e, portanto, é necessária a utilização de processos de remoção dos revestimentos que possibilitem o retrabalho das ferramentas. Os processos mais comuns utilizados na indústria são o microjateamento e a decapagem. Cada um destes processos possui restrições.

No microjateamento o revestimento não é removido completamente, o que pode levar ao deslocamento de um novo recobrimento, e em casos de problema com tolerâncias dimensionais, não permite a reutilização da ferramenta. Outro problema é devido a este ser um processo abrasivo, ocasionando danos às regiões de corte. Na decapagem, um dos problemas é a influência na superfície da peça, pois é um processo químico, podendo causar corrosão do cobalto e gerar um dano permanente a peça impossibilitando assim o seu retrabalho. Nos processos de decapagem usados atualmente, não se sabe ao certo qual a influência deste processo na adesão dos revestimentos depositados por PVD, bem como em algumas propriedades do revestimento.

Atualmente, as empresas realizam o retrabalho da superfície por microjateamento ou decapagem após a reafiação devido à logística e os custos do retrabalho, o que na literatura não é considerado o correto, o qual seria realizar o retrabalho antes da reafiação evitando que as regiões reafiadas não sofram influência dos processos de microjateamento ou decapagem.

A contribuição tecnológica deste trabalho é comparar os processos de decapagem e microjateamento em metal duro considerando os procedimentos utilizados na indústria (retrabalho da superfície após a reafiação), avaliando sua utilização na reafiação das ferramentas seguidas de uma nova cobertura, sem perder a produtividade, com a finalidade de reduzir o custo de fabricação devido ao custo da ferramenta e assim, contribuir para o desenvolvimento de processos alternativos nas indústrias de deposição de revestimentos por PVD.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de decapagem em metal duro como uma alternativa para o processo de microjateamento no retrabalho de revestimentos duros aplicados por PVD.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar e avaliar a morfologia dos revestimentos à base de nitreto de titânio e alumínio (TiAlN), bem como, dos substratos antes do processo de deposição por PVD.
- Avaliar a adesão dos revestimentos aplicados diretamente no substrato, simulando reafiações (revestimento sobre revestimento) e decapagem seguindo processo utilizado na indústria.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda algumas propriedades do metal duro e as propriedades do revestimento de TiAlN. Descreve também a influência dos parâmetros do processo de PVD nas propriedades do revestimento e o processo de decapagem.

#### 3.1 SUBSTRATO DE WC-Co (METAL DURO)

Metal duro é o nome dado a um compósito de carbeto de tungstênio (WC) e cobalto desenvolvido na Alemanha em 1923 por Karl Schröter, frente à necessidade na época de materiais com alta resistência ao desgaste, alta dureza e boa tenacidade. Este material que possui como carbeto o WC foi usado primeiramente como matriz para processamento de filamento de lâmpadas incandescentes, porém seu potencial como ferramenta de corte foi logo reconhecido (TORRES; SCAEFFER, 2009).

O metal duro é fabricado por sinterização, o qual é composto por duas fases: a fase dura e frágil formada por carbeto (WC) e a fase ligante (Co), sendo que em algumas aplicações das ferramentas de carbeto de tungstênio são adicionadas pequena quantidade de carbeto refratários (TiC, TaC, NbC) para melhorar a dureza a quente e a resistência ao desgaste (Tabela 3.1). Porém, ambas as fases podem ser modificadas a fim de alcançar as propriedades finais desejáveis (UPADHYAYA, 2001). A quantidade de ligante está diretamente relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quanto maior a quantidade de ligante, a dureza do material diminui e a resistência à fratura aumenta (EDWARDS, 2008).

Os dois tipos de metais duros são, carbeto sinterizado (ex. WC-Co) e cermets (fase cerâmica e fase metálica). Os carbeto sinterizados são geralmente compósitos a base de WC e Co. Este compósito possui elevada tenacidade e boa resistência ao desgaste. Cermets contém carbeto de metais de transição, como carbeto de titânio (TiC) e carbeto de tântalo (TaC) e o ligante pode ser Ni ou Co. Os cermets têm uma menor tenacidade, mas maior dureza e resistência ao desgaste. A diferença entre carbeto e cermets não é muito clara porque muitos autores indicam que os cermets são parte da família dos carbeto sinterizados (TORRES, 2009).

As propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes, como em todos os compósitos, podendo ter combinações variadas para se obter as características requeridas. A Tabela 3.1 apresenta as propriedades básicas dos principais carbeto e ligantes do metal duro.

Tabela 3.1 - Propriedades dos carbeto e ligantes do metal duro (Torres, 2009).

Material	Dureza (HV)	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (µm/m·K)
WC	2200	HC	2800	15,63	696	5,2
TiC	3000	CFC	3100	4,94	451	7,7
VC	2900	CFC	2700	5,71	422	7,2
HfC	2600	CFC	3900	12,76	352	6,6
ZrC	2700	CFC	3400	6,56	348	6,7
NbC	2000	CFC	3600	7,80	338	6,7
TaC	1800	CFC	3800	14,5	285	6,3
Co	<100	CFC/HC	1495	8,9	207	16,0
Ni	<100	CFC	1455	8,5	207	15,0

As principais características microestruturais estão relacionadas ao tamanho de grão do WC, a ligação interfacial entre as duas fases e da fração de volume do ligante. Uma boa combinação de todos esses fatores confere propriedades adequadas para cada aplicação selecionada. A Tabela 3.2 mostra as propriedades básicas das principais composições do metal duro WC-Co e WC-Co com adição de um carbeto auxiliar (TiC, TaC, NbC ou MoC), mostrando que o aumento do percentual de cobalto reduz significativamente a dureza do substrato.

Tabela 3.2 - Propriedades de diferentes metais duros (Torres, 2009).

Composição	Dureza (HV)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Ruptura Transversal (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Tenacidade à Fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ )	Coefficiente de Expansão Térmica ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ )	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
WC-3Co	1900	7100	1600	673	8,5	5,0	15,25
WC-10Co	1625	6000	2280	580	10,8	5,5	14,50
WC-20Co	1050	3100	2850	490	14,5	6,4	13,55
WC-10Co-22(Ti, Ta, Nb, Mo)C	1500	5900	2000	510	9,0	6,1	11,40

### 3.1.1 Composição do ligante: Cobalto

O cobalto possui uma característica importante na formação das fases por ter característica de agente ligante, mesmo sendo em pequena quantidade quando comparado ao WC.

Existem duas modificações alotrópicas do cobalto sendo uma forma hexagonal,  $\epsilon$ , estável abaixo de 400 °C, e outra forma cúbica de face centrada,  $\alpha$ , estável a altas temperaturas. A temperatura de transformação alotrópica do cobalto depende criticamente da pureza e da taxa de variação da temperatura, mas para materiais altamente puros com pureza em torno de 99,998% e com variações lentas de temperatura. A transformação alotrópica de  $\alpha$  para  $\epsilon$  ocorre na temperatura de 421,5°C (EDWARDS, 2008).

UPADHYAYA (2001) mostra que a variação da energia livre associada com a transformação alotrópica é lenta, em torno de 500 J/mol para a transformação de  $\epsilon$  para  $\alpha$  e em torno de 360 J/mol para transformação de  $\alpha$  para  $\epsilon$ , essa energia pode variar de acordo com a sensibilidade das condições experimentais. Em particular o tamanho de grão pode afetar a sensibilidade das duas formas alotrópicas do compósito, sendo que o tamanho de grão fino favorece a forma cúbica.

### 3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DO TiAlN

Revestimentos de TiAlN apresentam elevada dureza em temperaturas elevadas, estabilidade térmica e química, e baixa condutividade térmica. A incorporação de átomos de Al em filmes cerâmicos a base de nitretos proporcionam uma maior dureza, resistência à oxidação e resistência ao desgaste. (CHEN, et.al., 2007).

Uma vantagem importante dos revestimentos de TiAlN com relação ao seu precursor TiN é possuir uma alta estabilidade térmica, devido à formação de uma película protetora densa e aderente na superfície de  $Al_2O_3$  (óxido de alumínio) sobre o revestimento de TiAlN, no processo de corte. Tal película impede a difusão de oxigênio para o revestimento e assim, reduz o desgaste por difusão, um dos principais mecanismos de desgaste em ferramentas de corte (PALDEY, 2003 e DERFLINGER, 2006).

A resistência à oxidação de revestimentos de  $(Ti_{1-x}, Al_x)N$  indica semelhante dependência no teor de Al. Maior solubilidade do Al no nitreto binário é desejável para a formação de uma película na superfície de  $Al_2O_3$ . O revestimento de  $(Ti_{1-x}, Al_x)N$  contendo cerca de 60 %atm. de Al apresentam excelente resistência à oxidação em ar até 800 °C (CHEN, et.al., 2007).

No entanto, a dureza do  $(Ti, Al)N$  depende fortemente do teor de Al do filme. A Figura 3.1 mostra que a dureza e módulo de Young dos revestimentos de TiAlN aumentam com o aumento do teor de Al no filme, e atingem um valor máximo próximo a concentração de 50% de Al. Ambos os valores de dureza e módulo de Young são reduzidos drasticamente acima de 50% na concentração de Al devido à formação de uma fase hexagonal (ZHOU, et. al., 1999).

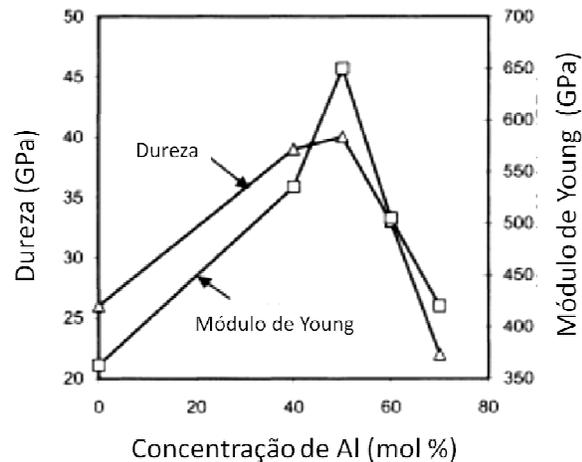


Figura 3.1 – Dureza e Módulo de Young em função da concentração de Al no  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  (Figura retirada de ZHOU, et. al., 1999).

Crítérios importantes para a adequação de um material para aplicações tribológicas não dependem apenas da resistência contra a oxidação, mas também sobre as propriedades de dureza, tenacidade à fratura, resistência ao desgaste e atrito (DERFLINGER, 2006). Estas estruturas são obtidas através de combinações de materiais específicos de uma fase cristalina rígida em escala nanométrica embutida em uma matriz amorfa. Um exemplo típico de um revestimento é nc-TiN incorporado em uma fina matriz de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (DERFLINGER, 2006).

### 3.3 INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR PVD

O crescimento, as propriedades e a funcionalidade de filmes depositados por PVD dependem de propriedades químicas, mecânicas e físicas da superfície do substrato (MATTOX, 1998), bem como, dos parâmetros de deposição, os quais também influenciam nas características do processo, como o crescimento e as propriedades do filme (BUNSHAH, 1990).

Segundo Mattox (1998), a adesão dos revestimentos depositados por PVD está intimamente conectada com a nucleação (condensação de átomos na superfície), formação da interface, e crescimento do filme, bem como, as

propriedades na interface entre os materiais. Sendo que uma boa adesão é obtida através de uma alta tenacidade à fratura na interface entre o revestimento e o substrato, o revestimento deve apresentar baixa concentração de falhas, baixas tensões residuais e gradientes de tensão, ausência de início de fratura, e não apresentar mecanismos de degradação da adesão operacionais. A baixa adesão pode ser atribuída ao baixo grau de ligação química (como evidenciado por uma baixa densidade de nucleação), mau contato interfacial, baixa tenacidade à fratura (materiais frágeis, falhas), altas tensões residuais do filme, início de características de fratura e/ou degradação adesão operacional mecanismos.

### **3.3.1 Influência das propriedades mecânicas e químicas do substrato nas propriedades do revestimento depositado por PVD**

O acabamento superficial do substrato influencia a forma e densidade de nucleação dos átomos, além da formação da interface. Por exemplo, a rugosidade da superfície do substrato afeta a distribuição do material depositado e a morfologia do filme resultante. Superfícies rugosas ocasionam o crescimento de um filme menos denso, devido a efeitos geométricos (MATTOX, 1998).

A adesão do revestimento de TiAlN é influenciada pelo substrato onde o revestimento é depositado. Sendo que a adesão de filmes finos covalentes em substrato metálico é fraca, de modo que a tensão de compressão conduz o início da delaminação de filmes quando utilizado em usinagem (LEISTE et al., 1999).

Segundo TÖNSHOFF (1999), o revestimento em metal duro reduz o estado de tensão de compressão perto da superfície da ferramenta. No entanto, o componente de tensão de tração pode ser compensado por um pré-tratamento da superfície a partir de microjateamento de óxido de alumínio ou jateamento de água.

A adesão do revestimento ao substrato pode ser melhorada através de uma camada intermediária entre o substrato e o revestimento, ou por bombardeamento de íons no substrato (PALDEY, 2003).

Ao depositar um revestimento duro em um substrato mole, ao ser aplicada uma carga, o revestimento pode ser fraturado devido à deformação do substrato (MATTOX, 1998).

Neste contexto, WANG et. al., (1999) sugeriram que as grandes diferenças na microdureza e nos coeficientes de expansão térmica entre o substrato de aço M2 e o

revestimento de TiAlN contribuem para uma fraca adesão, quando comparado com o mesmo revestimento depositado sobre o substrato de WC-Co. Também mostraram que a deposição de uma camada intermédia de TiN, com alta dureza e baixo coeficiente de expansão térmica, entre o revestimento de TiAlN e o substrato de aço aumenta a adesão do filme. Sendo que a força de adesão do revestimento de TiAlN sobre o substrato de aço M2 foi melhorada em até 50 N devido a aplicação de uma camada intermédia de TiN.

Outro fator importante nas propriedades do revestimento é a composição química do substrato. Uma superfície onde a composição química não é homogênea em toda a área a ser revestida, o revestimento também pode não ser homogêneo em toda esta área (MATTOX, 1998).

A composição química da superfície é importante para a nucleação e formação da interface nas fases de crescimento do filme. Por exemplo, a presença de um contaminante de hidrocarbonetos na superfície pode impedir as interações químicas desejáveis para a obtenção de uma alta densidade de nucleação durante a deposição do filme. Além disso, a composição química pode ter um efeito sobre a resistência da interface e, assim, afetando a adesão (MATTOX, 1998).

### **3.3.2 Relação entre energia superficial e adesão em revestimentos de PVD**

A adesão está diretamente relacionada com a energia de superfície entre as duas fases adjacentes (revestimento e substrato, por exemplo) LUGSCHEIDER (2001).

As forças de atração e repulsão na interface entre as fases são atribuídas às interações de Van der Waals, sendo que estas forças são divididas em componentes polares (força de atração) e dispersivos (força de dispersão). A soma destes componentes interativos resulta na energia de superfície (LUGSCHEIDER, 2001).

A energia de superfície pode ser modificada através de processamento mecânico ou químico (limpeza) em metal duro. Esta energia possui influência sobre a adesão de revestimentos duros depositados por PVD. Sendo que uma alta proporção polar e simultaneamente uma alta energia de superfície do substrato provoca uma melhora na adesão dos revestimentos (LUGSCHEIDER et al., 1999).

LUGSCHEIDER (2001) mostra que o acabamento superficial com diferentes processos influencia a energia superficial resultando em uma variação na adesão

dos revestimentos depositados por PVD, sendo que, as superfícies polidas apresentaram maior energia superficial total e maior proporção da energia polar quando comparadas com as superfícies microjateadas com óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também, as superfícies polidas apresentaram melhor adesão do revestimento.

Outro fator que influencia a energia superficial é o processo de limpeza do substrato. Por exemplo, a limpeza do substrato polido composto pela liga de aço 100Cr6 com um solvente alcalino aquoso com pH próximo a 13 resulta em um aumento significativo na energia superficial (principalmente no componente polar) quando comparado com o processo de limpeza utilizando acetona seguido de álcool isopropanol (LUGSCHEIDER, 2001).

O processo de bombardeamento iônico por plasma após os processos de limpeza também proporciona um pequeno aumento na energia de superfície total, porém um significativo aumento na componente de energia superficial polar (LUGSCHEIDER, 2001).

Os processos de bombardeamento de Ti durante vários minutos antes da alta tensão de deposição do revestimento também melhoram a força de adesão do revestimento (IKEDA, 1991). O bombardeamento iônico limpa e ataca o material do substrato, estes íons metálicos altamente energéticos colidem com o substrato e modificam a superfície. Este processo gera pontos de nucleação que facilitam o crescimento do revestimento em ferramentas de WC-Co (IKEDA, 1991).

### **3.3.3 Influência dos parâmetros de deposição por PVD nas propriedades do revestimento**

Os processos de Deposição Física de Vapor (PVD) muitas vezes são conhecidos apenas por processos de revestimentos finos, são processos de deposição na qual o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida, sendo transportado na forma de vapor em vácuo ou em um ambiente gasoso de baixa pressão (plasma) para o substrato onde se condensa (MATTOX, 1998).

Existem vários processos de deposição usados para a produção de filmes. A escolha do processo depende de fatores como: tamanho e forma do substrato, tipo de recobrimento, natureza e propriedades do substrato e considerações de custo (BUNSHAH, 1986).

Os parâmetros de processo possuem influência direta nas propriedades dos filmes depositados por PVD. Os mais importantes parâmetros de deposição por PVD são (BUNSHAH, 1990):

1. A taxa de geração das espécies de vapor, que determina a taxa de deposição e a estequiometria dos filmes;

2. A pressão parcial de todas as espécies na fase gasosa, que afeta a reatividade das espécies e a taxa de crescimento. Em processos reativos, a pressão parcial também determina a probabilidade de ocorrência de reações colisionais entre várias espécies atômicas e moleculares durante a transição da fonte ao substrato, influenciando a formação de moléculas precursoras que afetarão o crescimento e as propriedades do filme;

3. A taxa de fluxo de gás é um importante parâmetro de processo, particularmente em processos reativos, onde juntamente com as espécies de metal em estado de vapor, ela controla a estequiometria dos filmes;

4. A temperatura do substrato, que controla a deposição, a estrutura e morfologia dos filmes, por afetar a mobilidade dos átomos no substrato além da taxa de ocorrência de reações químicas na superfície do substrato;

5. A tensão BIAS aplicada, que juntamente com a temperatura do substrato, influencia a estrutura e morfologia, uma vez que, controla a intensidade de bombardeamento de íons no crescimento do filme. Esse bombardeamento pode reduzir a quantidade de impurezas absorvidas no revestimento.

Para um maior controle das propriedades do filme obtido, é necessário o monitoramento independentemente de todos esses parâmetros. Porém, devem-se considerar as limitações em relação à flexibilidade do processo. A natureza e o grau de interconexão das variáveis de controle determinam as desvantagens e limitações de certos processos de deposição (BUNSHAH, 1990).

A tecnologia de PVD possibilita variar a forma como o revestimento duro é depositado, através dos controles de parâmetros durante a deposição. É possível obter revestimentos gradientes, revestimentos metaestáveis, multicomponentes ou multicamadas. Estas variações no processo de deposição possibilitam obter revestimentos com baixas tensões residuais, excelente adesão em substratos metálicos, excelente controle da dureza para diversas aplicações e baixo coeficiente de atrito em aplicações de alto desgaste (HOLLECK, 1995).

O conceito de múltiplas camadas e super-redes é um conceito avançado de revestimento para a proteção contra o desgaste e cargas complexas. A dureza e a resistência às tensões podem ser melhoradas por este conceito quando comparadas com os filmes homogêneos. A explicação para este fenômeno são as diferenças entre o módulo de Young e/ou tensões induzidas por incompatibilidade de rede dos diferentes materiais e possíveis fixações dos deslocamentos que atravessam a interface, ou dissipação de energia devido às interfaces (LEISTE et al., 1999).

Com o equilíbrio mecânico entre o substrato e o revestimento, combinado com o fator de o filme ser geralmente mais fino que o substrato, leva a tensões mais elevadas (em valores absolutos) no revestimento do que no substrato. O nível de tensões residuais no revestimento depende de parâmetros de processo, tais como a temperatura, tensão BIAS, pressão de operação, a espessura do revestimento e a taxa de deposição. Em geral, os processos de deposição de filmes por PVD resistentes ao desgaste resultam em tensões de compressão na ordem de alguns GPa (LÓPEZ et. al, 2012).

Resultados expressivos são apresentados na microestrutura e nas propriedades dos revestimentos, quando aplicada valores crescentes de tensões BIAS negativas, a qual resultaram na formação de filmes mais finos e densos, e uma redução nas tensões residuais de compressão. Estes filmes apresentam maior dureza e valores do módulo de Young e melhor adesão (LÓPEZ et. al, 2012).

Segundo WANG (1999), a composição e a microestrutura de revestimentos de TiAlN depositados por evaporação de arco catódico podem ser controladas pela tensão BIAS. Também, a proporção de Al no TiAlN aumenta com a diminuição da tensão BIAS.

Outro fator que influencia no desempenho do TiAlN é a rugosidade. Revestimentos de TiAlN depositados pela técnica de arco catódico, geralmente apresentam uma superfície mais áspera do que as que são produzidas por um processo de pulverização catódica ou processo de evaporação por feixe de elétrons. Uma superfície áspera conduz a um alto coeficiente de atrito durante a usinagem seca e pode reduzir o desempenho esperado do revestimento de TiAlN. A rugosidade pode ser substancialmente diminuída pela técnica ABS (*arc bond sputtering*). Na técnica de ABS o arco catódico é utilizado para o bombardeamento de íons metálicos e o revestimento real é depositado por pulverização catódica. No entanto, a formação de macro gotículas durante o bombardeamento pode aumentar

a rugosidade, porém, em uma escala muito reduzida. A formação de macro gotículas pode ser minimizada durante o bombardeamento de íons utilizando um material de elevado ponto de fusão relacionada a uma elevada pressão de vapor (SMITH et al., 1997).

### 3.4 DECAPAGEM DE REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR PVD

Todo revestimento deve ser depositado sobre uma superfície sólida, a fim de conseguir uma boa adesão do revestimento e uma boa vida útil da ferramenta. Em muitas aplicações, estes revestimentos são depositados sobre ferramentas reafiadas (retificadas) sem a remoção total do revestimento, como mostra a Fig. 3.2. Este procedimento permite que a ferramenta possa ser reutilizada em média mais três vezes, apresentando um bom tempo de vida para estas ferramentas (PLATIT, 2009).

Também é possível utilizar após o processo de arredondamento da aresta, o processo de microjateamento na superfície onde o revestimento não foi removido pela retificação, removendo parcialmente o antigo revestimento e com isto permitindo um maior número de reafiações para a ferramenta reafiada.

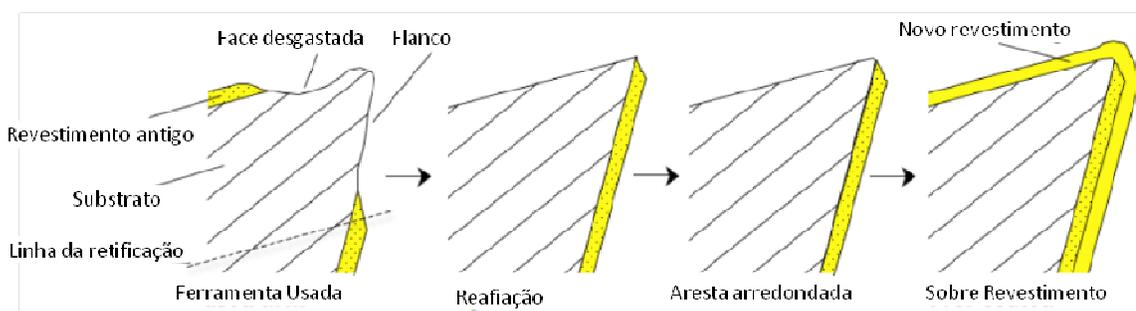


Figura 3.2 – Processo de reafiação e recobrimento em ferramenta usada sem remoção total do revestimento (PLATIT, 2009).

O processo de microjateamento consiste no bombardeamento de óxido de alumínio utilizando ar comprimido contra a superfície onde se deseja realizar a remoção do revestimento e/ou a preparação da superfície. Este é um processo manual onde o ajuste de pressão é realizado de acordo com a dureza do substrato,

sendo que, substratos moles não permitem a utilização de altas pressões devido ocorrência de possíveis danos a sua superfície pelo processo abrasivo.

Entretanto, mesmo com o processo de microjateamento, a espessura do revestimento no flanco da ferramenta é aumentada e a adesão do novo revestimento depositado sobre o antigo revestimento é prejudicada, reduzindo a eficiência do revestimento. Uma solução para este problema é a realização da remoção total do revestimento antigo pelo processo de decapagem, e realizando a reafiação conforme Figura 3.3 (PLATIT, 2009).

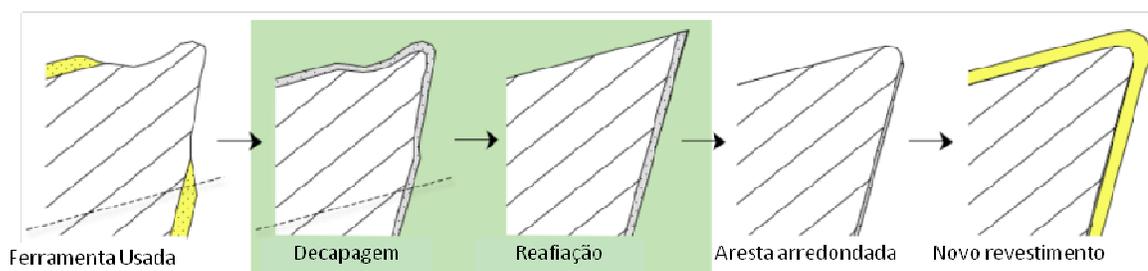


Figura 3.3 – Processo de reafiação e recobrimento em ferramenta usada com remoção total do revestimento (PLATIT, 2009).

A Figura 3.3 apresenta a sequência ideal para a reafiação da ferramenta utilizando a decapagem, sendo que o processo de decapagem deve ser realizado antes da reafiação (retificação da superfície danificada). Entretanto, a prática utilizada pelas indústrias altera a sequência deste processo, sendo que a reafiação ocorre antes da decapagem da ferramenta.

A técnica de decapagem pode ser definida como um processo de corrosão do revestimento causando um ataque na interface entre o revestimento e o substrato, ocasionando assim sua delaminação. Neste processo, o objetivo é atacar apenas o revestimento, sem danificar a superfície do substrato.

Durante o processo de decapagem o revestimento não é destruído pelo ataque corrosivo, e sim fragmentado e separado da superfície (Fig. 3.4). Porém, caso o processo corrosivo não seja controlado, pode atacar o substrato e ocasionar o desprendimento de partículas do substrato juntamente ao revestimento (Fig. 3.4) e/ou a lixiviação da superfície (CUNHA et al., 1999).

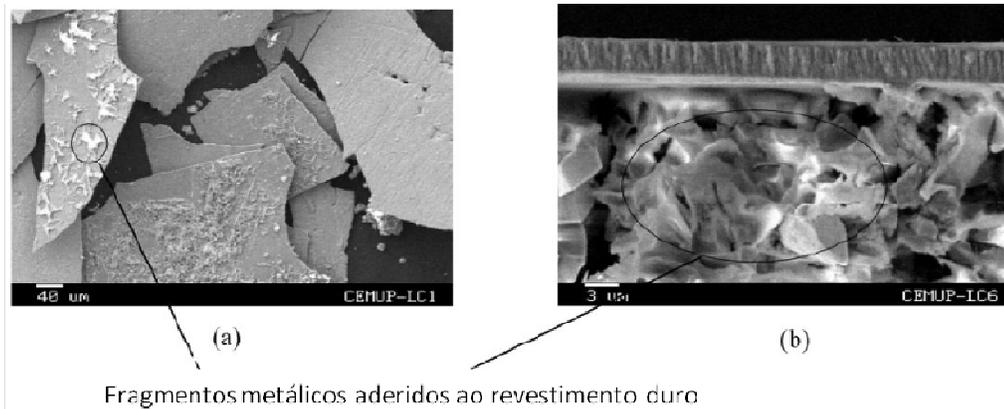


Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos defeitos de superfície de um filme de TiAlN depositado em aço inoxidável AISI 316 LN após o ensaio de corrosão a quente: (a) revestimentos com fragmentos de metal aderidos, (b) seção transversal do revestimento duro de TiAlN com fragmentos metálicos aderido (CUNHA et al., 1999).

A tecnologia da decapagem em revestimentos cerâmicos não é utilizada apenas para o TiAlN, mas sim de uso geral. Este é um processo eficaz de extração completa do revestimento sem causar mudanças nas geometrias e na composição do substrato. Alguns métodos se baseiam em combinações de agentes oxidantes (por exemplo,  $H_2O_2$ ) e ácidos fortes (por exemplo, HF), porém pouco se sabe sobre o mecanismo de ação desses produtos químicos (BONACCHI, et al., 2003).

Durante a corrosão da superfície protegida pelo revestimento, dois diferentes fenômenos devem ser considerados. O primeiro refere-se ao ataque corrosivo e subsequente degradação do revestimento. O segundo consiste na propagação (difusão) do agente corrosivo através de defeitos dentro do revestimento e subsequente corrosão do substrato causando corrosão e/ou degradação interfacial com subsequente perda da aderência do revestimento (CUNHA et al., 1999).

O estudo do mecanismo de corrosão dos revestimentos de nitreto em atmosferas contendo HCl, em temperaturas elevadas, revela que os danos causados na superfície é devido à perda de nitrogênio e consequente oxidação. Também, experimentos de corrosão a quente, em revestimentos TiAlN mostram forte perda de nitrogênio e oxidação de Ti e Al. Neste processo, verifica-se a formação de óxido de titânio e, provavelmente, de oxinitreto de titânio e de óxido de alumínio e/ou hidróxido de alumínio (CUNHA et al., 1999).

O TiAlN possui uma fina camada densa de óxido de alumínio, a qual melhora significativamente as propriedades de resistência à corrosão, porém, a proteção à corrosão aquosa é reduzida devido os poros e orifícios, decorrentes de ataques da solução corrosiva, permitindo que a solução atinja a interface do substrato e revestimento, ocorrendo a delaminação (CUNHA et al., 1999).

Mesmo com mudanças na estrutura e na espessura do revestimento depositadas por diferentes processos de PVD, a taxa de decapagem não é alterada, quando o revestimento é submetido ao mesmo processo de decapagem (AVELAR-BATISTA, 2005),

Bonacchi (2003) apresentou duas técnicas de decapagem para o TiAlN depositado em WC-Co, que se baseavam em soluções contendo peróxido de hidrogênio e oxalato, e também soluções de permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Após alguns testes, mostrou que um pH ácido (no caso do peróxido de hidrogênio) ocasiona ataques no substrato, entretanto, ao misturar com o oxalato, este ataque pode ser controlado. No caso do uso de somente permanganato, observou a corrosão do TiAlN sem afetar o substrato, porém sua taxa de decapagem é lenta. Ao ser combinado ao ácido sulfúrico, a taxa de remoção aumenta significativamente, porém é necessário o controle do pH para evitar um ataque ao substrato.

#### **3.4.1 Corrosão em metal duro**

Carbetos cimentados ou metais duros são materiais heterogêneos, que, basicamente, sofrem corrosão galvânica (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003). Meios agressivos como  $H_2SO_4$  e HCl atacam preferencialmente o ligante, enquanto o carbeto de tungstênio, permanece inalterado. Após a lixiviação do ligante, o carbeto de tungstênio não possui mais uma forma compacta. Deixando os carbetos de tungstênio soltos na superfície. Esta camada de carbeto de tungstênio não tem resistência à tração e resistência ao desgaste (Fig. 3.5) (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003).

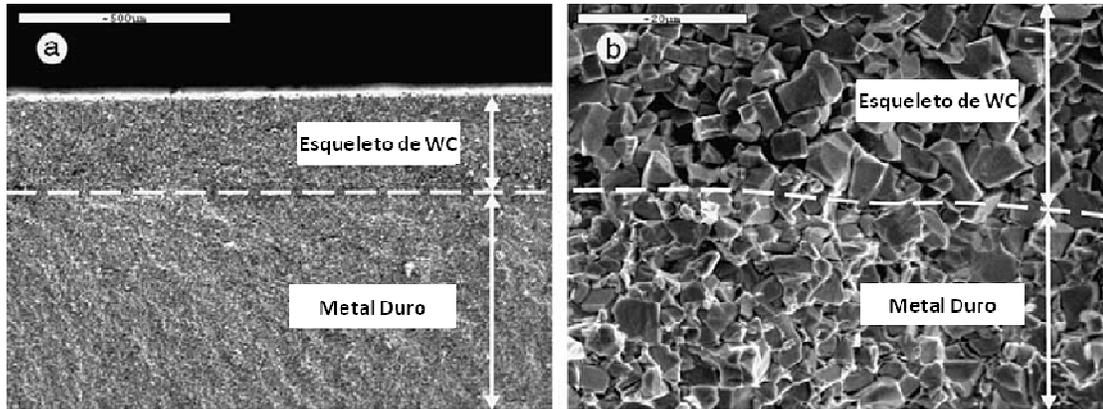


Figura 3.5 – Imagens de MEV do WC-Co 9% máx após corrosão em 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: a) Seção transversal da superfície, b) Interface entre o esqueleto de WC e o metal duro (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003).

Estudos de ensaios de risco em meios corrosivos na superfície do metal duro à base de WC-Co mostram que o meio ácido deixa a superfície extremamente frágil ao separar o ligante (cobalto) (GEE, 2010).

Em temperatura ambiente, carbetos cimentados apresentam uma excelente resistência em soluções aquosas básicas e neutras. Soluções de ácidos fortes, tal como, ácido clorídrico e ácido sulfúrico podem causar grave corrosão e degradação do material (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003). A fratura por desgaste, bem como, o desprendimento dos grãos de WC e o desgaste do cobalto por abrasão, é eventualmente auxiliado pela corrosão (BESTE et al., 2001).

A taxa de corrosão do cobalto no metal duro quando exposto a ácidos como HNO<sub>3</sub>, não sofre alteração com o aumento da temperatura durante a exposição, porém a taxa aumenta com o aumento da concentração da solução (GÜRMEEN e FRIEDRICH, 2004).

A resistência à corrosão do metal duro depende fortemente da composição da liga, no entanto com a redução do percentual de cobalto e adição de carbetos refratários metálicos na composição do metal duro, a resistência à corrosão pode ser melhorada (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003 e MORI et al., 2001).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o presente estudo foi adotada uma metodologia para simular o processo de reafiação de ferramentas de usinagem na indústria. Para isto foram utilizadas amostras com diâmetro de 10 x 4 mm de WC-Co classe K30 utilizado comercialmente com composição do substrato aproximada de WC-Co 9%. Esta classe foi escolhida por ser muito utilizada na operação de fresamento de ferros fundidos cinzento e nodular onde o revestimento de TiAlN é normalmente aplicado. O metal duro (WC-Co) utilizado neste trabalho foi cedido pela PLATIT do Brasil, em São José dos Pinhais - PR.

As amostras inicialmente em barras foram cortadas em discos com disco diamantado com refrigeração constante, para evitar possíveis modificações na composição superficial. Em seguida as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1 e ¼ µm.

Após polimento das amostras, estas foram revestidas com nitreto de titânio e alumínio (TiAlN) depositados através da técnica de PVD, seguindo processo de limpeza e revestimento utilizados industrialmente. Os processos de produção dos revestimentos foram realizados na PLATIT do Brasil. Primeiramente as amostras passaram por processo de limpeza com solvente alcalino com pH controlado em aproximadamente 12 e sequencialmente limpadas com água destilada e secadas em secador a 90°. Na sequência as amostras foram revestidas, em temperatura aproximada de 400°C com tempo de deposição de aproximadamente 90 minutos.

Em seguida foram divididas em 3 grupos, como mostra a Figura 4.1. As amostras do grupo P tiveram o revestimento depositado sobre o substrato polido. As amostras do grupo M, foram microjateadas seguindo processo industrial com 3 bars de pressão com óxido de alumínio #400, e revestidas novamente, simulando assim as redeposições (subgrupos M1C, M2C, M3C e M4C). As amostras do grupo D foram decapadas por processo industrial e em seguida revestidas novamente.

Foram realizadas 5 simulações de reafiação e redeposição, com o objetivo de avaliar a influência do aumento do número de camadas depositadas na adesão do novo revestimento.

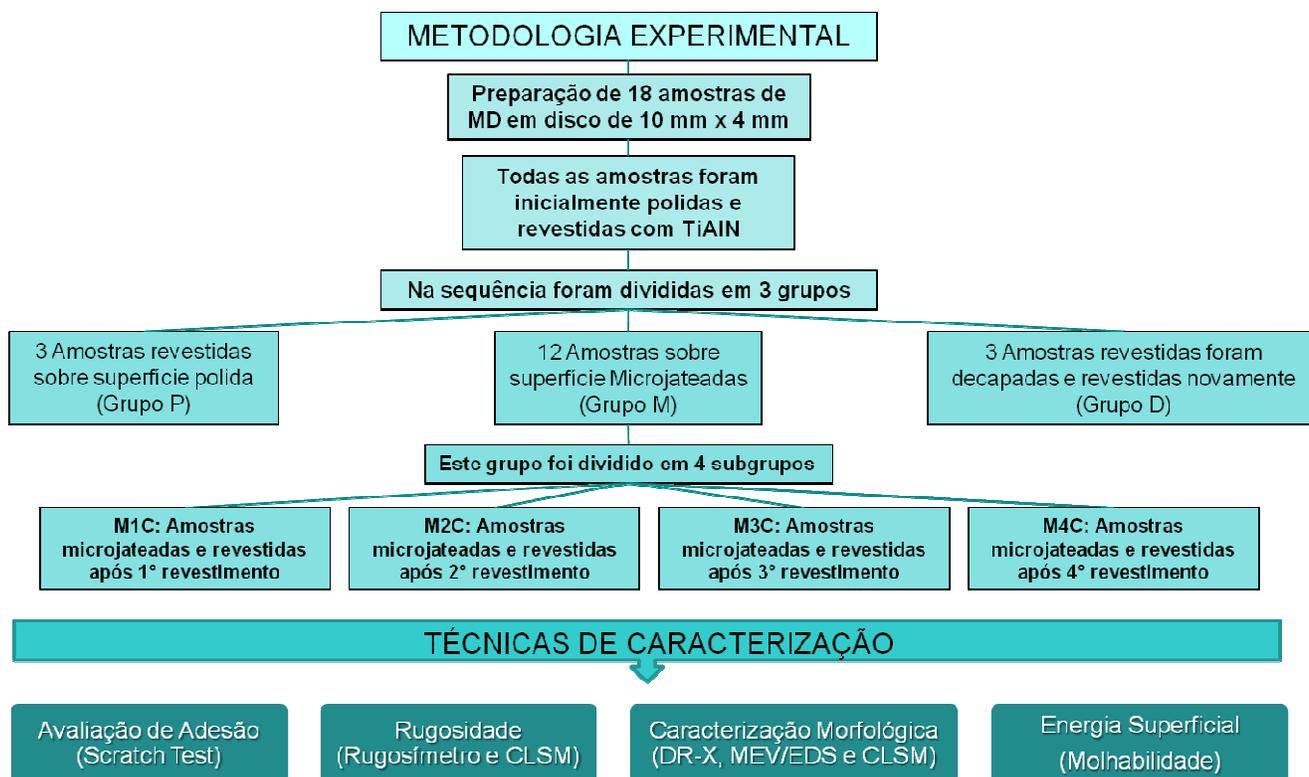


Figura 4.1 – Diagrama da metodologia experimental.

A Figura 4.2 apresenta a sequência da preparação das condições descritas na metodologia experimental da Figura 4.1.

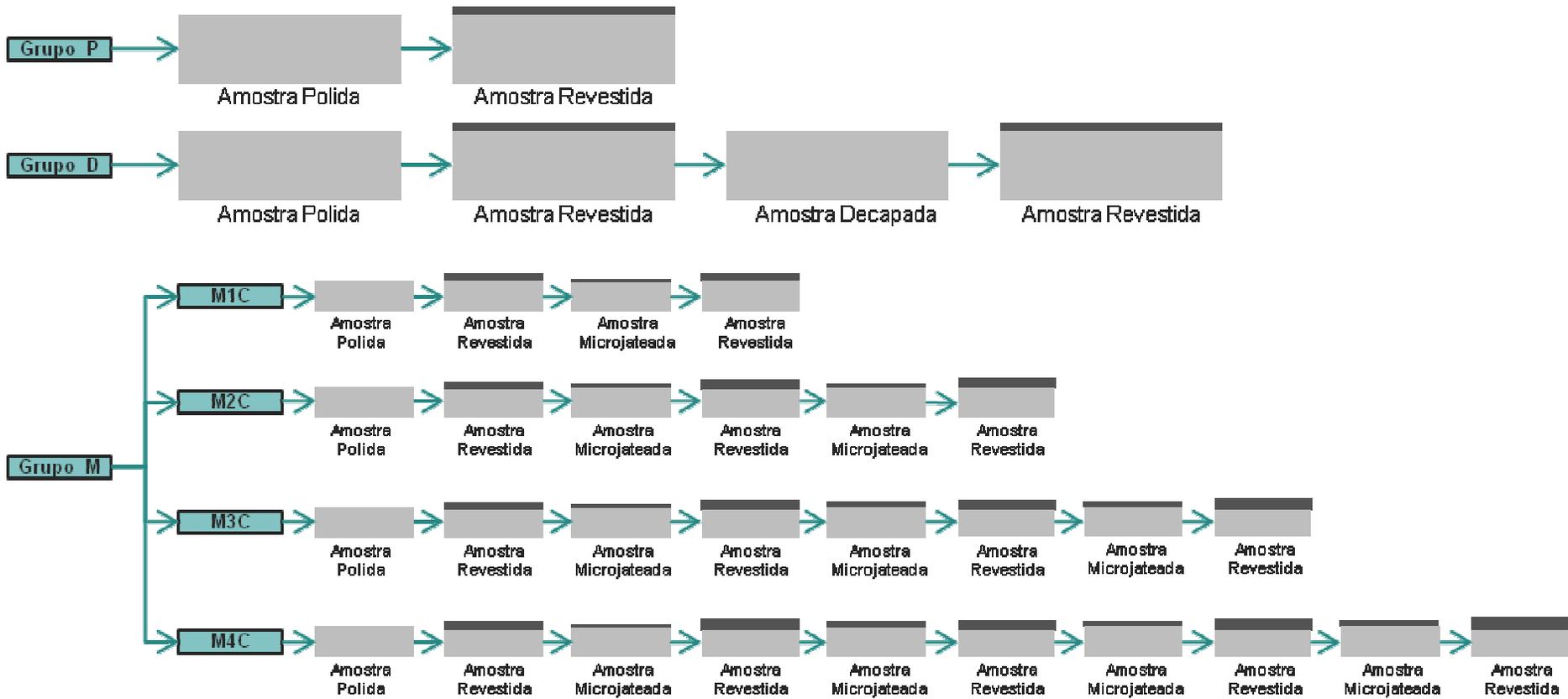


Figura 4.2 – Representação gráfica da preparação das amostras

## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico são apresentadas as técnicas de caracterização da morfologia e das propriedades mecânicas utilizadas neste trabalho. Estas técnicas estão descritas no Apêndice A.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, utilizando o equipamento TESCAN VEGA 3. As amostras necessitaram ser metalizadas com filme ouro antes das análises de MEV/EDS.

A identificação das fases cristalinas presentes foi determinada por difração de raios-X com ângulo rasante (SHIMADZU, DR-X-7000) fino com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV e 20 mA.

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Ótica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. A velocidade de varredura do difratômetro foi de 1,0 °/min e a faixa de varredura entre 20° e 80°.

As medições de rugosidades foram realizadas nas amostras polidas e antes de cada deposição de revestimento. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Metrologia e Instrumentação da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, utilizando um rugosímetro TAYLOR-HOBSON SERIES 2. Foi utilizado comprimento de amostragem (*cut-off*) de 0,25 mm com comprimento total de medição de 1,25 mm conforme norma ISO 4288-1996.

As medições de rugosidade e análise da topografia por microscopia confocal a laser foram realizadas no Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais (LaMaTS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, utilizando o equipamento Modelo Laser Confocal LEXT OLS4000 (Olympus). Foram utilizados CUT-OFF de 0,08 mm para a amostra polida, 0,25 mm para a amostra decapada e 0,8 mm para a amostra microjateada de acordo com as condições das superfícies de cada amostra e a resolução do equipamento.

As espessuras dos revestimentos foram medidas através do ensaio de Caloteste, com velocidade de 200 rev/min, esfera com  $\varnothing$  de 20 mm e suspensão de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Os tempos variaram de acordo com a quantidade de camadas

depositadas. Os ensaios foram realizados na empresa PLATIT do Brasil (São José dos Pinhais, PR), utilizando o equipamento CALOTESTER KALOMAX.

A avaliação da adesão nas diferentes amostras foi realizada por ensaios de resistência ao risco utilizando carga crescente variando entre 1 e 200 N com taxa de carregamento de 400 N/min, com ponta de diamante tipo Rockwell de raio de 200 µm conforme norma ASTM C1624-05.

Os ensaios de resistência ao risco foram realizados no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais (LACEM) da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, utilizando o equipamento REVETEST (CSM).

A energia superficial foi determinada através da medida do ângulo de contato utilizando-se um goniômetro (DSA10, KRUSS). Os ensaios de molhabilidade foram realizados utilizando os fluídos: etileno glicol, 50% etileno glicol, água destilada e glicerina. Foram realizadas 5 medições em cada amostra. Cada gota teve o ângulo de contato medido 15 vezes em medições simultâneas com intervalo de 0,7 segundos após o contato com a superfície.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos revestimentos, bem como a avaliação da adesão das diferentes condições aplicadas.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO DE TIALN

#### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.1 mostra a topografia da superfície polida e decapada antes da aplicação do revestimento. Observa-se que houve uma modificação na superfície da amostra decapada (Fig. 5.1b) quando comparada com a amostra polida (Fig. 5.1a), sugerindo que o processo de decapagem afetou a morfologia da superfície.

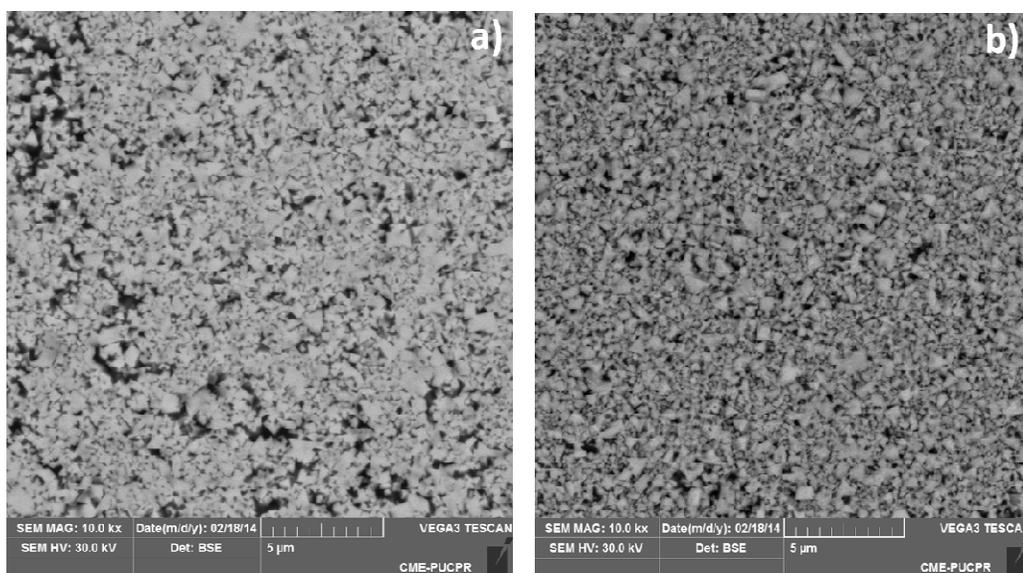


Figura 5.1 – MEV das superfícies antes da aplicação do revestimento a) amostra polida; b) amostra decapada. Ampliação de 10.000 vezes.

Para verificação da composição química da superfície das amostras decapada e polida, antes da deposição do revestimento, foi utilizada a técnica de EDS, conforme mostrado os espectros da Figura 5.2.

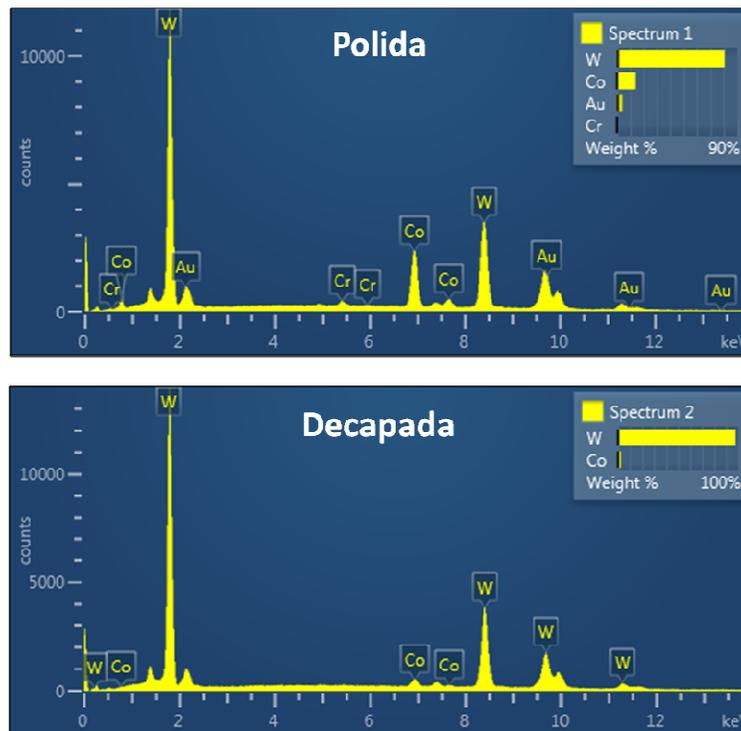


Figura 5.2 – Espectros de EDS das superfícies polida e decapada antes da aplicação do revestimento.

Os resultados de EDS apresentados pela Figura 5.2 mostram que ambas as superfícies possuem cobalto e WC na composição, porém, na amostra decapada o percentual de cobalto na superfície da amostra é inferior ao percentual da amostra polida, a qual apresentou um percentual próximo de 10% de cobalto, confirmando o percentual especificado (aproximadamente 9%).

Para verificar a influência da decapagem na superfície, a amostra polida e a decapada ambas com revestimento, foram cortadas ao meio, com um disco diamantado, para análise das seções transversais por MEV e EDS, conforme mostram as Figuras 5.3 e 5.4.

A Figura 5.3 mostra o perfil da seção transversal da amostra polida e da decapada, juntamente com a análise linear dos elementos químicos realizada por EDS.

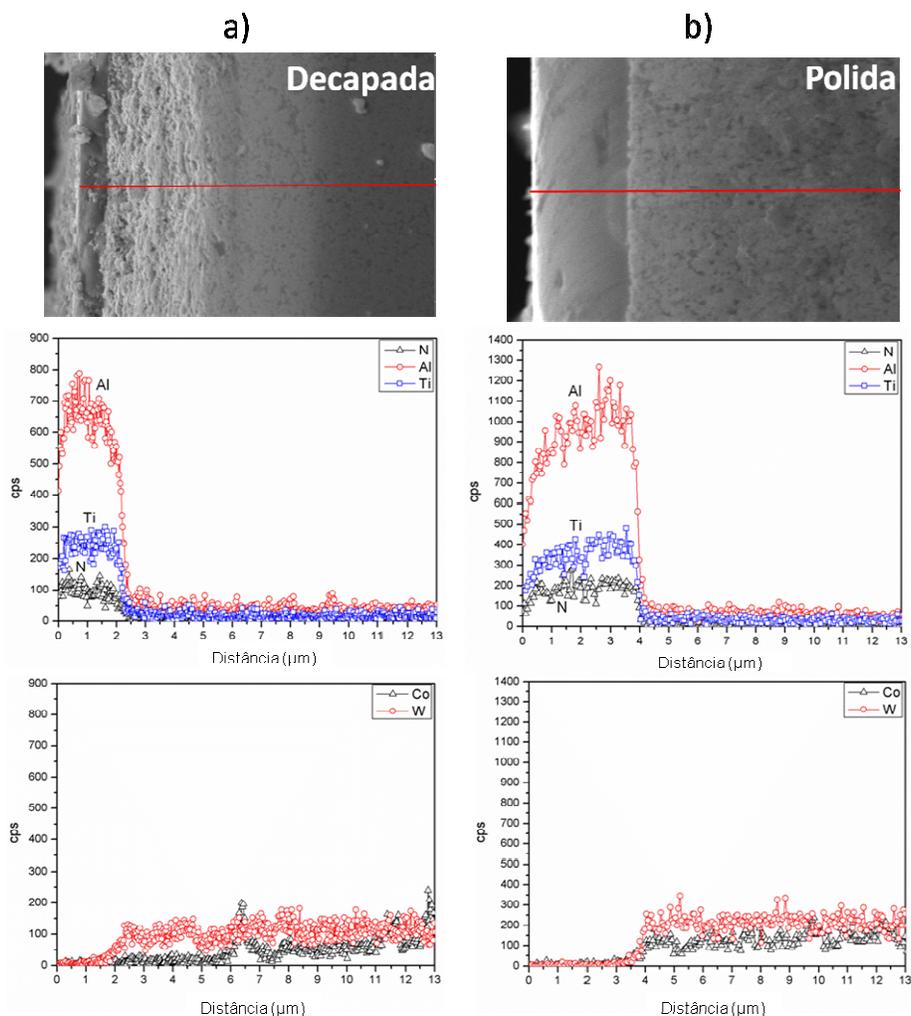


Figura 5.3 – Perfil da composição química por EDS na seção transversal das amostras: a) decapada; b) polida. Ampliação de 5.000 vezes.

Ambos os espectros ao longo do revestimento apresentaram os elementos de Ti, Al e N, como já se era esperado. Com relação ao substrato, a amostra polida apresentou homogeneidade da composição química de WC e cobalto ao longo de toda a seção analisada. Com relação à amostra decapada, a mesma apresentou uma redução do percentual de cobalto até aproximadamente 4 μm abaixo do revestimento, após esta profundidade, voltou a apresentar um percentual constante de cobalto. O percentual de WC não sofreu alteração ao longo de toda a seção analisada da amostra decapada.

Foi realizado o mapeamento químico em ambas as amostras, polida e decapada, conforme mostrado na Figura 5.4.

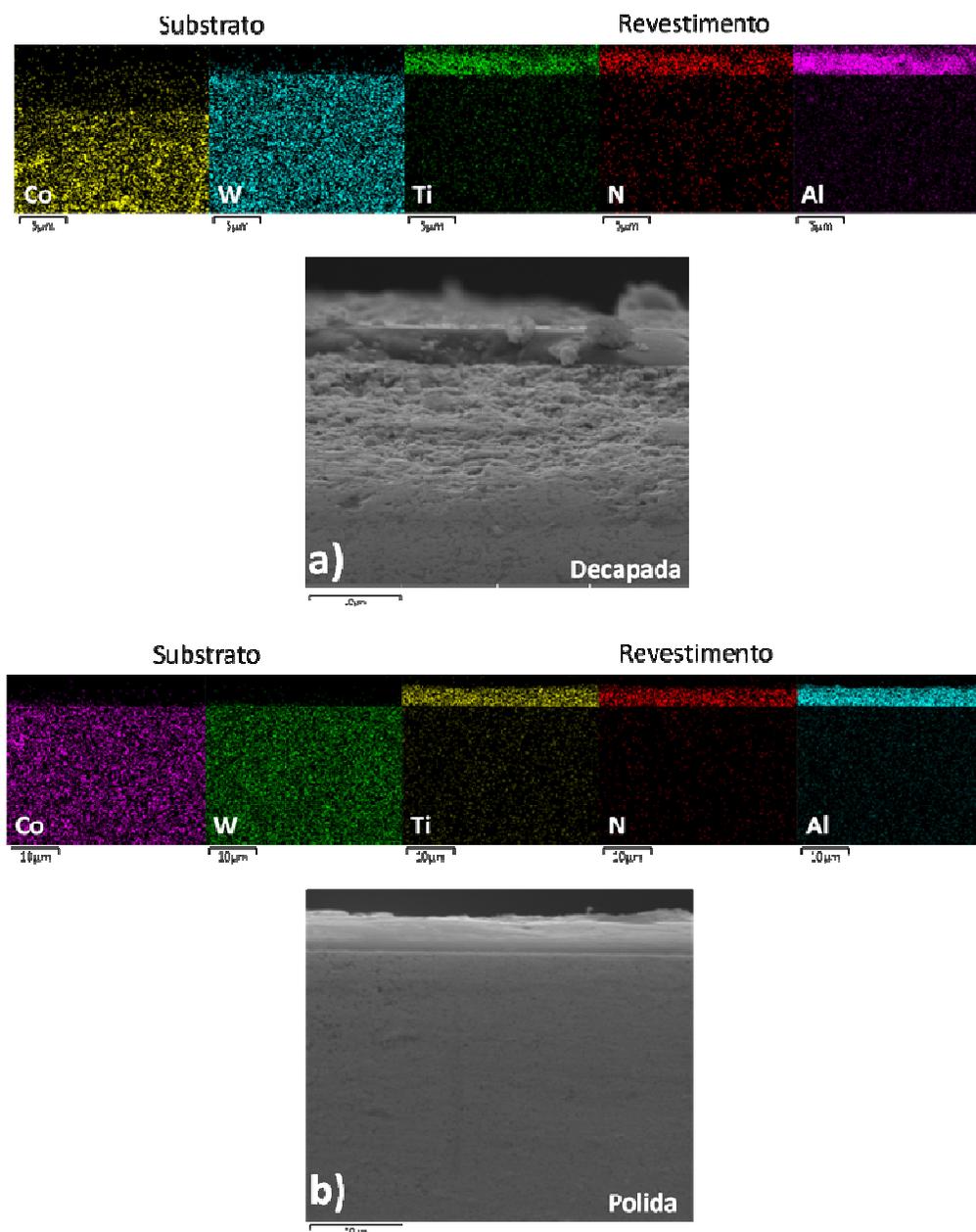


Figura 5.4 – Mapeamento da composição química por EDS da seção transversal nas amostras: a) decapada; b) polida.

O mapeamento da Figura 5.4 confirma que a decapagem ocasionou uma redução no percentual de cobalto até uma profundidade de 3-4 µm da superfície, e que os demais elementos do revestimento e do substrato permaneceram inalterados em ambas as amostras, conforme também apresentado na Figura 5.4.

A descompactação do WC, mostrada na Figura 5.1, sugere que houve redução no percentual de cobalto na superfície, proveniente do processo de

decapagem química. Sendo que está redução foi confirmada através das análises de EDS (Figura 5.2, 5.3 e 5.4), onde a amostra decapada apresenta uma redução no percentual de cobalto, ao ser comparada com a amostra polida. Este resultado está relacionado com o processo corrosivo da decapagem, e, segundo CUNHA et al. (1999), este processo pode ocasionar o desprendimento de partículas do substrato juntamente com o revestimento.

### 5.1.2 Espessura de camada

A Figura 5.5 apresenta as calotas feitas através de Caloteste, para a determinação das espessuras de camadas das diferentes condições.

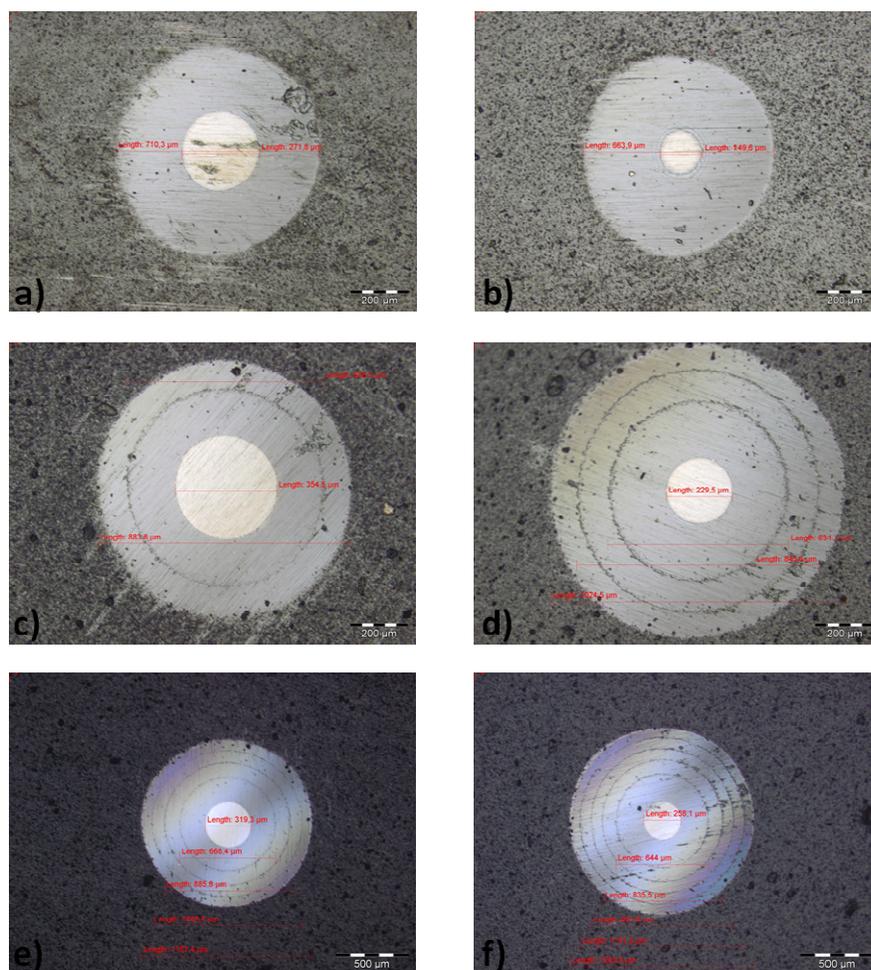


Figura 5.5 – Calotas obtidas após ensaio de Caloteste: a) amostra grupo D 100X b) amostra grupo P 100X c) M1C 100X d) M2C 100X e) M3C 50X f) M4C 50X.

Após a realização do ensaio de Caloteste, foi possível observar a interface entre as camadas, e com isto, se obteve os diâmetros das calotas para cada camada depositada. Com estas distâncias e o raio da esfera foi possível obter as espessuras de camada de todas as condições utilizando a Equação A.1 (descrita no apêndice A.3), conforme mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Espessura de camada de TiAlN

<b>N° de Camadas</b>	<b>Diâmetro maior (µm)</b>	<b>Diâmetro menor (µm)</b>	<b>Espessura (µm)</b>
1 (decapada)	710,3	271,8	5,38
1 (polida)	663,9	149,6	5,23
2 (Amostra M1C)	883,8	354,5	8,19
3 (Amostra M2C)	1024,5	229,5	12,46
4 (Amostra M3C)	1187,4	319,3	16,35
5 (Amostra M4C)	1283,8	258,1	19,77

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram que a espessura de camada variou na faixa de 3 a 5 micrometros. Também é possível perceber que as amostras com mais de uma camada, tem sua espessura total do revestimento aumentada com o aumento das camadas, por exemplo, a amostra com cinco camadas possui uma espessura de 19,77 micrometros.

Ao analisar os resultados da Figura 5.5 e Tabela 5.1, verifica-se que as amostras com revestimento redepositado sobre a superfície microjateada apresentam aumento da espessura da camada total, bem como interface entre as camadas, mostrando que o processo de microjateamento retira apenas parcialmente, o revestimento antes da aplicação do novo revestimento.

Entretanto, ao comparar a amostra decapada com a amostra com apenas uma camada, observa-se que não houve uma diferença significativa na espessura, considerando uma variação de até 2 micrometros na deposição. Também é possível verificar que não existe uma segunda interface na amostra decapada o que sugere que o revestimento foi totalmente removido.

### 5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de DRX das superfícies dos revestimentos. Observa-se um grande número de picos de TiAlN nos revestimentos, revelando sua natureza cristalina, bem como, picos de TiN e Si.

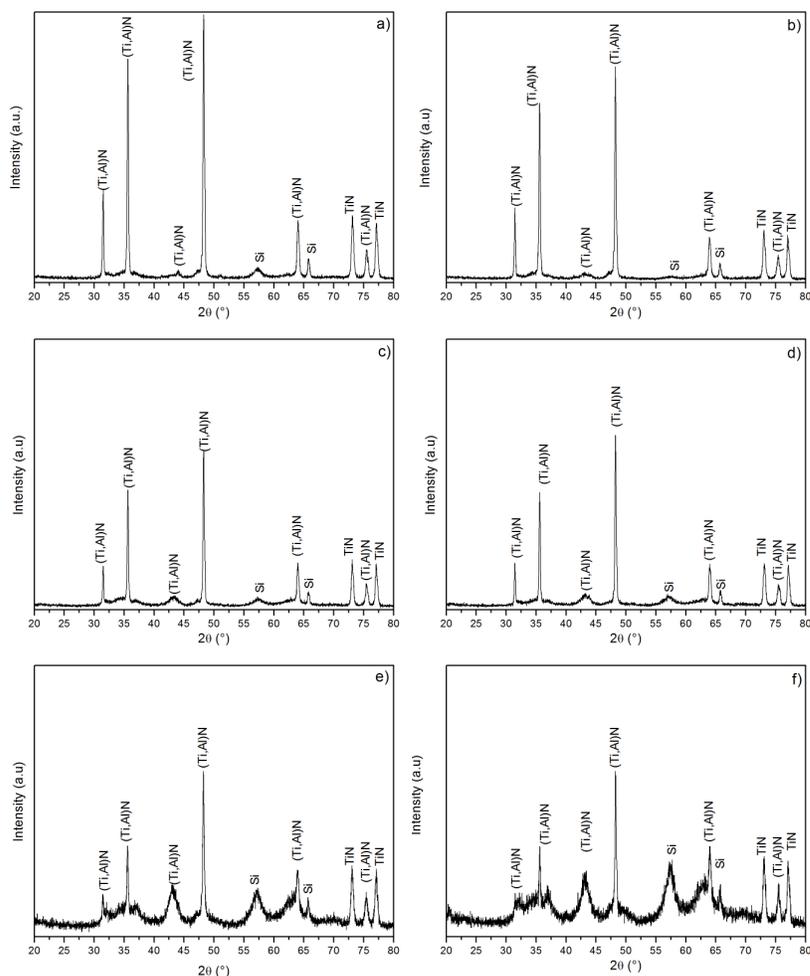


Figura 5.6 – Difratogramas de DRX das amostras: a) amostra grupo D, b) amostra grupo P, c) amostra do grupo M1C, d) amostra do grupo M2C, e) amostra do grupo M3C, f) amostra do grupo M4C.

A Figura 5.6 mostra que não houve variação das estruturas cristalinas com o aumento das camadas.

### 5.1.4 Rugosidade

Para uma análise das condições das superfícies do substrato antes da realização dos revestimentos, foram realizadas medições de rugosidade destas superfícies, as quais são apresentadas no gráfico da Figura 5.7.

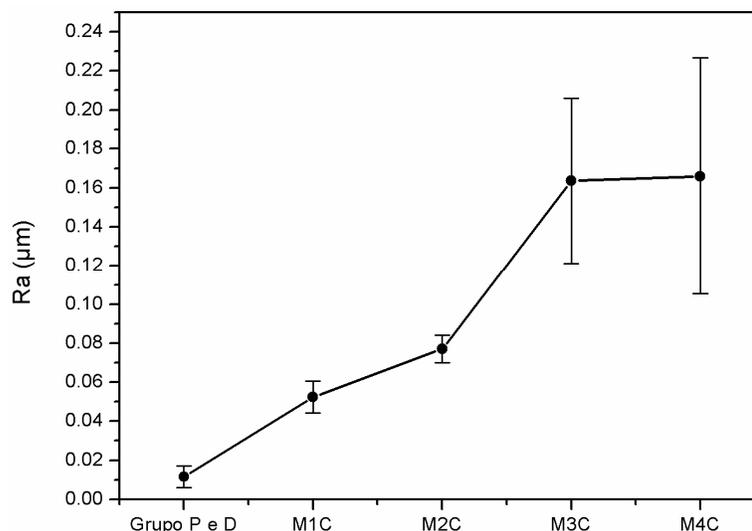


Figura 5.7 – Variação da rugosidade pelo número de camadas depositadas antes do revestimento.

Através da Figura 5.7, é possível verificar que a rugosidade aumentou com o aumento do número de camadas depositadas antes do próximo revestimento. Isto mostra que o processo de microjateamento aplicado, sobre as amostras já revestidas, não ocasionou uma homogeneização da rugosidade em todas as superfícies após ser aplicado nas amostras com uma até quatro camadas. Porém, as rugosidades entre as amostras com 3 e 4 camadas são similares, o que sugere um comportamento constante na rugosidade a partir destas quantidades de camadas.

Nos resultados entre a amostra polida e a decapada, não foram identificadas diferenças com relação à rugosidade utilizando rugosímetro de contato.

### 5.1.5 Microscopia Confocal a Laser

Para as amostras decapadas e polidas, as quais, não foi possível avaliar a diferença na rugosidade utilizando a medição pelo rugosímetro de contato devido à

baixa resolução do equipamento. Portanto, para a amostra microjateada com apenas uma reafiação, foi utilizada a técnica de confocal a laser, para avaliar a rugosidade e a topografia destas superfícies antes da aplicação do revestimento.

A Figura 5.8 mostra a topografia em 2D (esquerda) e 3D (direita) das superfícies analisadas e a sua respectiva rugosidade.

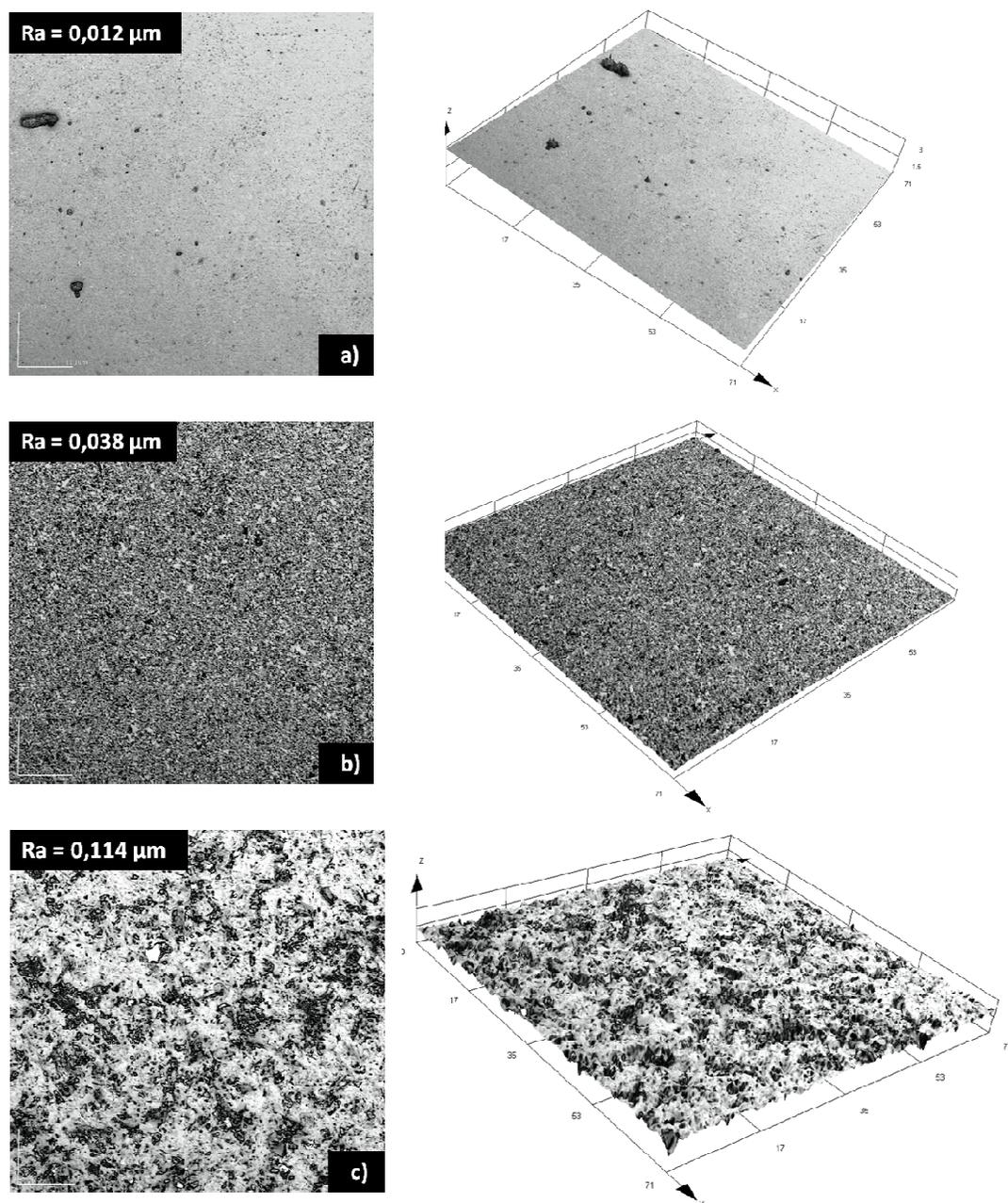


Figura 5.8 – Análise topográfica 2D e 3D com as respectivas rugosidades. a) Polida 3.800X, b) Decapada 3.800X e c) 1 camada microjateada 3.800X.

Os resultados da Figura 5.8 mostram que a amostra decapada teve um pequeno aumento na rugosidade ( $R_a = 0,038 \mu\text{m}$ ) quando comparada com a amostra polida ( $R_a = 0,012 \mu\text{m}$ ), diferença esta, que não foi observada pela medição do rugosímetro de contato. A amostra com uma camada microjateada apresentou uma rugosidade superior às demais ( $R_a = 0,114 \mu\text{m}$ ) como já apresentado nas medições pelo rugosímetro de contato.

Ao comparar as imagens a e b da Figura 5.8, observa-se que a superfície da amostra decapada está visivelmente alterada pelo processo químico ao ser comparada com a superfície polida (referência), tanto em 2D como em 3D. Esta alteração na topografia confirma as análises de MEV e EDS, as quais mostraram que o processo de decapagem reduziu o percentual de cobalto da superfície sugerindo que houve corrosão parcial de cobalto durante o processo de remoção do revestimento.

## 5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 5.2.1 Teste de resistência ao risco

Após ensaios de teste de resistência ao risco foi possível obter a carga crítica necessária para uma falha adesiva ( $L_{c2}$ ) nos revestimentos em todas as condições aplicadas. Também foi identificado nas amostras com apenas uma camada a cargas críticas para falha coesiva ( $L_{c1}$ ), conforme mostra a Tabela 5.2. Não foi possível identificar com precisão os valores de  $L_{c1}$  nas amostras com mais de uma camada devido a morfologia rugosa da superfície, o que impossibilitou a identificação das trincas iniciais do revestimento.

Tabela 5.2 - Cargas críticas obtidas por Teste de resistência ao risco.

N° de Camadas	Carga Crítica	Risco 1	Risco 2	Risco 3	Média	Desvio Padrão
1 (decapada)	Lc1	97,34	98,47	94,4	96,74	2,10
	Lc2	118,05	161,82	116,05	131,97	25,87
1 (polida)	Lc1	72,06	71,38	77,22	73,55	3,19
	Lc2	99,79	92,56	102,71	98,35	5,23
2	Lc2	46,65	34,45	36,19	39,10	6,60
3	Lc2	38,48	34,58	40,07	37,71	2,82
4	Lc2	44,32	32,45	34,03	36,93	6,45
5	Lc2	36,87	42,26	37,12	38,75	3,04

A Tabela 5.2 mostra uma redução significativa na carga crítica  $L_{c2}$  para amostras com mais de uma camada. Também se pode observar que houve uma diferença significativa entre a amostra com decapagem e a amostra apenas polida, sendo que a primeira, apresentou valores mais elevados para ambas as cargas críticas.

O gráfico da Figura 5.9, indica a variação da carga crítica  $L_{c2}$  com o aumento das camadas, sendo que, após a segunda camada depositada, a carga crítica para falha adesiva apresentou pequena variação.

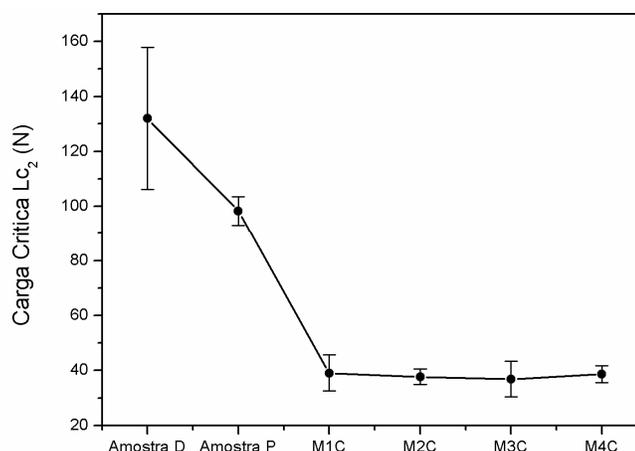


Figura 5.9 – Curva da variação da carga crítica  $L_{c2}$  com o aumento de camadas depositadas.

A Figura 5.10, apresenta os riscos obtidos por teste de resistência ao risco nos revestimentos depositados sobre a superfície polida, decapada e microjateada com diferentes camadas. Verificou-se que o comportamento das fraturas ocasionadas pelo aumento da força ao longo do comprimento sofreu alteração com o aumento das camadas. Sendo que os revestimentos depositados sobre as superfícies microjateadas apresentaram os maiores danos no revestimento ao iniciar a falha adesiva ( $L_{c2}$ ).

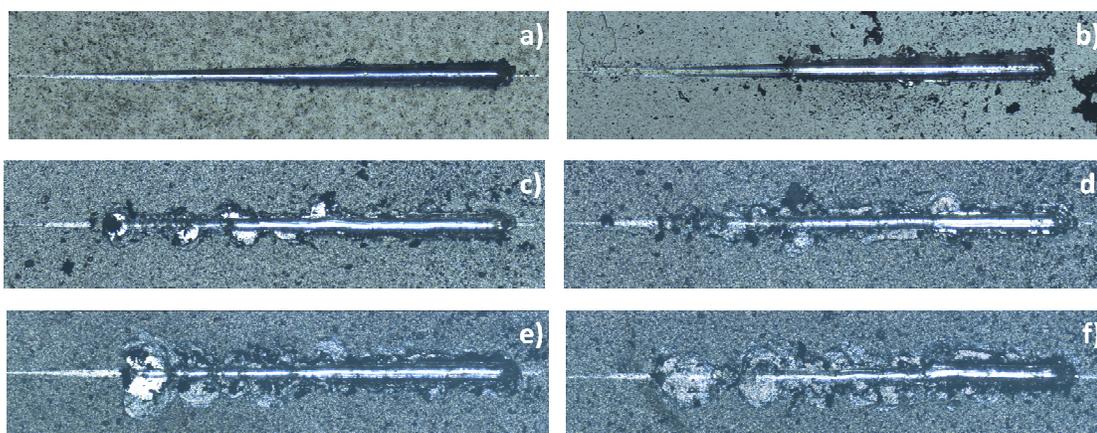


Figura 5.10 – Riscos obtidos após ensaio de Teste de resistência ao risco: a) amostra decapada com 1 camada 50X b) 1 camada 50X c) 2 camadas 50X d) 3 camadas 50X e) 4 camadas 50X f) 5 camadas 50X.

Ao analisar a Figura 5.10, nota-se uma diferença no comportamento do deslocamento do revestimento com o aumento do número das camadas depositadas. Nela percebe-se que nas amostras com mais de uma camada, o deslocamento na  $L_{c2}$  ocasiona uma falha catastrófica do revestimento.

Esta falha adesiva com pequenas cargas aplicadas nas amostras com mais de uma camada, pode estar relacionada com as altas tensões superficiais, devido à deposição do novo revestimento sobre os revestimentos antigos, o que favoreceu a falha do revestimento. Segundo López (2012), estas micro-tensões podem ser explicadas, devido à deposição de filmes finos poderem apresentar tensões residuais mais elevadas no revestimento do que no substrato. Como a deposição dos novos revestimentos foram realizadas sobre os revestimentos anteriores

(microjateados), estas tensões residuais (micro-tensões) podem ter sido amplificadas nestas amostras.

Através do ensaio de risco, é possível analisar visualmente onde as trincas se iniciam, bem como o início do deslocamento do revestimento. As curvas de coeficiente de atrito e emissão acústica ajudaram na identificação exata destes pontos, a fim de obter maior precisão na determinação das cargas críticas, conforme mostra a Figuras 5.11.

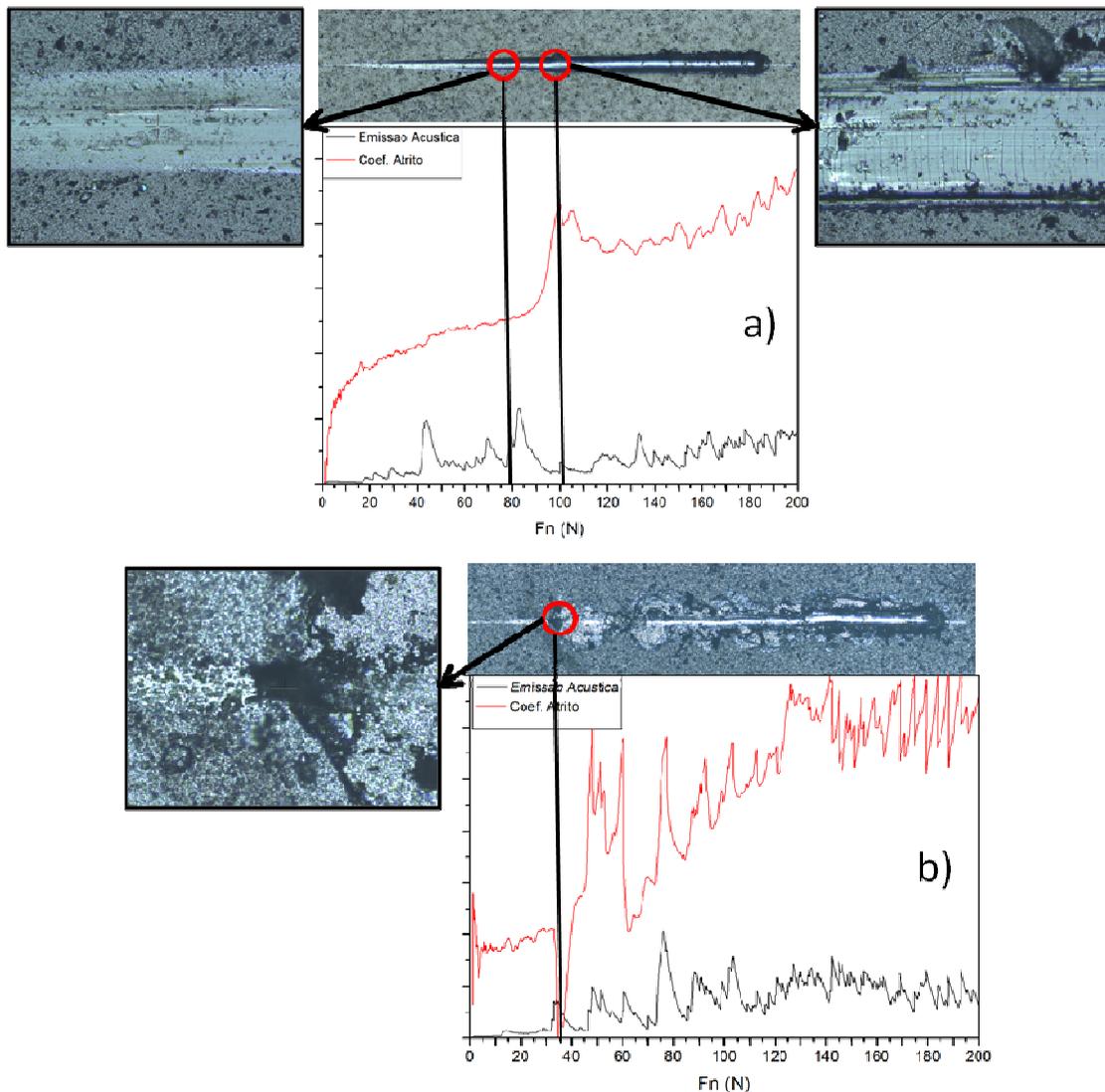


Figura 5.11 – Curvas de emissão acústica e coeficiente de atrito obtidas após ensaio de Teste de resistência ao risco: a) Amostra P e b) M4C.

Ao analisar a Figura 5.11, observa-se que a amostra com apenas uma camada teve picos do coeficiente de atrito menos evidentes quando comparados com a amostra com cinco camadas. Isto pode ser explicado devido ao fato de após iniciar o deslocamento da amostra com uma camada, a superfície do substrato é basicamente homogênea de metal duro com algumas partículas de revestimentos que se desprenderam, já no caso da amostra com cinco camadas, ao iniciar o deslocamento, a superfície subsequente possui também um revestimento e a quantidade de partículas soltas ao longo do risco se torna maior, aumentando o coeficiente de atrito.

Os resultados obtidos pelo ensaio de risco mostraram que a força necessária para a falha adesiva na amostra decapada foi superior à amostra polida e microjateada. Este resultado inicialmente não se era esperado, devido à decapagem ter ocasionado uma redução no teor de cobalto (lixiviação) na superfície do substrato. E, segundo a literatura, teria por consequência uma perda de resistência mecânica do compósito na superfície, sendo que uma ação mecânica sobre esta superfície ocasionaria o desprendimento das partículas de WC (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003 e GEE, 2010).

Para um melhor entendimento da relação entre os resultados obtidos pela caracterização morfológica e os resultados obtidos pelo ensaio de risco, foram realizados ensaios de molhabilidade a fim de obter a energia superficial das superfícies microjateada, decapada e polida antes da aplicação do revestimento.

### **5.2.2 Ensaio de molhabilidade – Energia de superfície**

Com os ângulos de contatos obtidos pelo ensaio de molhabilidade utilizando os líquidos descritos no Apêndice A.5 e a aplicação das equações A.2, A.3 e A.4 foi possível obter os gráficos e a equação da reta para todas as superfícies antes da aplicação dos revestimentos, conforme mostra a Figura 5.12.

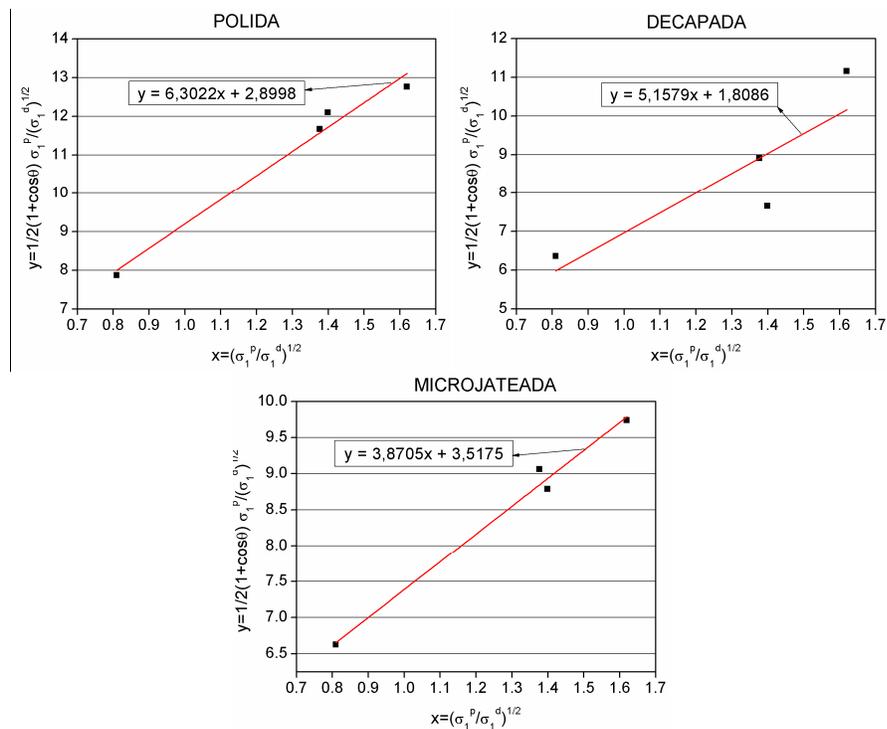


Figura 5.12 – Gráficos obtidos pela aplicação do método de Owens e Wendt (LUGSCHEIDER et al., 2001) nas superfícies antes da aplicação do revestimento.

Com as equações das retas apresentadas na Figura 5.12, foi possível encontrar a energia superficial polar e dispersiva em cada superfície, conforme mostra a Figura 5.13.

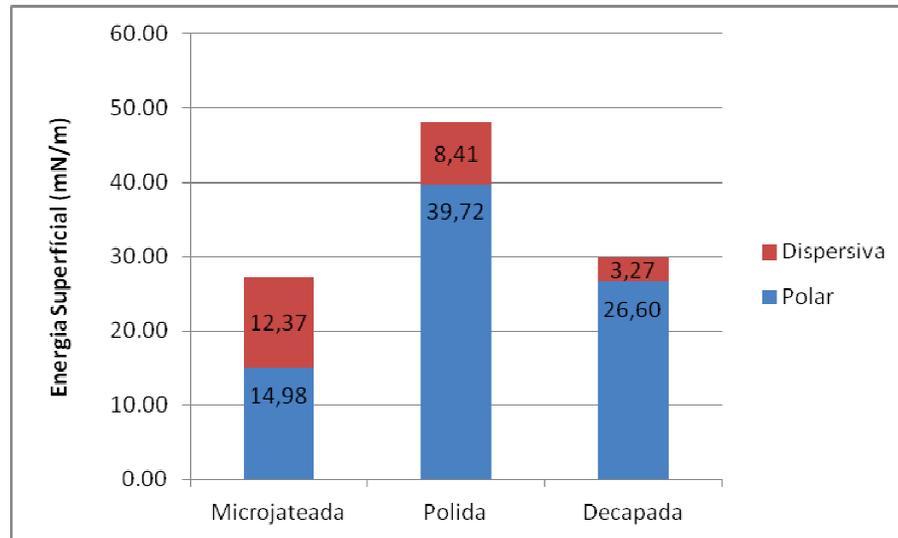


Figura 5.13 – Energia superficial nas superfícies antes do revestimento obtidas pelo ensaio de molhabilidade e método de Owens e Wendt.

Ao analisar a Figura 5.13 observa-se que a energia superficial total da superfície decapada é de 29.87 mN/m sendo que 89% desta energia representa a proporção polar, a amostra microjateada apresentou 27.38 mN/m de energia superficial total com 55% de proporção polar e a amostra polida apresentou 48.13 mN/m de energia superficial total sendo 83% de proporção polar.

Também, ao analisar a Figura 5.13 juntamente com as rugosidades apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, observa-se que a energia superficial aumentou com a redução da rugosidade, conforme apresentado na Figura 5.14. Isto pode ser explicado, segundo Mattox (1998), pois a rugosidade afeta o ângulo de contato e particularmente os valores de avanço e recuo do ângulo de contato, bem como na histerese normalmente encontrada nas medições dos ângulos de contato sequenciais.

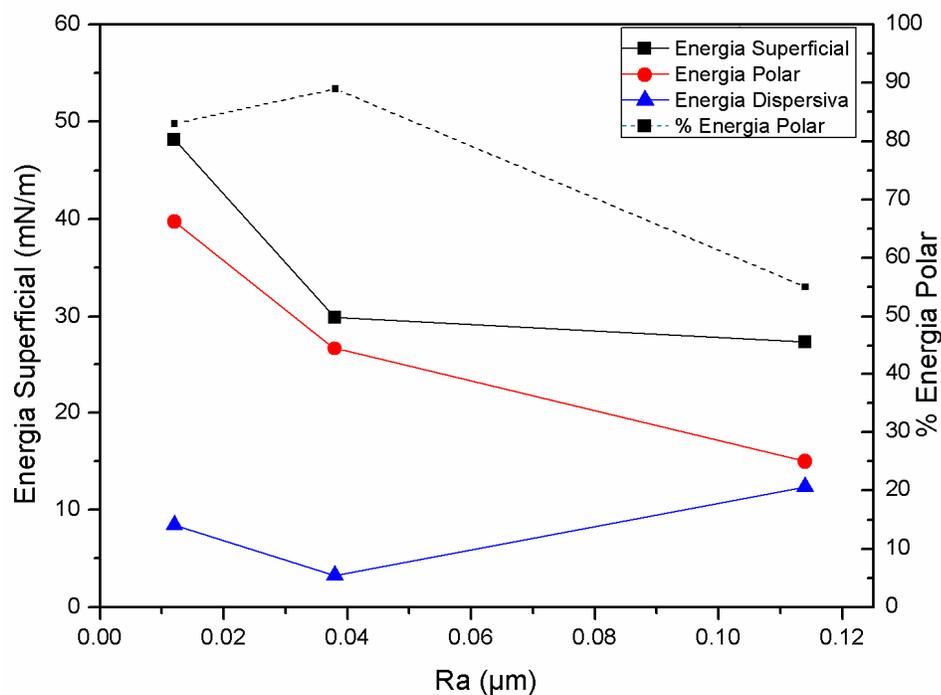


Figura 5.14 – Variação da energia superficial e suas componentes com a variação da rugosidade.

Entretanto, a proporção polar não apresentou um comportamento linear com a variação da rugosidade. Esta variação pode ser explicada pela variação de composição química da superfície ocasionada pela lixiviação de cobalto da superfície.

Segundo LUGSCHEIDER (2001), quanto maior a energia superficial total e maior a proporção polar na superfície, melhor a adesão entre a superfície e o revestimento depositado, isto aconteceu ao comparar a amostra polida com a microjateada, porém, ao comparar a superfície polida com a decapada, o resultado foi divergente. Pois, a força necessária para a falha adesiva do revestimento na superfície decapada foi superior ao mesmo revestimento depositado sobre a superfície polida, e a energia total encontrada na superfície decapada foi inferior à polida conforme mostrado nas Figuras 5.9 e 5.13.

Entretanto, as interações polares possuem alta energia de ligação quando comparadas com as interações dispersivas (LUGSCHEIDER, 2001). Ao analisar a Figura 5.13 e a Tabela 5.2, se pode observar que a energia superficial total da superfície decapada teve 29,87 mN/m contra 27,38 mN/m da amostra microjateada, sendo que a proporção polar da superfície decapada foi de 89% contra 55% da

microjateada, e os valores de carga críticas  $L_{c2}$  foram 131,97 N (amostra decapada) e 39,10N (amostra microjateada).

Realizando a mesma comparação, porém entre a amostra decapada com a polida, os valores de energia superficial total da superfície são 29,87 mN/m decapada para a amostra decapada e 48,13 mN/m para a amostra polida, sendo que a proporção polar da superfície decapada foi de 89% contra 83% da polida, e os valores de carga críticas  $L_{c2}$  foram 131,97 N (amostra decapada) e 98,35 N (amostra polida).

O aumento dos valores das cargas críticas da amostra decapada ao ser comparado com a amostra polida, apresentadas na Tabela 5.2, pode ser explicado devido à variação na composição química (Fig. 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) e na topografia da superfície (Fig. 5.8).

Segundo MATTOX (1998), a composição química e a rugosidade da superfície podem afetar a densidade de nucleação do revestimento na superfície, bem como a energia de ligação na interface entre o revestimento e o substrato, e assim influenciando na adesão.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos anteriormente, é possível concluir que:

- O processo de decapagem removeu totalmente o revestimento de TiAlN depositado sobre WC-Co;
- O processo de decapagem modificou a topografia da superfície através da corrosão parcial do cobalto aumentando a rugosidade e a proporção de energia polar da superfície;
- A superfície influenciada pelo processo de decapagem aumentou as cargas críticas necessárias para ocasionar as falhas coesiva e adesiva, quando comparada com as superfícies polida e microjateada;
- O processo de microjateamento removeu parcialmente o revestimento depositado por PVD;
- A adesão do novo revestimento de TiAlN depositado por PVD sobre a superfície com revestimento microjateada, teve sua carga crítica para falha adesiva significativamente reduzida;
- A rugosidade da superfície aumenta com o aumento do número de camadas depositadas;
- O aumento da proporção da energia polar na superfície do metal duro influenciou no aumento da carga crítica para falha adesiva no revestimento de TiAlN depositado por PVD.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na experiência adquirida neste trabalho são propostos caminhos para avaliação dos revestimentos depositados sobre os diferentes acabamentos superficiais de WC-Co:

- Avaliar e comparar o desempenho dos revestimentos aplicados sobre as diferentes condições de superfícies (decapada, polida e microjateada) em aplicações industriais de usinagem (furação ou fresamento);
- Avaliar a influência do processo de decapagem na adesão em outros revestimentos depositados por PVD em metais duros.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM: **Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing**<sup>1</sup>.

Designation: C1624 – 05, 2010.

AVELAR-BATISTA, J.C., SPAIN, E., HOUSDEN, J., FUENTES, G.G., RODRIGUEZ, R., MONTALÁ F., CARRERAS, L. J., TATE, T. J. Effect of coating thickness and deposition methods on the stripping rate of Cr–N coatings. **Surface & Coatings Technology**. v.200, p.1842 – 1848, 2005.

BESTE U, HARTZELL T, ENGQVIST H, AXÉN N. Surface damage on cemented carbide rock-drill bottoms. **Wear**. v.249, p.324–9, 2001.

BONACCHI D, RIZZI G, BARDI U, SCRIVANI A. Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum nitride from hard metal substrates. **Surface & Coatings Technology**. v.165, p.35–39., 2003;

BUNSHAH, R.F.; DESHPANDERY, C.V. Plasma –assisted deposition techniques for hard coatings. **Vacuum**. v.41, p.2190-2195, 1990.

CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC. 589 p. ISBN 85-216-1288-5, Rio de Janeiro, 2002.

CHEN Li, YONG Du, WANG S.Q., JIA Li. A comparative research on physical and mechanical properties of (Ti, Al)N and (Cr, Al)N PVD coatings with high Al content. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v. 25, p. 400–404, 2007.

CHEN L, DU Y, YIN F, LI J. Mechanical properties of (Ti, Al)N monolayer and TiN/(Ti, Al)N multilayer coatings. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v. 25, p. 72-76, 2007.

COUTINHO M. P. **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro**. Dissertação (Mestrado). IME, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

CSM, Instruments by CSM., 2012. Disponível em: [http://www.csm-instruments.com/en/Coating\\_thickness](http://www.csm-instruments.com/en/Coating_thickness)> Acesso em: 01 mai., 2012.

CUNHA L., ANDRITSCHKY M., REBOUTA L., PISCHOW K. Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. **Surface & Coatings Technology**. v.116–119, p. 1152–1160, 1999.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. Addison – Wesley Publishing Company, INC., p.555, 1978.

DERFLINGER V.H., SCHUTZE A., ANTE M. Mechanical and structural properties of various alloyed TiAlN-based hard coatings. **Surface & Coatings Technology**. v.200, p.4693–4700, 2006.

EDWARDS, E. R. **Estudo da Formação de Interface de Boreto para a Deposição de Diamante CVD sobre Carbonitreto de Tungstênio**. Tese (Dourado). INPE, São José dos Campos, 2008.

FELLERS, T.J. DAVIDSON, M.W. Disponível em: <http://www.olympusconfocal.com/theory/confocalintro.html>> Acesso em: 12 de jun., 2013.

GEE M.G. Model scratch corrosion studies for WC/Co hardmetals. **Wear**. v. 268, p.1170–1177, 2010.

GÜRMEEN S. e FRIEDRICH B. Recovery of Cobalt Powder and Tungsten Carbide from Cemented Carbide Scrap - Part I: Kinetics of Cobalt Acid Leaching. **Erzmetall**. 2004.

HOLLECK H. SCHIER V. Multilayer PVD coatings for wear protection. **Surface & Coatings Technology**. v. 76-77, p. 328-336, 1995.

IKEDA, T., SATOH, H. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method. **Thin Solid Films**. v.195, p.99, 1991.

ISO: **Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Rules and procedures for the assessment of surface texture**. Designation: ISO 4288:1996.

KAHN H. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química. **Polytechnic School of Sao Paulo University Technological Characterization Lab.**, Mining Engineering Dept., p.1-11, 2007.

LEISTE H.; DAMBACHER U.; ULRICH S.; HOLLECK H. Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials. **Surface & Coatings Technology**. v.116–119, p.313–320, 1999.

LÓPEZ, L.M., SALAS, O., MELO-MÁXIMO, L., OSEGUERA, J., LEPIENSKI, C.M., SOARES P., TORRES R.D., SOUZA, R.M. Structural and mechanical analysis for the optimization of PVD oxide coatings for protection against metal dusting. **Applied Surface Science**. v.258, p.7306– 7313, 2012.

LUGSCHEIDER E., BOBZIN K., MÖLLER M. The effect of PVD layer constitution on surface free energy. **Thin Solid Films**. v.355-356, p.367-373, 1999.

LUGSCHEIDER E., BOBZIN K. The influence on surface free energy of PVD-coatings. **Surface & Coatings Technology**. v.142–144, p.755–760, 2001.

MATTOX, DONALD M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. Westwood, N.J. **Noyes Publications**. ISBN 0815514220, 1998.

MORI G., ZITTER H., MITSCHKE S., LACKNER A. Influence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC and TaC on corrosion behaviour of cemented carbides at different pH-values. **Proc 15th Int Plansee Seminar**. v.2, p.222–36, 2001.

PALDEY S., DEEVI S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review. **Materials Science and Engineering**. v.A342, p.58–79, 2003.

PLATIT. Disponível em: <<http://platit.com/files/Article%20stripping%20v1.0.pdf>>  
Acesso em: 19 jul., 2014.

SANTOS JUNIOR, E. **Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

SENA, L. A. **Deposição por eletroforese de hidroxiapatita sobre chapas de titânio com diferentes acabamentos superficiais**. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

SHULTZ, J., CARRÉ, A., SIMON, H. Détermination de l'énergie de surface des polymères par mouillabilité. **Double Liaison Chimie des Peintures**. v.322, p.263., 1982.

SMITH, I. J., GILLIBRAND D., BROOKS J. S., MÜNZ W. D., HARVEY S., GOODWIN R., Dry cutting performance of HSS twist drills coated with improved TiAlN. **Surface & Coatings Technology**. v. 90, p. 164-171, 1997.

SUTTHIRUANGWONG S., MORI G., Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v.21, p.135–145, 2003.

TORRES, C.S.; SCAEFFER L.; Sinterização do compósito metal duro WC-Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4.3, p. 58-63, 2009.

TORRES, C.S.; **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni**. Tese (Defesa). UFRGS, Porto Alegre, 2009.

TÖNSHOFF H.K., KARPUSCHEWSKI B., MOHLFELD A., SEEGER H., Influence of subsurface properties on the adhesion strength of sputtered hard coatings. **Surface & Coatings Technology**. v. 116–119, p. 524–529, 1999.

UPADHYAYA, G.S.; Materials Science of Cemented Carbides – Na Overview, **Materials and Design**. v. 22, p. 483-489, 2001.

VIEIRA, R. M., **Caracterização das superfícies de implantes dentais comerciais em MEV/EDS**. Dissertação (Mestrado), Universidade Veiga de Almeida - Rio de Janeiro 2007.

WANG D. Y., LI Y. W, CHANG C. L., HO W. Y. Deposition of high quality (Ti,Al )N hard coatings by vacuum arc evaporation process. **Surface & Coatings Technology**. v.114, p.109–113, 1999.

WIELAND, M., SITTIG, C., BRUNETTE, D.M. et al., “Measurement and evaluation of the chemical composition and topography of titanium implant surfaces”, **In: Bone Engineering**. Toronto, Ed. J.E. Davis, 2000.

ZHOU M., MAKINO Y., NOSE M., NOGI K., Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. **Thin Solid Film**. v. 339, p. 203-208, 1999.

## **APÊNDICE A**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

## APÊNDICE A

### TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### A.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de Varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível (VIEIRA, 2007).

O equipamento de MEV consiste de uma fonte que gera elétrons que são colimados ao passar por lentes eletromagnéticas, sendo focalizados em uma região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente colocadas promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários, por exemplo, que são captados por um detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos (TRC), que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada. A sua grande vantagem é sua excelente profundidade de foco, que permite a obtenção de imagens de superfícies de fraturas ou superfícies irregulares com alta definição (SENA, 2001). Por outro lado, a técnica não permite uma análise quantitativa de topografia (WIELAND, et al., 2000).

O MEV pode formar imagens a partir de diversos mecanismos de contraste. Os mais utilizados são: contraste de número atômico (ou composicional) e o contraste topográfico (SANTOS JUNIOR, 2005).

O contraste topográfico é o mais utilizado no equipamento de MEV. Ele é próprio para superfícies que contem relevo, utilizando-se sinais produzidos pelos elétrons secundários, que são elétrons com baixa energia oriundos da superfície da amostra permitindo visualização de detalhes topográficos com elevada definição. No contraste por elétrons retroespalhados, os elétrons coletados são os de maior energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra e cuja energia é altamente dependente do número atômico das espécies envolvidas, podendo ser usado para identificar fases com composições químicas diferentes (SENA, 2001).

Os elementos químicos presentes na amostra podem ser detectados e quantificados com o acoplamento de um espectrômetro por energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) (SANTOS JUNIOR, 2005).

A sonda EDS é utilizada para detectar a energia produzida pelos elétrons secundários produzido pelo bombardeamento do feixe de elétrons através do MEV. Os elétrons secundários são difíceis de serem detectados por apresentarem uma energia muito baixa (< 50 eV) porém, podem ser facilmente coletados dado a sua baixa velocidade. Os elétrons secundários podem ser desviados por campos elétricos e magnéticos. O detector mais comum compreende uma gaiola de “Faraday” que atrai os elétrons para um cintilador; este sinal é guiado até uma célula fotomultiplicadora onde é, então, convertido em diferença de potencial (VIEIRA, 2007).

O espectrômetro de energia dispersiva (EDS) discrimina todo espectro de energia através de seu detector. Adicionalmente, além de informações sobre a composição química pontual, esta técnica permite análises segundo uma dada direção das amostras (linhas) e também por áreas (KAHN, 2007).

## **A.2 - Difração de Raios-X**

A difratometria de raios - X corresponde a uma das mais importantes técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, aplicado em diversos campos do conhecimento, mas principalmente na engenharia e ciências de materiais.

Os cristais podem ser definidos como um sólido composto de átomos dispostos em um arranjo periódico em três dimensões. Quando o sólido não possui esta periodicidade no arranjo atômico, é denominado amorfo. Os materiais se diferem por seus parâmetros de rede, os quais consistem na distância entre os átomos e o ângulo formado na estrutura cristalina (Cullity, 1978).

Segundo Cullity, 1978, os raios – X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios - X após colisão com o elétron muda a sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (Cullity, 1978).

As condições para que ocorra a difração de raios - X, quando se considera dois ou mais planos, dependerão da diferença de caminho percorrida pelos raios - X e o comprimento de onda da radiação incidente. Para que ocorra uma interferência construtiva das ondas espalhadas (Figura A.1) é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg, a qual é representada pela expressão:  $\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$ , onde “ $\lambda$ ” corresponde ao comprimento de onda, “ $d$ ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e “ $\theta$ ” o ângulo de incidência dos raios - X (SANTOS JUNIOR, 2005).

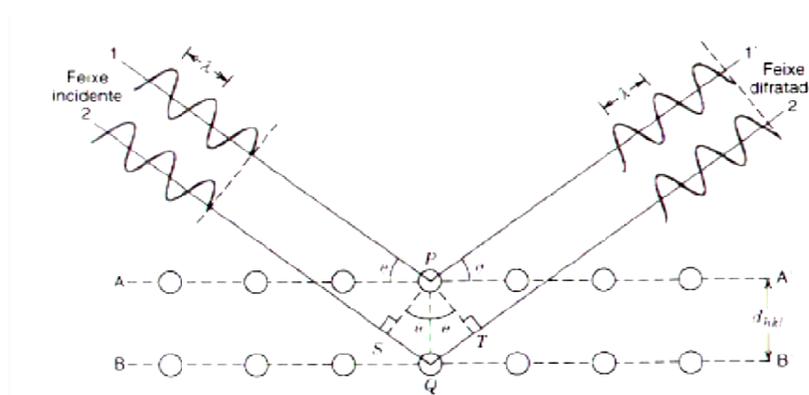


Figura A.1 – Interferência construtiva de feixes em planos atômicos (CALLISTER, 2002).

Com a técnica de DR-X também se pode avaliar a tensão em um material devido o fato desta tensão causar dois efeitos distintos sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, também chamado de macrotensão (*macrostress*), as distâncias da cela unitária dos cristais vão, respectivamente, diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento na posição dos picos difratados (Cullity, 1978).

Esforços não uniformes estão relacionados a forças de distensão e compressão simultâneas, as quais resultam em alargamento dos picos difratados em sua posição original (sem deslocamento). Este fenômeno, chamado de

microtensão em cristalinos (*microstress*), pode estar relacionado a diferentes causas: deslocamentos (o mais frequente), vacâncias, defeitos, planos de cisalhamento, expansões e contrações térmicas (Cullity, 1978).

### A.3 - Caloteste

O Caloteste fornece uma determinação rápida, simples e barata da espessura do revestimento. O sistema consiste de uma esfera rotativa, com um diâmetro conhecido ( $\emptyset$  esfera), o qual é pressionado sobre a superfície do revestimento com uma carga pré-selecionada. Tanto a posição da esfera, em relação à amostra e à carga de contacto são constantes. Após a adição da solução abrasiva na zona de contato, uma depressão com a forma de uma calota esférica é formada no revestimento e no substrato (CSM).

Uma inspeção óptica da calota revela a projeção das superfícies do revestimento desgastado e do substrato. Ao medir os parâmetros X e Y, a espessura do revestimento D (Figura A.2) pode ser calculada através de uma equação geométrica simples (CSM).

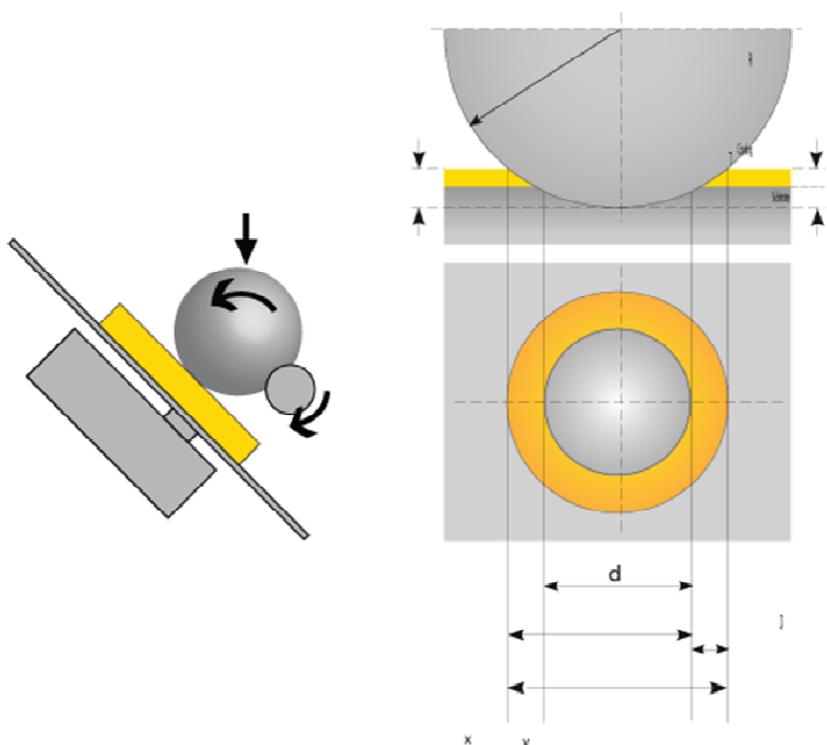


Figura A.2 – Representação do ensaio de Caloteste (CSM).

A força normal entre a esfera e a amostra pode ser medida. O movimento de rotação da esfera também é medido. Ao comparar a geometria da cratera por diferentes períodos de tempo de uso, a espessura do revestimento e da taxa de desgaste do revestimento e o substrato podem ser determinados com precisão.

Para o cálculo da espessura utiliza-se a seguinte equação:

$$t_c = \frac{y^2 - d^2}{8R} \quad \text{Equação A.1}$$

Sendo  $t_c$  a espessura do revestimento,  $y$  o diâmetro maior,  $d$  o diâmetro menor e  $R$  o raio da esfera utilizada.

#### **A.4 - Rugosidade**

A rugosidade define-se, como uma medida das irregularidades e ondulações inerentes à superfície de descontinuidade em relação ao seu plano médio. De uma maneira geral a rugosidade pode ser caracterizada pelas irregularidades superficiais de pequena escala e ondulações de grande escala e descrita em termos de uma combinação de ambas.

É possível através do ensaio de rugosidade obter a rugosidade média ( $R_a$ ) da superfície, a qual representa a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição.

#### **A.5 - Microscopia Confocal**

O princípio da microscopia confocal por escaneamento a laser é apresentado esquematicamente na Figura A.3. A luz coerente emitida pelo sistema de laser (fonte de excitação) passa através de um orifício, que está situado num plano conjugado (confocal) com um ponto de leitura sobre a amostra e um segundo orifício posicionado em frente do detector (tubo fotomultiplicador). À medida que o laser passa pela amostra e é refletido por um espelho dicromático, num plano focal definido, a fluorescência emitida a partir de pontos secundário sobre a amostra (no

mesmo plano focal) passar para trás através do espelho dicromático e concentrarem-se em um ponto pelo orifício no detector do confocal (FELLERS e DAVIDSON, 2013).

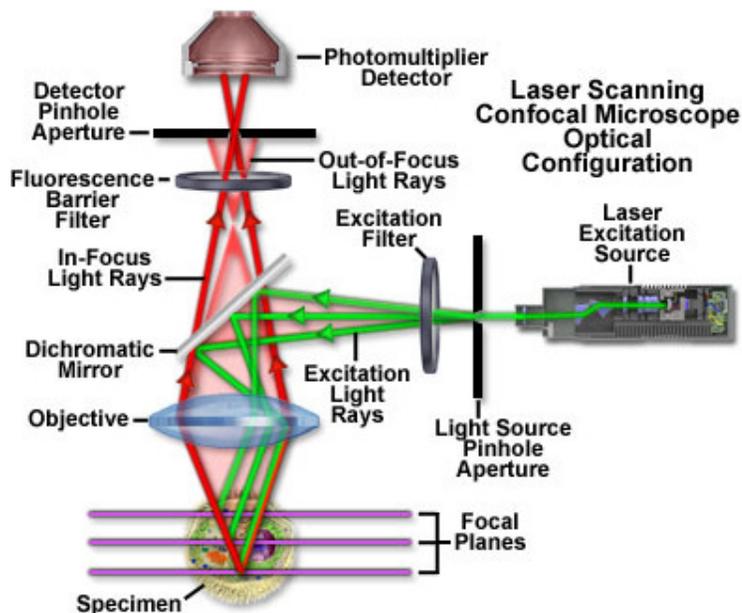


Figura A.3 – Esquema geral de um microscópio de varredura confocal (FELLERS e DAVIDSON, 2013).

A principal vantagem da microscopia confocal a laser é a capacidade de produzir em séries finas (0,5 a 1,5 micrometros) seções ópticas de amostras fluorescentes que têm uma espessura que vai até 50 micrometros ou mais. A série de imagens é coletada através da coordenação de mudanças incrementais no mecanismo de foco fino do microscópio (usando um motor de passo) com a aquisição de imagens sequenciais em cada etapa. A informação da imagem é restrita a um plano bem definido, ao invés de ter complicação nos sinais que surgem a partir de locais remotos da amostra. A técnica de corte do confocal ótico não invasivo permite o exame tanto de amostras que se movam quanto mobilizado sob uma variedade de condições, com uma maior clareza (FELLERS e DAVIDSON, 2013).

Com a ajuda de softwares na microscopia confocal, as seções óticas não estão restritas aos planos perpendiculares laterais ( $x - y$ ), mas também podem ser exibidos em planos transversais. Seções verticais nos planos  $x - z$  e  $y - z$  (paralelo ao eixo ótico do microscópio) podem ser facilmente gerados pela maioria dos

programas de software do confocal. Assim, a amostra parece como se tivesse sido cortada em um plano perpendicular ao eixo lateral. Na prática, as secções verticais são obtidas através da combinação de uma série de varreduras **x- y** feitas ao longo da eixo **z** com o software, e, em seguida, se projeta uma vista da intensidade de fluorescência como ela apareceria se o hardware do microscópio fosse capaz de executar um corte vertical fisicamente (FELLERS e DAVIDSON, 2013).

### A.6 - Energia Superficial – Ensaio de Molhabilidade

As energias de superfície  $\sigma_1$  de sólidos pode ser determinado através da medição dos ângulos de contato com a ajuda de fluídos de testes, cuja energia de superfície  $\sigma_1$  seja conhecida. Este método de medição baseia-se na equação de Young, a qual descreve o equilíbrio de forças das tensões superficiais no ponto trifásico (Figura A.4).

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_1 \cdot \cos\theta$$

$\sigma_s$ : Tensão Superficial do sólido

$\sigma_1$ : Tensão Superficial do líquido

$\sigma_{sl}$ : Tensão interfacial Sólido/Líquido

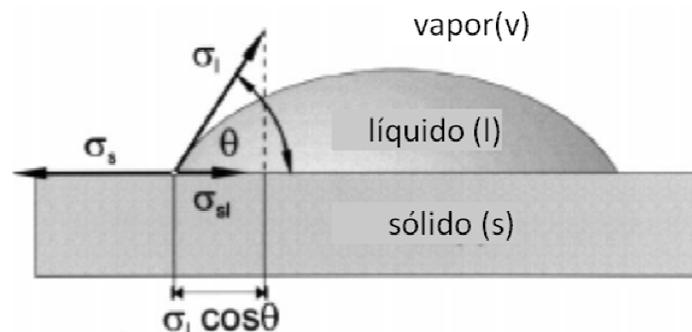


Figura A.4 – Representações das tensões superficiais e ângulo de contato (LUGSCHEIDER et al., 2001)

Quando há expansão do líquido, o ângulo de contato é maior (ângulo de contato avançando) do que quando a gota fica contraída (ângulo de contato se retraindo). Neste caso, a histerese do ângulo de contato, medida como a diferença entre os ângulos de contato avançando e retraído é interpretada como uma

sequência de heterogeneidades geométricas e de energias superficiais do sólido. O ângulo de contato do líquido sobre o sólido se ajusta por si mesmo de modo que a soma das forças seja igual à zero (COUTINHO, 2007).

No caso dos líquidos, a energia livre de superfície (ou tensão superficial) é diretamente mensurável por tensiometria. No caso dos sólidos, a ausência de mobilidade não permite uma medição direta. A energia livre de superfície de um sólido pode ser definida como a energia necessária para “clivar” reversivelmente uma unidade de superfície do sólido num plano paralelo à superfície considerada. Esta característica é importante, pois determina o nível potencial das interações que o sólido será capaz de estabelecer, em particular com outros sólidos, permitindo assim a interpretação de fenômenos como a adesão, o atrito e a molhagem (*Shultz et al., 1982*).

A medição dinâmica do ângulo de contato tem grande utilidade para determinar a energia de superfície dos sólidos (LUGSCHEIDER et al., 2001). Uma agulha oca é utilizada para colocar uma gota de cerca de 2 mm de diâmetro na superfície a ser analisada. A ponta da agulha permanece na gotícula, permitindo que a gota seja largada com um fluxo de líquido o mais constante possível. A gotícula começa a se expandir sobre a superfície do sólido e o ângulo de contato é medido automaticamente. O ângulo de contato depende da força da gravidade, até mesmo, para uma gota de 6mm de diâmetro. O ângulo de contato pode ser medido repetitivamente em pontos recém-molhados da superfície, sendo que o tempo não é um fator. Efeitos de sedimentação, alterações devido um diferencial de pressões de vapor dos diversos componentes ou os efeitos da solução são eliminadas pela medição dinâmica. Os únicos fenômenos medidos são as interações físicas entre o líquido e o sólido (LUGSCHEIDER et al., 2001).

A energia superficial pode ser dividida em uma parte polar e uma parte dispersiva. Para a medição destas energias, a equação da média geométrica formulada por Owens-Wendt, tem sido usada com sucesso em cerâmicas e óxidos metálicos (LUGSCHEIDER et al., 1999).

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_1 - 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_s^d} - 2\sqrt{\sigma_1^p \sigma_s^p}$$

Equação A.2

Esta equação pode ser convertida para uma equação linear pela incorporação da equação de Young com a seguinte fórmula:

$$y = mx + b \quad \text{Equação A.3}$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_1 - \sigma_1^d}{\sigma_1^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_1^p}{\sigma_1^d}} \quad m = \sqrt{\sigma_s^p} \quad \text{Equação A.4}$$

$$y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\sigma_1}{\sqrt{\sigma_1^d}} \quad b = \sqrt{\sigma_s^d} \quad \text{Equação A.5}$$

Para a determinação da energia de superfície das amostras podem ser utilizados cinco fluídos, os quais têm a energia superficial livre conhecida, bem como os componentes polar e dispersivo, conforme mostrado na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Líquidos de teste e suas respectivas energias de superfície.

	Energia de Superfície $\sigma_1$ (N/m)	Componente Dispersivo $\sigma_1^d$ (N/m)	Componente Polar $\sigma_1^p$ (N/m)
Diiodometano	50.0	47.4	2.6
Etileno Glicol	48.0	29.0	19.0
50% Etileno Glicol	57.9	20.0	37.9
Glicerina	62.7	21.2	41.5
Água Destilada	72.1	19.9	52.2

Como os valores  $\sigma_1$ ,  $\sigma_1^d$  e  $\sigma_1^p$  são conhecidos através de líquidos de teste e o ângulo de contato  $\theta$  para a superfície do sólido, é possível obter a equação da reta para cada superfície a ser analisada, a Figura A.5 mostra um exemplo de gráfico obtido através do uso das equações e medição do ângulo de contato, do qual pode se obter a equação da reta e com ela as energias polar e dispersiva da superfície.

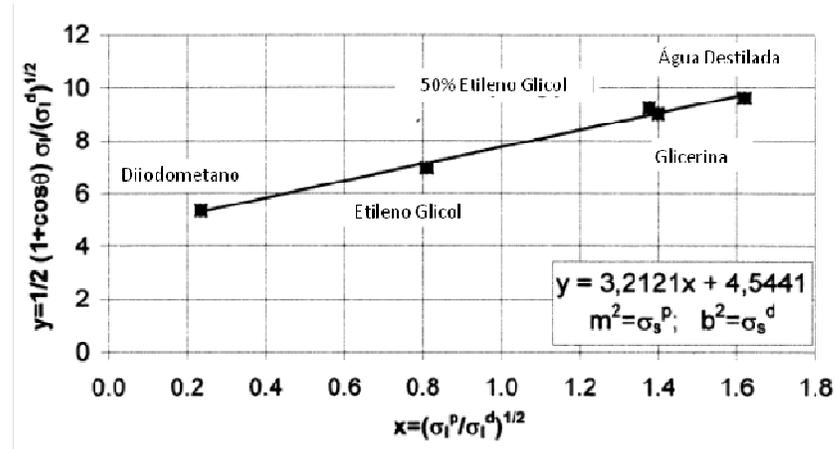


Figura A.5 – Representação gráfica do método de Owens e Wendt (LUGSCHEIDER et al., 2001)

#### A.6 - Teste de resistência ao risco

O teste de resistência ao risco (teste de risco) é um ensaio que tem como objetivo avaliar modos de falha e a força de adesão em temperatura ambiente de filmes cerâmicos duros e finos (com dureza Vickers HV=5 GPa ou mais, e espessura menor ou igual a 30  $\mu\text{m}$ ), os quais são depositados sobre substrato de metal ou cerâmica (ASTM, 2010). Neste teste, é utilizado um diamante de geometria definida (Rockwell C, um penetrador de diamante cônico com um ângulo de 120° e uma ponta de raio esférico de 200  $\mu\text{m}$ ) o qual traça um risco através da superfície plana da superfície revestida com uma carga aplicada podendo esta carga ser constante ou com aumento constante de força e com uma velocidade constante em uma distância definida. Os danos ao longo do risco são microscopicamente avaliados com as forças aplicadas em cada região (Figura A.6). Os progressivos níveis de danos estão relacionados com o aumento da aplicação da força normal. Os valores de forças que provocam níveis específicos de danos no revestimento são classificados como cargas críticas. Este método também descreve o uso de forças tangenciais e os sinais acústicos como dados secundários para facilitar a identificação dos diferentes danos no revestimento (ASTM, 2010).

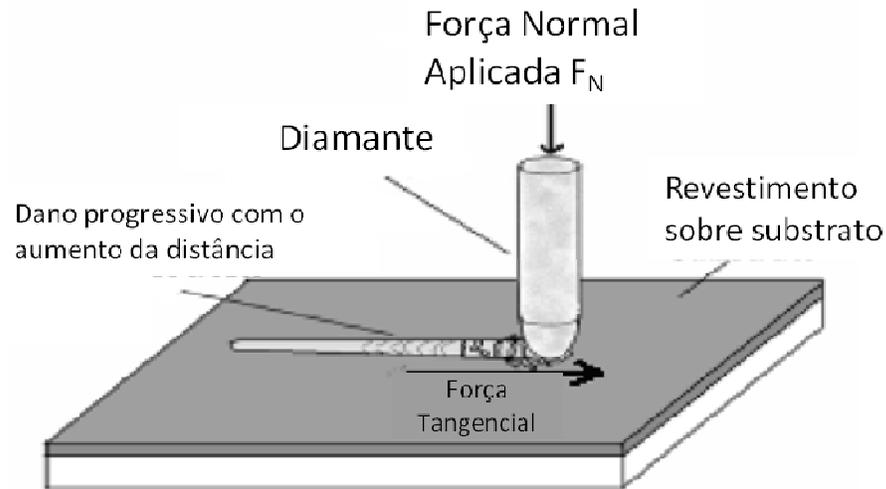


Figura A.6 – Representação do Teste de resistência ao risco (ASTM, 2010).

Este método de análise é um método qualitativo, pois não mede a força de adesão fundamental entre o revestimento e o substrato. Em vez disso, este ensaio dá uma medição de engenharia da força de adesão prática (extrínseca) do sistema revestimento/substrato, o qual tem dependência da interação complexa dos parâmetros do ensaio (geometrias e propriedades do penetrador, taxa de carregamento e deslocamento, e assim por diante) e as propriedades do revestimento/substrato (dureza, módulo de elasticidade, mecanismos de danos, microestrutura, rugosidade superficial, e assim por diante). Outra restrição deste método é com relação ao substrato no qual o revestimento é depositado, pois, não é recomendável a utilização deste método em substrato que possua característica dúctil-plástico, pois as características dos mecanismos de deformação plástica são muito diferentes das características dos mecanismos de dano frágil encontrados em revestimentos cerâmicos duros (ASTM, 2010).

Segundo a norma ASTM, 2010, as falhas são classificadas como falhas coesiva ( $L_{c1}$ ) e adesiva ( $L_{c2}$ ). A falha coesiva representa os danos iniciais na interface do revestimento, enquanto a adesiva representa a separação entre o revestimento e o substrato (Figura A.7).

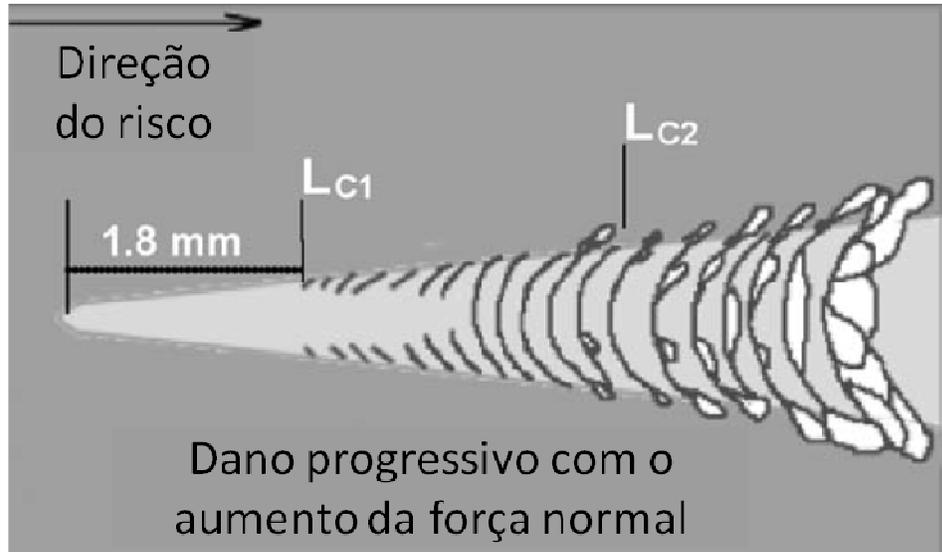


Figura A.7 – Cargas críticas devido carregamento crescente (ASTM, 2010).

Este método é aplicável a uma grande variedade de composições de revestimentos cerâmicos duros, os quais podem ser à base de Carbetos, nitretos, óxidos, diamante depositado tanto por PVD (physical vapor deposition) como por CVD (chemical vapor deposition) sobre metal ou cerâmica. Revestimentos porosos podem ser testados, porém o efeito da porosidade deve ser cuidadosamente considerado (ASTM, 2010).