CASSIANO FERREIRA BERNARDES

TRANSIÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS MACROPARTICULAS
EM UM REVESTIMENTO WC/C DURANTE ENSAIOS DE RISCAMENTO

São Paulo

2019

CASSIANO FERREIRA BERNARDES

TRANSIÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS MACROPARTICULAS
EM UM REVESTIMENTO WC/C DURANTE ENSAIOS DE RISCAMENTO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dra. Izabel
Fernanda Machado

Coorientador: Prof. Dr. Newton
Kiyoshi Fukumasu

São Paulo

2019

CASSIANO FERREIRA BERNARDES

TRANSIÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS MACROPARTICULAS
EM UM REVESTIMENTO WC/C DURANTE ENSAIOS DE RISCAMENTO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Mecânica de Projeto e Fabricação

Orientadora: Prof^a. Dra. Izabel
Fernanda Machado

Coorientador: Prof. Dr. Newton
Kiyoshi Fukumasu

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: Izabel Ferreira Moraes

Catálogo-na-publicação

Bernardes, Cassiano Ferreira

Transição do comportamento mecânico das macropartículas em um revestimento WC/C durante ensaios de riscamento / C. F. Bernardes -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
79 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos.

1.Revestimento 2.Macropartículas 3.Riscamento 4.Destacamento
5.Deformação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos II.t.

Dedico a Deus e a minha família,
que sempre me apoiaram na minha jornada

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser desenvolvido sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Primeiramente a Deus, por nunca me deixar desanimar, por cada palavra de incentivo e amor infinito. Agradeço por nunca me desamparar, sempre estar do meu lado e por todos os cuidados.

A minha esposa Lilian, pelo seu companheirismo e dedicação em me apoiar, pela paciência, amor e alegria. A Bíblia diz em Provérbios 31:10 “Mulher virtuosa quem a achará? O Seu valor excede ao de rubis”. Eu agradeço a Deus por ter achado esta mulher.

A minha filha Vitória, por me lembrar que sempre vale a pena continuar lutando e ser minha principal motivadora a querer continuar a crescer.

Aos meus pais pelo apoio, conselhos e orações. Também agradeço por nunca desistirem e por terem sido um firmamento nesta jornada. Ao meu irmão Wagner pelos momentos alegres e pelo apoio. Agradeço a todos meus familiares que me proporcionaram a oportunidade e incentivo ao longo deste trabalho e da vida.

A minha orientadora Prof. Dra. Izabel Fernanda Machado, por ter acreditado e me instruído a cada passo desta jornada. Agradeço pelas discussões construtivas neste trabalho, mas principalmente pelos aconselhamentos que levarei durante toda minha vida.

Ao meu coorientador e amigo Prof. Dr. Newton Kiyoshi Fukumasu, pela paciência nas nossas conversas de apenas “um minutinho”, por ter acreditado e lutado por mim. Serei sempre grato por sua amizade e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Roberto Martins Souza pela paciência e dedicação em cada análise e discussão. Agradeço por cada conselho e conversas realizadas.

A Dra. Vanessa Seriacopi pela amizade, paciência e dedicação em me ajudar com as impecáveis análises dos resultados.

Aos amigos Iramar e Ana Julia Tertuliano, por toda disposição e dedicação em me ajudar neste trabalho.

A amiga Marcionilla Neli Santos, pela amizade e pelas aulas de português.

Ao amigo Roberto Ballarini, pelas discussões e companheirismo.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela estrutura, licença dos softwares e pela oportunidade que tive de conhecer e discutir este trabalho com os amigos, Guido Boidi, Eleir Bortoleto, Karolina Tonello, Pâmella Esteves, Pedro Tayer, Gustavo Tressia, Gustavo Siebert, Francisco Briones, Francisco Proffito, Luiz Franco, Michael Cano, Juan Ignacio, Juan Acero, Marcos Ara, Deiso Zuleta, Rafael Obara, Luiz Lima, Felipe Carneiro, Carlos Ramires, Rodnei Santos, Cássio Junqueira, Rafael Melchior e Raphael Ferreira.

Aos amigos que incentivaram a prosseguir neste objetivo de vida: Pastor André Tognetti, Pastora Kelly, professor Ed Claudio Bordinassi, Osmar Batista Ferreira, Fabiano Andrade Ferreira, Aparecida Banhara dos Santo, Ilmo Banhara dos Santo, Fabio Yahssohiro Myaoka, ao amigo de longa data Rafael Jiro Myaoka o qual sempre me motivou, e aos demais amigos (as) que possuo um carinho especial.

E por fim, mas não o menos importante, quero deixar meu agradecimento especial ao Arnaldo Oliveira Lima, o qual tenho tido a honra de compartilhar minha jornada pelos últimos 10 anos. Agradeço por ter tornado meus dias mais alegres e ter me ajudado nos percalços deste caminho. Sou grato pela paciência, companheirismo, alegrias e tristezas que passamos. A bíblia diz em Provérbios 17:17 “Em todo tempo ama o amigo e para a hora da angústia nasce o irmão”

*“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento;
os loucos desprezam a sabedoria e a instrução”.*

Provérbios 1:7

RESUMO

A demanda por sistemas mecânicos mais eficientes implica no desenvolvimento de novas características de materiais e superfícies que reduzam o coeficiente de atrito ao mesmo tempo que mantenham a durabilidade dos componentes. Uma forma de se obter melhor desempenho é pelo uso de revestimentos cerâmicos de elevada dureza, tais como revestimentos a base de carbono, nitretos e sulfetos. Revestimentos a base de carbono podem ser projetados para reduzirem o atrito entre as superfícies ao mesmo tempo em que apresentam boa resistência ao desgaste. Em geral, os processos de deposição destes revestimentos produzem defeitos na microestrutura que podem prejudicar seu desempenho. Variações durante o processo de deposição ou irregularidades na superfície do substrato podem levar à formação de defeitos de crescimento, como a formação de macropartículas. Em revestimentos produzidos por técnicas de deposição física de vapor (PVD), essas macropartículas podem ser identificadas como defeitos que ocorrem durante o crescimento do filme e apresentam uma variação localizada das estruturas colunares da microestrutura do filme. Essa variação resulta em uma interface discreta, a qual pode levar a uma perda localizada de propriedades mecânicas do revestimento. Este trabalho apresenta o estudo do comportamento mecânico dessas macropartículas quando são submetidas a esforços induzidos por ensaios de riscamento com diferentes cargas normais. Foram utilizados substratos de aço AISI H13 em formato de discos para a deposição de um revestimento comercial a base de carboneto de tungstênio e carbono amorfo (WC/C). Camadas intercaladas de WC e carbono amorfo foram depositadas utilizando a técnica PVD. As propriedades mecânicas do revestimento e das macropartículas foram avaliadas pela combinação de análises de indentação instrumentada (Hysitron Ti950 da Bruker Inc.) e simulações numéricas, utilizando o pacote de elementos finitos Abaqus[®] produzido pela Dassault Systèmes. As técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de varredura por sonda (SPM) foram utilizadas para caracterizar a microestrutura e a topografia das amostras. As análises de XRD e XPS indicaram a presença de fases cristalinas do tipo WC_{1-x} . Já o uso da técnica SPM permitiu observar que as macropartículas apresentaram formato esférico na superfície do filme, com alturas de até 1,5 μm . Imagens de SEM da seção transversal do revestimento revelaram macropartículas com formato cônico na porção abaixo da superfície do filme até a interface com o substrato. A análise combinada numérico/experimental de indentação instrumentada indicou durezas de, aproximadamente, 10 GPa para o revestimento e 5 GPa para as macropartículas. Os resultados dos ensaios de riscamento, realizados em um tribômetro UMT-2 da Bruker Inc., mostraram que a carga normal pode induzir diferentes comportamentos mecânicos das macropartículas. Para baixas cargas normais, as macropartículas apresentaram deformação residual e/ou fragmentação. Quando foram aplicadas cargas elevadas, as macropartículas foram destacadas do filme, resultando em cavidades com profundidades que atingiram o substrato. Assim, foi observada uma transição no comportamento mecânico das macropartículas em função da carga aplicada à superfície do filme. Esses comportamentos mecânicos estão associados ao limite de resistência na interface entre as estruturas colunares, em que a ocorrência dos modos de deformação e fragmentação pressupõe que a interface entre o revestimento e a macropartícula ficou intacta após a passagem do riscador. Já no caso do destacamento das macropartículas, os esforços induzidos pelo riscador foram suficientes para produzir a falha dessa interface, destacando a região cônica da macropartícula antes da passagem do riscador. Esse comportamento foi reproduzido por simulações numéricas do ensaio de riscamento, nas

quais foi observado o limiar de carga normal necessário para falhar a interface entre a macropartícula e o revestimento. Assim, foi possível observar neste trabalho que as macropartículas apresentam propriedades mecânicas diferentes do revestimento; o crescimento dessas macropartículas leva a formação de uma interface entre regiões com propriedades mecânicas diferentes e, quando submetida a esforços mecânicos de riscamento, as macropartículas podem ser deformadas, fragmentadas ou destacadas do revestimento, resultando em uma possível perda de desempenho do componente.

Palavra Chaves: Revestimento, Macropartículas, Riscamento, Destacamento e Deformação.

ABSTRACT

The demand for more efficient mechanical systems implies the development of new characteristics of materials and surfaces to reduce the coefficient of friction while maintaining the durability of the components. To achieving better performance is by the use of high hardness ceramic coatings, such as carbon-based coatings, nitrides and sulfides. Carbon-based coatings can be designed to reduce friction between surfaces while can be achieving good wear resistance. In general, the deposition processes of these coatings produce defects in the microstructure that can reduce the performance variations during the deposition process or irregularities in the surface of the substrate can lead to the formation of growth defects, such as the formation of macroparticles. In coatings deposited by physical vapor deposition (PVD) techniques, these macroparticles can be identified as defects that occur during film growth and present a localized variation of the columnar structures of the film microstructure. This variation results in a discrete interface, which may lead to a localized loss of mechanical properties of the coating. This work presents the study of the mechanical behavior of these macroparticles when submitted to stresses induced by scratch tests with different normal loads. AISI H13 steel substrates were used in disc format for the deposition of a commercial coating based on tungsten carbide and amorphous carbon (WC / C). Interlayer of WC and amorphous carbon were deposited using the PVD technique. The mechanical properties of the coating and macroparticles were evaluated by combining instrumented indentation analyzes (Brucker Inc.'s - Hysitron Ti950) and numerical simulations using the Abaqus® finite element package produced by Dassault Systèmes. X-ray diffraction (XRD) techniques, X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and probe scanning microscopy (SPM) were used to characterize the microstructure and topography of samples. XRD and XPS analyzes indicated the presence of crystalline phases WC_{1-x} . The use of the SPM technique allowed to observe that the macroparticles had a spherical shape above the surface of the base film, with heights up to 1.5 μm . SEM images of the cross-section of the coating revealed conical-shaped particulates in the portion below the surface of the base film to the interface with the substrate. The combined numerical / experimental instrumented indentation analysis indicated hardnesses of approximately 10 GPa for the coating and 5 GPa for the macroparticles. The results of the scratch tests performed on a UMT-2 tribometer from Bruker Inc. showed that normal loading can induce different mechanical behaviors of the macroparticles. At low normal loads, the macroparticles presented residual deformation and / or fragmentation. When high loads were applied, the macroparticles were detached from the film, resulting in voids with depths reaching the substrate. Thus, a transition was observed in the mechanical behavior of the macroparticles as a function of the load applied to the film surface. These mechanical behaviors are associated with the limit of resistance at the interface between columnar structures, where the occurrence of deformation and fragmentation modes assumes that the interface between the coating and the macroparticle remained intact after the passage of the scratcher. In the case of the detachment of the particulates, the efforts induced by the scratcher were sufficient to induce the failure of this interface, detachment the conical region of the macroparticle before the passage of the scratcher. This behavior was reproduced by numerical simulations of the scratch test, in which the limit of normal loading required to fail the interface between the macroparticle and the coating was observed. Thus, it was possible

to observe in this work that the macroparticles present mechanical properties different from the base coating; the growth of these macroparticles leads to the formation of an interface between regions with different mechanical properties and, when submitted to mechanical scratching efforts, the macroparticles can be deformed, fragmented or detached from the coating, resulting in a possible loss of performance of the coated component.

Key words: Coating, macroparticles, scratching, detachment and deformation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados de um revestimento multicamada depositada por PVD. É possível observar diferentes camadas de diferentes materiais depositados por PVD. Além disso, é possível observar na região de ampliação das camadas de CrN e C se sobrepondo sucessivamente, formando assim um filme multicamadas.	22
Figura 2 - Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) da seção transversal do revestimento VN, mostrando uma macropartícula com colunas irregulares, indicadas pelas retas tracejadas vermelhas.	23
Figura 3 - Esquema de periodicidade de um revestimento multicamada	26
Figura 4 - a) Esquema do destacamento de uma partícula sólida ou fundida. (b) Partícula atingindo o revestimento. (c), (d) e (e) Geração da distorção no crescimento do filme. (f) Partícula como um defeito no revestimento.	28
Figura 5- Tipos de defeitos relacionados com o crescimento de filmes depositados por arco catódico. É possível observar da esquerda para direita exemplos de defeitos em forma de flocos (a), de cone (b e c), de buraco de agulha (pin hole) (d), vazios (e) e defeitos gerados por presença de irregularidades na superfície (f).	29
Figura 6 – Micrografia de MEV (elétrons secundários) da superfície de dois revestimentos diferentes; a) V2N e b) VN.....	30
Figura 7-Vista em corte transversal no microscópio eletrônico de transmissão mostrando uma gota de Nb e o revestimento de Nb-Ti-N ao redor: a) É possível o observar que o crescimento das multicamadas, logo acima da gota, foi distorcido em relação a região sem a gota; b), c) d) Mostram que a gota é composta apenas de Nb.	30
Figura 8- Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) da trilha do ensaio de riscamento em um revestimento Nb _{0.18} Ti _{0.82} N; a) imagem mostrando microtrincas na trilha do ensaio de riscamento; b) Ampliação da trilha de riscamento mostrando macropartículas deformadas (região circulada em vermelho) e destacadas como as indicadas pelas setas vermelhas, após o ensaio de riscamento; c) Micrografia obtida por MEV (elétrons retroespalhados) da trilha de nióbio de uma gota que foi fragmentada após o ensaio de riscamento.....	31

Figura 9 - Micrografia obtida utilizando MEV (elétrons secundários) do revestimento de TiAlN, mostrando o comportamento mecânico e a morfologia das macropartículas na trilha de desgaste após 1 e 4 ciclos de deslizamentos contra uma esfera de alumina; a) Macropartículas após o primeiro ciclo; b) Macropartículas totalmente fragmentadas (c) Seção transversal do defeito, utilizando a técnica FIB, onde ocorreu a formação de trinca na interface do defeito com o revestimento após 4 ciclos.	32
Figura 10 – Imagem de perfilometria 3D após múltiplos riscos. As setas pretas indicam as regiões onde havia um defeito arrancado, mostrando ao longo dos ciclos o surgimento de novos vazios. a) 4 passes e b) 16 passes.....	33
Figura 11 - Esquema para tipos de interface. a) Abrupta; b) composta; c) difusão e d) união mecânica	34
Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão transversal do crescimento colunar irregular, oriundos de um defeito da superfície do substrato. A imagem em alta resolução mostra as camadas nestas regiões seguem a direção das colunas distorcidas.	35
Figura 13 – Curva tensão-separação para o modelo CZM que rege o comportamento de uma superfície entre duas regiões com propriedades diferentes.	36
Figura 14 – Análise numérica de um ciclo de indentação em um revestimento, onde a distribuição da tensão principal do revestimento é apresentada . a) Formação de uma trinca única e a ocorrência de pop-in na curva de carga- deslocamento; b) formação de múltiplas trincas e pop-ins na curva de carga-deslocamento; c) Imagem do revestimento sem falha coesiva e a curva de carga deslocamento sem a presença de pop-in.	37
Figura 15 - Pressão de contato no revestimento devido ao movimento do indentador: a) Distribuição espacial instantânea da pressão de contato e b) detalhe da região de contato.	38
Figura 16 – Esquema do conjunto esfera disco com as medidas geométricas utilizadas para os substratos.....	39
Figura 17 – Esquema das seções da amostra, analisadas no MEV. a) Seção transversal analisada; b) Região onde foi realizada um entalhe para auxiliar na quebra por fratura frágil; c) Região da amostra analisada.....	41

Figura 18 -) Espectro XPS para W4f com os picos em 32 e 34,2 para o carboneto de tungstênio e (b) espectro XPS de para o nível C1s mostrando os picos localizados em 283,1 eV, 284,2 eV e 285,1 eV que correspondem ao carboneto de tungstênio, carbono-grafite e carbono-desordenado.....	42
Figura 19 – Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) de uma ponta cônica	44
Figura 20 – Curva de carga-deslocamento	45
Figura 21 – Análise numérica para obtenção das propriedades mecânicas de uma rocha por meio do processo iterativo para se obter a correlação das curvas numéricas com a experimental.	47
Figura 22 – Modelo numérico para reproduzir características gerais do revestimento..	48
Figura 23 - SRV na configuração esfera-disco e esquema com as medidas da esfera e do disco.....	49
Figura 24 – Modelo numérico para avaliar as características de uma macropartícula durante um ensaio de riscamento: O ângulo α foi definido como 68,3° e altura de 1,5 μm para a macropartícula. Todos os resultados foram obtidos a partir do plano central.	51
Figura 25 - Difratoograma do revestimento WC/C. O pico do carboneto de tungstênio não-estequiométrico (WC_{1-x}) foi observado em 37, 5°.....	53
Figura 26 - Espectro do C1s e W4f; a) O pico em 284 eV representa as ligações sp^2 , 283 eV representa o carboneto de tungstênio e 286 eV as ligações (C=O); b) O pico 31,68 eV confirma a presença de WC e o pico 33,79 eV mostra a presença de ligações W-W	54
Figura 27 - Imagem obtida por SPM da perfilometria das macropartículas no revestimento WC/C para determinar as alturas dos defeitos; a) Mostra pequenas macropartículas com alturas 0,15 μm e b) Macropartículas médias (0,6 μm); c) Grandes macropartículas (1,5 μm); d) Micrografia obtida por MEV do corte da seção transversal por fratura frágil do revestimento mostrando macropartículas com diferentes tamanhos.	55
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV da microestrutura heterogênea do revestimento WC/C, mostrando a seção transversal do revestimento. Em destaque pelo contorno vermelho mostrando uma macropartícula.	56

Figura 29 – Micrografia obtida por MEV da superfície do revestimento WC/C. É possível observar macropartículas com tamanhos diferentes ao longo da superfície.	57
Figura 30 - Curvas de carga - deslocamento durante a indentação do revestimento. Cada curva representa uma simulação (curvas coloridas) que foi comparada com a medida experimental (curva preta) para encontrar o módulo de elasticidade e a dureza, segundo a melhor correlação.	58
Figura 31 - Curvas de carga - deslocamento durante a indentação da macropartícula. Cada curva representa uma simulação (curvas coloridas) que foi comparada com a medida experimental (curva preta) para encontrar o módulo de elasticidade e a dureza, segundo a melhor correlação.	59
Figura 32 –(a) Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste da esfera e do disco depois do ensaio de movimento alternado linear.;(b) Mostra a ampliação da trilha de desgaste ((a)-disco) onde pode-se observar regiões onde macropartículas foram removidas de dentro da trilha de desgaste.	60
Figura 33 – Gráfico do sinal de emissão acústica pela carga normal. a) Pode-se observar a falha adesiva do revestimento; b). A pequena variação no sinal de emissão acústica para cargas entre 12 N e 15 N mostrou o início do destacamento das macropartículas.....	61
Figura 34 – Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados de uma região próxima a falha adesiva do riscamento em rampa. É possível observar três falhas mecânicas para as macropartículas: Fragmentação, deformação e destacamento.....	62
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV do ensaio de riscamento com carga constante; a) Carga de 10 N e não há destacamento das macropartículas; b) Carga de 15 N, pode-se observar algumas macropartículas foram destacadas e c) Carga de 18 N e muitos macropartículas foram arrancadas.	63
Figura 36 – Porcentagem de deformação (preto) e destacamento(vermelho) das macropartículas em função da carga.	64
Figura 37 – Evolução do comportamento da macropartícula no tempo para o ensaio de riscamento: a) Carga normal 1 mN e b) Carga normal 100 mN.....	65

ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM: Microscópio de Força Atômica

BEC: Detector de Elétrons Retroespalhados (sigla em inglês)

COF: Coeficiente de Atrito

CZM: Modelo de zona coesiva

DLC: *Diamond Like Carbon*

DRX: Difração de raios X (sigla em inglês)

EDS: Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

FEM: Método de elementos Finitos (sigla em inglês)

FIB: Feixe de íons localizado (sigla em inglês)

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

LFS: Laboratório de Fenômenos de Superfície

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PAO: Poli Alpha Olefina

PVD: Deposição Física a Vapor (sigla em inglês)

SEI: Detector de Elétrons Secundários (sigla em inglês)

SPM: Microscopia de varredura por sonda (sigla em inglês)

XFEM: Elementos finitos estendido

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla em inglês)

UFABC: Universidade Federal do ABC

LISTA DE SIMBOLOS

A_c : Área de contato

d : distância entre os planos cristalinos

ϵ : Constante que depende da geometria do indentador

E : Módulo de Elasticidade

E_r : Módulo de Elasticidade Reduzido

FHMW: largura à meia altura

H : Dureza

h_c : Profundidade de contato (ensaio de nanoindentação)

h_{max} : Profundidade máxima de penetração

L_{c1} : Primeiro ponto que ocorre a trinca (falha coesiva)

L_{c2} : Primeiro ponto que ocorre falha adesiva

n : Número inteiro.

P_{max} : Carga Máxima

r : Raio da calota

s : Rigidez

θ : Ângulo de Bragg

λ : Comprimento de onda

σ_{max} : Tensão máxima

δ_{max} : Separação máxima

δ_c : Separação final

Γ : Energia de fratura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	REVESTIMENTOS.....	25
2.1.1	Deposição Física a Vapor (PVD)	27
2.2	DEFEITOS EM REVESTIMENTOS.....	27
2.2.1	Tipos de defeitos.....	28
2.2.2	Características mecânicas e geométricas das macropartículas	29
2.3	FALHA NA INTERFACE	34
2.3.1	Zonas Coesivas	35
2.4	ENSAIOS DE RISCAMENTO	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	SUBSTRATO E REVESTIMENTO	39
3.2	TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	40
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	41
3.2.3	Difração de raios X (DRX).....	42
3.2.4	Microscopia de varredura por sonda	43
3.2.5	Propriedades Mecânicas	44
3.3	COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	48
3.4	ENSAIO DE MOVIMENTO ALTERNADO LINEAR	49
3.5	ENSAIO DE RISCAMENTO	50
3.6	ANÁLISE NÚMERICA DO ENSAIO DE RISCAMENTO	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL	53
4.1.1	Propriedades mecânicas do revestimento e das macropartículas	57
4.1.2	Resultados do ensaio de movimento alternado linear	59

4.1.3	Resultados dos ensaios de riscamento	60
4.1.4	Análise numérica do comportamento da macropartícula	65
5	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	67
6	TRABALHOS FUTUROS	69
7	REFERÊNCIAS	70
8	APÊNDICE	79
8.1	APÊNDICE A: Difração de raios-X	79
8.2	APÊNDICE B: Micrografias das repetições dos ensaios de movimento alternado linear	79

1 INTRODUÇÃO

A motivação inicial deste trabalho teve uma relação com o Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica (Inovar-Auto) (INOVAR-AUTO, 2012), para o qual foi realizada uma parceria entre Fiat Chrysler Automobiles (FCA) e o Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da USP para o estudo do aumento da eficiência de uma transmissão automotiva. O aumento da eficiência de um veículo é importante no sentido de diminuir o consumo de combustível e as emissões de CO₂ e é um tema recorrente em diferentes aplicações. Holmberg *et al.*, (2012) fez um mapeamento da eficiência de um veículo de passeio e mostrou que 33% das perdas são devido ao atrito nos componentes de um veículo. Dessas perdas, 5% ocorrem no sistema de transmissão de potência. Dentro deste contexto, vários temas foram desenvolvidos no Laboratório de Fenômenos de Superfície da USP, envolvendo ensaios tribológicos e ferramentas de simulação numérica para o modelamento e avaliação da eficiência do engrenamento em uma transmissão automotiva manual. Dentre os temas, foi proposta a avaliação de um revestimento comercial aplicável nos componentes mecânicos de uma transmissão, com o objetivo de redução do atrito sem perda de desempenho tribológico.

Em uma abordagem ampla de aplicação de revestimento comerciais, estes são frequentemente usados para melhorar o desempenho tribológico de componentes mecânicos, ferramentas de manufatura e elementos de máquinas, tais como válvulas, engrenagens, rolamentos, ferramentas de corte, anéis de pistão ou camisas em motores de combustão interna (KELLY; ARNELL, 2000; HAINSWORTH; UHURE, 2007; HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Entre os diversos revestimentos disponíveis, o uso de filmes a base de carbono podem levar a uma redução no coeficiente de atrito, se houver a predominância de ligações sp², e no desgaste, caso haja predominância de ligações sp³ (ROBERTSON, 2002). Filmes do tipo *Diamond like Carbon* (DLC) ou revestimentos multicamadas, com o carboneto de tungstênio intercalado com carbono amorfo (WC/C), apresentam elevada dureza e baixo coeficiente de atrito (VANHULSEL *et al.*, 2007; VIEIRA *et al.*, 2014, BENEDETTI *et al.*, 2017, RADI *et al.*, 2019). Adicionalmente, revestimentos multicamadas apresentam maior tenacidade a fratura, uma vez que a propagação de trincas pode ser minimizada, selecionando os materiais das camadas utilizadas (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os revestimentos multicamadas são, geralmente, depositados pela técnica de deposição física a vapor (*Physical Vapor Deposition* – PVD), a qual permite facilmente

a combinação de diferentes materiais em camadas intercaladas, como apresentado na Figura 1 (HOLLECK; SCHIER, 1995 ;JEHN, 2000). No entanto, técnicas PVD costumam apresentar diferentes tipos de defeitos gerados durante o crescimento dos revestimentos, tais como macropartículas, buracos de agulha e vazios (PANJAN *et al.*, 2009).

Figura 1 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados de um revestimento multicamada depositada por PVD. É possível observar diferentes camadas de diferentes materiais depositados por PVD. Além disso, é possível observar na região de ampliação das camadas de CrN e C se sobrepondo sucessivamente, formando assim um filme multicamadas.

Fonte: Adaptado de Duminica *et al.*, (2018)

Os defeitos podem antecipar a ocorrência de falhas nos revestimentos devido ao efeito de concentração de tensões (LORENZO-MARTIN *et al.*, 2013 ; TKADLETZ *et al.*, 2014). Estes defeitos do revestimento também podem causar variações na topografia, que aumentam a rugosidade e podem diminuir o desempenho em aplicações tribológicas e tribo-químicas (HARLIN *et al.*, 2006). Um tipo comum de defeito é a macropartícula. As macropartículas podem ocorrer devido às condições da geração do plasma nos sistemas PVD, principalmente na utilização de arco catódico e/ou irregularidades na superfície, levando ao crescimento colunar irregular do revestimento, e à formação de interfaces entre regiões do filme e as macropartículas , como apresentado na Figura 2 (CARVALHO; DEHOSSON, 2001).

Figura 2 - Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) da seção transversal do revestimento VN, mostrando uma macropartícula com colunas irregulares, indicadas pelas retas tracejadas vermelhas.

Fonte: Adaptado de Fallqvist e Olsson (2013)

A presença de macropartículas no revestimento podem levar à perda localizada de propriedades mecânicas e ao surgimento de falhas, principalmente quando estas estão submetidas à esforços produzidos por ensaios de riscamento (FALLQVIST; OLSSON, 2013). A perda de propriedades mecânicas em regiões com macropartículas pode estar associada com a baixa resistência a tração e ao cisalhamento das interfaces, entre as macropartícula e o revestimento (DRNOVŠEK *et al.*, 2016). Além disso, o aumento da pressão de contato pode induzir comportamentos mecânicos diferenciados e localizados no revestimento, como foi discutido no trabalho de Fukumasu *et al.*, (2018), no qual foi observada a transformação das ligações sp^2 em sp^3 em um revestimento *diamond like carbon* (DLC) devido à alta pressão de contato em uma região bem definida.

Neste trabalho, o foco está no efeito das macropartículas no comportamento mecânico e tribológico de um filme comercial e não na síntese de revestimentos com defeitos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar e caracterizar o efeito das macropartículas em um revestimento WC/C durante ensaios de riscamento e de movimento linear alternado. Para isso foram utilizadas técnicas de caracterização química, microestrutural e mecânica associadas aos ensaios experimentais de riscamento e de movimento linear alternado para observar o comportamento das macropartículas.

Análises numéricas do ensaio de riscamento são complementares para alcançar os objetivos e permitir a avaliação da transição entre os mecanismos de dano e falha de uma macropartícula.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS

Revestimentos podem ser definidos como camadas de materiais aplicadas a uma determinada superfície, com o objetivo de proteger e/ou aumentar o desempenho de um sistema (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Os revestimentos podem ser usados em diferentes aplicações, tais como elementos decorativos, proteção contra corrosão, diminuição do coeficiente de atrito e desgaste (SANDERS; ANDERS, 2000; DONNET; ERDEMIR, 2008). Dentre as aplicações de revestimentos na indústria tem-se como exemplos: ferramentas de corte, engrenagens e pistões, os quais precisam ter alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito (JIANG *et al.*, 2003; CRUZ *et al.*, 2006).

Com o intuito de melhorar o desempenho tribológico de sistemas mecânicos, existem diversos tipos de revestimentos utilizados. Dentre eles, os revestimentos baseados em carbonetos, nitretos e sulfetos têm sido selecionados por sua elevada dureza e alta resistência ao desgaste ou baixo coeficiente de atrito (GUBISCH *et al.*, 2005; PASCHKE *et al.*, 2010; BENEDETTI *et al.*, 2017). Os revestimentos a base de carbono, como o carbono como diamante (“Diamond like carbon” – DLC), podem combinar baixo coeficiente de atrito, associado a hibridização sp^2 , e alta dureza, associada a hibridização sp^3 (DONNET; ERDEMIR, 2008; KALIN; VIŽINTIN, 2005). No entanto, além de um bom desempenho tribológico, é necessário que os revestimentos possuam boa adesão ao substrato (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Para alcançar uma boa adesão, utiliza-se uma intercamada com elevada afinidade química entre os elementos (HOLLECK; SCHIER, 1995). Sendo que, os revestimentos com camadas intercaladas (multicamadas) têm sido utilizados como uma alternativa ao problema de adesão (BULL; JONES, 1996)

Revestimentos multicamadas consistem na repetição regular e consecutiva, de pelo menos duas fases distintas (KOEHLER, 1968), apresentando periodicidade, conforme mostra o esquema da Figura 3. A vantagem da utilização de revestimentos multicamadas, comparados aos revestimentos com uma única camada, é a possibilidade de utilizar materiais diferentes, onde a energia para propagação de trincas seja maior, proporcionando maior tenacidade a fratura do revestimento (BULL; JONES, 1996; CHEN; BULL, 2009).

Figura 3 - Esquema de periodicidade de um revestimento multicamada

Fonte: Adaptado de Araujo (2016).

Dentre os revestimentos multicamadas, a combinação de camadas duras, como carbonetos, e camadas macias, como o carbono amorfo, tem sido utilizada devido à resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito obtido (WÄNSTRAND; LARSSON; HEDENQVIST, 1999; YANG *et al.*, 2015). Uma solução apresentada na literatura para componentes mecânicos, como rolamentos e engrenagens, foi o revestimento com as camadas intercaladas de carboneto de tungstênio e carbono amorfo (WC/C) (MURAKAWA *et al.*, 1999; BOBZIN *et al.*, 2009; BENEDETTI *et al.*, 2017). Como visto anteriormente, o carbono pode apresentar características auto lubrificantes na forma de grafite (maior concentração de ligações sp^2) e dureza elevada na forma de diamante (maior concentração de ligações sp^3) (DONNET; ERDEMIR, 2008). Já o carboneto de tungstênio (WC) é um material com elevada dureza (16 – 22 GPa) e alto ponto de fusão (2830 °C). Estas propriedades tornam o WC um material que se adequa em aplicações de componentes, que trabalham sob elevadas temperaturas e esforços (GUBISCH *et al.*, 2005).

O revestimento WC/C pode ser obtido pelo processo de deposição física a vapor (“Physical Vapor Deposition” – PVD), sendo que as propriedades mecânicas, tribológicas e de adesão do revestimento estão ligadas diretamente com os parâmetros do processo de deposição e com as condições superficiais do substrato. (PALDEY; DEEVI, 2003; JIN *et al.*, 2009; MATTOX, 2010).

2.1.1 Deposição Física a Vapor (PVD)

O processo de deposição física a vapor (PVD) envolve a atomização ou vaporização de um material alvo para ser depositado sobre um substrato e, assim, ocorrer a formação do revestimento (MATTOX, 2010). Dentre as técnicas PVD, a evaporação a plasma ou *plasma sputtering* se destaca pela versatilidade e boa qualidade da superfície ao final do processo.

No processo de evaporação a plasma, ocorre a transferência de quantidade de movimento por meio do bombardeamento de íons contra um material alvo, o qual é vaporizado e seus átomos ou moléculas são transferidos para a superfície do substrato, formando um filme (JOHN, 2005). No entanto, este método apresenta baixas taxas de deposição, baixa eficiência na ionização e elevado aquecimento do substrato, de modo que esta técnica foi aprimorada, utilizando-se um *magnetron*, para focar o plasma no material alvo (KELLY; ARNELL, 2000; MATTOX, 2010)

O processo de “*magnetron sputtering*” utiliza um campo magnético configurado paralelamente à superfície do alvo, restringindo o movimento de elétrons secundários à vizinhança do alvo e, assim, aumentar a probabilidade da ocorrência de uma colisão de elétrons ionizantes e melhorar a taxa de deposição (KELLY; ARNELL, 2000; MATTOX, 2010).

Outra forma de se evaporar o material do alvo é pelo uso de um arco catódico, no qual o material alvo é aquecido por descargas elétricas intensas durante o processo (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). A deposição por arco catódico usa uma corrente elétrica maior que 10 A e voltagem menor que 50 V para vaporizar o material do cátodo e depositar sobre o substrato (ANDERS, 2004).

2.2 DEFEITOS EM REVESTIMENTOS

Defeitos em revestimentos são definidos como distorções na superfície ou na microestrutura do revestimento, de acordo com a literatura (CARVALHO; HOSSON, 2001; PANJAN *et al.*, 2009). Os revestimentos depositados pelo processo PVD utilizando a técnica de arco catódico, em geral, apresentam defeitos na superfície. Porém, outras fontes de defeitos incluem variações na rugosidade, resíduos devido ao processo de limpeza ou partículas depositadas na superfície do filme em crescimento (ČEKADA *et al.*, 2007).

Dentre os diversos processos PVD existentes, o processo de deposição por arco catódico é um dos que mais se observa ocorrência de macropartículas. Isto ocorre porque durante o processo de vaporização a arco, a corrente de alta densidade causa a erosão do cátodo por uma combinação entre fusão e vaporização. Dessa forma, partículas sólidas ou fundidas podem ser destacadas do material do alvo sem serem completamente vaporizadas (BOXMAN; GOLDSMITH, 1992). A Figura 4 apresenta o esquema de uma partícula sólida ou fundida que saiu na forma de uma gota do alvo e se depositou na superfície do revestimento em crescimento. Essas partículas são envolvidas pela estrutura do filme, sendo observada a formação de um defeito no filme ao final do processo.

Figura 4 - a) Esquema do destacamento de uma partícula sólida ou fundida. (b) Partícula atingindo o revestimento. (c), (d) e (e) Geração da distorção no crescimento do filme. (f) Partícula como um defeito no revestimento.

Fonte: Adaptado de Shiao *et al.*, (2003)

2.2.1 Tipos de defeitos

Segundo Panjan *et al.*, (2009), os revestimentos podem apresentar diferentes tipos de defeitos. Estes defeitos aparecem em forma de flocos (Figura 5a), na forma de cone sem a presença de vazios (Figura 5b) e na forma de cone com a presença de vazios (Figura

5c), buraco de agulha (Figura 5c) e vazios (Figura 5d). Além das formas citadas, podem ocorrer defeitos que se originam de alguma imperfeição do substrato, como inclusões e precipitados (Figura 5f).

Figura 5- Tipos de defeitos relacionados com o crescimento de filmes depositados por arco catódico. É possível observar da esquerda para direita exemplos de defeitos em forma de flocos (a), de cone (b e c), de buraco de agulha (pin hole) (d), vazios (e) e defeitos gerados por presença de irregularidades na superfície (f).

Fonte: Adaptado de Harlon; Bexell; Olsson (2009) e Panjan *et al.*, (2009)

Os defeitos apresentados nas Figura 5a, Figura 5b e Figura 5c podem ocorrer em processos PVD e, dessa forma, todos os defeitos que são observados acima da superfície do revestimento, como mostrado na Figura 5a e/ou com as características dos defeitos mostrados nas Figura 5b e Figura 5c, serão considerados como macropartículas neste trabalho.

2.2.2 Características mecânicas e geométricas das macropartículas

Como descrito anteriormente, uma macropartícula pode ser resultado de variações no processo de deposição ou defeitos na superfície do substrato. Estas variações são responsáveis pelo tamanho da macropartícula, distribuição ao longo da superfície e diferentes geometrias (HARLIN; BEXELL; OLSSON, 2009).

A Figura 6 mostra macropartículas dos revestimentos para dois diferentes nitretos de vanádio (Figura 6a: V_2N e Figura 6b: VN), sendo possível observar as variações de altura e diâmetro das macropartículas. Nos trabalhos de Harlin *et al.*, (2009) e Lorenzo-Martin *et al.*, (2013) foram observadas macropartículas com alturas e diâmetros variados, com valores ao redor de 1 µm de altura, acima da superfície do revestimento e, diâmetros de até 6 µm.

Figura 6 – Micrografia de MEV (elétrons secundários) da superfície de dois revestimentos diferentes; a) V2N e b) VN

Fonte: Adaptado de Fallqvist e Olsson (2013)

A Figura 7, obtida com a técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS), mostra uma gota rica em nióbio. Neste caso, esta gota é responsável pela origem de uma macropartícula no revestimento de NbTiN, estudado por La Grange *et al.*, (2016). Além da gota de nióbio, é possível observar a distorção no crescimento das multicamadas ao redor da gota, identificado pelos contornos das linhas tracejadas vermelhas na Figura 7a. Outro fator identificado é a presença de vazios entre o revestimento e gota de nióbio (Figura 7b).

Figura 7-Vista em corte transversal no microscópio eletrônico de transmissão mostrando uma gota de Nb e o revestimento de Nb-Ti-N ao redor: a) É possível observar que o crescimento das multicamadas, logo acima da gota, foi distorcido em relação a região sem a gota; b), c) d) Mostram que a gota é composta apenas de Nb.

Fonte: Adaptado de La Grange *et al.*, (2016)

A influência local da existência dessa gota de nióbio nas características do recobrimento, tais como variações na composição química, formação de vazios e

crescimento colunar irregular, podem levar a diminuição local das propriedades mecânicas do revestimento. Esta hipótese é reforçada pelo comportamento das macropartículas do revestimento NbTiN. Ao observar a trilha de desgaste, após ensaio de riscamento (Figura 8) verifica-se que as macropartículas apresentam deformação plástica (região circulada em vermelho da Figura 8b) diferentemente do revestimento ao redor, o qual apresenta falha frágil nas bordas do risco. Pode-se também observar algumas macropartículas, que possivelmente foram destacadas (região indicadas pelas setas em vermelho na Figura 8b). Além disso, a Figura 8c mostra como as macropartículas de nióbio são deformadas/fragmentadas, deixando uma trilha de fragmentos de nióbio nas regiões do revestimento.

Figura 8- Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) da trilha do ensaio de riscamento em um revestimento Nb_{0.18}Ti_{0.82}N; a) imagem mostrando microtrincas na trilha do ensaio de riscamento; b) Ampliação da trilha de riscamento mostrando macropartículas deformadas (região circulada em vermelho) e destacadas como as indicadas pelas setas vermelhas, após o ensaio de riscamento; c) Micrografia obtida por MEV (elétrons retroespalhados) da trilha de nióbio de uma gota que foi fragmentada após o ensaio de riscamento

Fonte: Adaptado de La Grange *et al.*, (2016)

Tkadletz *et al.*, (2014) observou macropartículas com propriedades diferentes em um revestimento de TiAlTaN. Esse revestimento, com 33 GPa de dureza, foi depositado por PVD. É importante observar que a elevada dureza do revestimento de TiAlTaN está

relacionada principalmente a concentração de Ta, o qual é responsável pela redução dos poros, tornando as colunas mais densas (SUI *et al.*, 2016). Além disso, o aumento da concentração de Ta contribui para reduzir o tamanho de grão e induzir a mudança de orientação preferencial dos planos (111) para os planos (200). Embora o revestimento TiAlTaN tenha uma estrutura densa, Tkadletz *et al.*, (2014) observou três diferentes comportamentos mecânicos para as macropartículas: 1- comportamento similar ao revestimento; 2- falha da interface entre a macropartícula e o revestimento e 3- fragmentação completa das macropartículas.

Nos estudos conduzidos por Drnovsek *et al.*, (2016) foi avaliado um revestimento de TiAlN na configuração esfera-disco rotativo. Neste caso, os autores observaram a fragmentação parcial das macropartículas após um único ciclo de rotação e a fragmentação total da macropartícula após quatro ciclos (Figura 9), independentemente da dureza da esfera utilizada na configuração esfera-disco (850 HV e 3350) e diferentes números de ciclos (1, 4, 16, 64 e 128 ciclos). Uma possível causa para a fragmentação parcial e total das macropartículas com o número de ciclos foi proposto Drnovsek *et al.*, (2016). Os autores utilizaram a técnica de feixe de íons localizados (*Focused ion beam* - FIB), para observar a seção transversal das macropartículas após 4 ciclos. Foram identificadas propagações de trincas na região de interface da macropartícula com o revestimento Figura 9c.

Figura 9 - Micrografia obtida utilizando MEV (elétrons secundários) do revestimento de TiAlN, mostrando o comportamento mecânico e a morfologia das macropartículas na trilha de desgaste após 1 e 4 ciclos de deslizamentos contra uma esfera de alumina; a) Macropartículas após o primeiro ciclo; b) Macropartículas totalmente fragmentadas (c) Seção transversal do defeito, utilizando a técnica FIB, onde ocorreu a formação de trinca na interface do defeito com o revestimento após 4 ciclos.

Fonte: Adaptado de Drnovsek *et al.*, (2016)

A Figura 10 apresenta o destacamento das macropartículas e a consequente formação de vazios no revestimento. Neste caso, reportado por Panjan, Drnovsek e Kovac (2018), foram utilizadas esferas de alumina para o ensaio de múltiplos ciclos em configuração esfera-disco. Esse mecanismo de destacamento é mais pronunciado com o número de ciclos, como pode ser observado na comparação entre as Figura 10a e Figura 10b.

Figura 10 – Imagem de perfilometria 3D após múltiplos riscos. As setas pretas indicam as regiões onde havia um defeito arrancado, mostrando ao longo dos ciclos o surgimento de novos vazios. a) 4 passes e b) 16 passes

Fonte: Adaptado de Panjan; Drnovsek; Kovac, (2018)

Dessa forma, a literatura reporta três comportamentos para as macropartículas: deformação, fragmentação e destacamento. Para estes dois últimos, a transição entre comportamentos ocorreu em função do número de ciclos (PANJAN, DRNOVŠEK e KOVAČ, 2018). Neste trabalho, não foi reportada transição entre a ocorrência de deformação, fragmentação ou destacamento.

2.3 FALHA NA INTERFACE

A região de interação entre dois materiais distintos, como entre um revestimento e um substrato, é definida como interface. Essa interface indica uma separação discreta entre propriedades, composições e características de dois materiais e pode ser classificada como interface: abrupta, composta, por difusão ou união mecânica, como mostra a Figura 11. A interface abrupta ocorre quando não existe afinidade química entre o substrato e o filme a ser depositado; a interface composta é produzida por reações químicas entre os dois materiais; a interface por difusão ocorre quando um dos materiais (substrato ou revestimento) é difundido para o outro e, por fim, a interface por união mecânica é produzida pelo acoplamento geométrico desses materiais (OHRING, 1992).

Figura 11 - Esquema para tipos de interface. a) Abrupta; b) composta; c) difusão e d) união mecânica

FONTE: Adaptado de Ohring, (1992)

As regiões de interfaces podem ocorrer tanto entre revestimento/substrato quanto para regiões com defeitos no próprio revestimento. A Figura 12 mostra duas colunas com crescimento irregular, sendo possível observar a interface entre as colunas e o revestimento (CARVALHO; DEHOSSON, 2001). A presença de diversas interfaces na microestrutura do podem levar a regiões com baixa aderência (DRNOVŠEK *et al.*, 2016), promovendo a perda de propriedades mecânicas e de resistência à fratura (FALLQVIST; OLSSON, 2013; TKADLETZ *et al.*, 2014). Além disso regiões com colunas irregulares tendem a apresentar uma menor adesão com o revestimento, sendo uma zona preferencial para propagação de trincas (DRNOVŠEK *et al.*, 2016). Nesse caso, a energia de adesão pode ser definida como a energia (por unidade de área) necessária para transformar reversivelmente uma interface em duas superfícies livres (SIEGEL; HECTOR; ADAMS, 2002).

Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão transversal do crescimento colunar irregular, oriundos de um defeito da superfície do substrato. A imagem em alta resolução mostra as camadas nestas regiões seguem a direção das colunas distorcidas.

Fonte: Adaptado de Carvalho; DeHosson (2001)

2.3.1 Zonas Coesivas

Uma forma de se analisar a falha de interfaces é utilizar o modelo de zonas coesivas (*Cohesive Zone Model – CZM*), como indicado por Fukumasu e Souza (2006), Ahmhmed et al., (2012), entre outros. O CZM permite definir uma relação de tração-separação para a falha da interface utilizando resultados experimentais. A Figura 13 mostra essa relação, em que na fase I ou etapa de carregamento, o elemento não apresenta nenhum tipo de dano e a tensão na interface aumenta linearmente até a tensão máxima (σ_{max}) e separação máxima (δ_{max}). Nas fases II e III, a interface apresenta algum nível de dano, de modo a apresentar uma redução da rigidez. A nucleação do dano na interface é definida pelo par tensão e separação máximas (σ_{max} , δ_{max}). A propagação do dano na interface é definida pela perda de rigidez e é controlada pela área sobre da curva tração-separação. A integral da desta curva até a separação final (δ_c) representa a energia de fratura (Γ) ou a energia necessária para separar completamente as duas superfícies (HYUN *et al.*, 2015).

Figura 13 – Curva tensão-separação para o modelo CZM que rege o comportamento de uma superfície entre duas regiões com propriedades diferentes.

Fonte: (HYUN *et al.*, 2015).

Fukumasu e Souza (2006), utilizaram um modelo em elementos finitos para estudar o efeito de algumas variáveis, como a força normal e a tensão residual, no ensaio de indentação instrumentada de um revestimento de TiN. Os autores utilizaram o modelo de zonas coesivas para determinar a falha na interface e o método de elementos finitos estendido (*eXtended Finite Element Model* – XFEM) para analisar as trincas coesivas no revestimento. Foi observada uma boa correlação entre as curvas de força-profundidade de penetração experimentais e com as simuladas. Nessas curvas, os eventos de *pop-in* (região onde ocorre um deslocamento sem variar a carga), foram correlacionados com a nucleação e propagação da trincas coesivas no filme (Figura 14a e Figura 14b), pois no caso sem trincas coesivas, não foram observados esses eventos (Figura 14c). Adicionalmente, foi observado que as falhas de interface também não produziram eventos de *pop-in*, pois os casos apresentados na Figura 14 apresentaram trincas na interface filme/substrato.

Figura 14 – Análise numérica de um ciclo de indentação em um revestimento, onde a distribuição da tensão principal do revestimento é apresentada . a) Formação de um trinca única e a ocorrência de pop-in na curva de carga-deslocamento; b) formação de múltiplas trincas e pop-ins na curva de carga-deslocamento; c) Imagem do revestimento sem falha coesiva e a curva de carga deslocamento sem a presença de pop-in.

Fonte: Adaptado de Fukumasu; Souza, (2006)

Embora os trabalhos usualmente utilizarem o CZM para modelar a interface filme/substrato, neste trabalho, essa técnica foi utilizada para modelar a interface entre a macropartícula e o revestimento, o que permitiu avaliar o comportamento de uma macropartícula durante o ensaio de riscamento.

2.4 ENSAIOS DE RISCAMENTO

Ensaio de riscamento podem ser utilizados para avaliar a adesão e os modos de falha de revestimentos cerâmicos, segundo a norma ASTM C1624 de 2015. Esta norma permite definir forças normais críticas (L_C) que geram diferentes tipos de dano ao revestimento. Esses danos devem ser bem definidos e reprodutíveis, como a primeira carga em que ocorre a falha coesiva (L_{C1}) e a primeira carga em que ocorre a falha adesiva do filme (L_{C2}).

Simulações numéricas, utilizando o método dos elementos finitos, permitem aprimorar o entendimento do comportamento mecânico e de falha de revestimentos durante um ensaio de riscamento, incluindo propriedades mecânicas, comportamento tribológico e falhas adesivas e coesivas (FUKUMASU; SOUZA, 2006 ; .ALI; SEBASTIANI; BEMPORAD, 2015)

A simulação de ensaios de riscamento para avaliar o comportamento de revestimentos também foi utilizado por Holmberg *et al.*, (2003). Neste caso, os autores desenvolveram um modelo tridimensional de elementos finitos para calcular as tensões e deformações, permitindo identificar possíveis concentradores de tensões na superfície revestida, além de prever a magnitude da força L_{C1} . Os resultados mostraram que o modelo criado, descreve as tensões e esforços que incorporam o comportamento elástico e plástico do revestimento, representando os fenômenos do caso experimental. Estes resultados indicam que é possível desenvolver ferramentas numéricas que podem ser aplicadas e aprimoradas para a modelagem de revestimentos e defeitos como macropartículas.

Uma ferramenta de análise numérica modular desenvolvida no Laboratório de Fenômenos de Superfície, denominada TriboCODE (FUKUMASU *et al.*, 2018), permite avaliar mecanismos de abrasão (módulo *TC Abrasion*), propriedades de materiais (módulo *TC Bulk Material Properties*) e propriedades do revestimento (módulo *TC Coatings*).

Fukumasu *et al.* (2018) acoplaram estes três módulos para analisar a distribuição de tensões durante um ensaio de riscamento de um filme de DLC sobre um substrato de aço. Nesse trabalho, foram combinados resultados numéricos e experimentais para avaliar a influência da pressão de contato na hibridização do carbono amorfo (Figura 15), em que a simulação numérica permitiu observar altas pressões de contato que podem induzir a mudança das ligações atômicas.

Figura 15 - Pressão de contato no revestimento devido ao movimento do indentador: a) Distribuição espacial instantânea da pressão de contato e b) detalhe da região de contato.

Fonte: Adaptado de Fukumasu *et al.*, (2018)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os materiais e metodologia utilizada para avaliar as propriedades e comportamento tribológico de um revestimento comercial.

3.1 SUBSTRATO E REVESTIMENTO

Embora a motivação deste trabalho tenha sido o aumento de eficiência de sistemas mecânicos, os substratos dos corpos de prova selecionados foram de aço AISI H13. O aço AISI H13 tem sido utilizado como padrão em muitas das análises conduzidas no Laboratório de Fenômenos de Superfície, seu comportamento foi avaliado em diferentes condições de ensaio, por exemplo ensaios esfera-disco (Figura 16), e em diferentes trabalhos (SERIACOPI, 2013) (DURANGO, 2016) (FUKUMASU et al., 2018). Para os ensaios, o corpo de prova deve ter uma superfície polida com rugosidade R_a inferior a $0,8 \mu m$ (ISO 1302). A avaliação desse parâmetro de rugosidade pode ser feita pela técnica de interferometria por correlação de coerência (“*Coherence Correlation Interferometry*” – CCI), utilizando um equipamento Taylor Hobson com a técnica de perfilometria óptica. O valor final deste parâmetro é uma média de 5 medições em três amostras diferentes. Manter valores de rugosidades dentro da faixa de uma superfície polida é importante para evitar possíveis influências da superfície no substrato no revestimento. A dureza do substrato também deve ser superior a 5 GPa, para representar aplicações de sistemas mecânicos, a qual foi avaliada utilizando o triboindentador Hysitron TI-950 e representa a média de 4 medições em três amostras.

Figura 16 – Esquema do conjunto esfera disco com as medidas geométricas utilizadas para os substratos

Fonte: Próprio autor

O revestimento foi depositado sobre o aço AISI H13 e sobre a esfera de aço AISI 52100, em que ambos os aços foram temperados e revenidos antes da deposição. O revestimento utilizado para a superfície do disco e da esfera foi uma versão comercial de um sistema multicamadas de carboneto de tungstênio/carbono amorfo (WC/C) com uma intercamada de cromo metálico, produzido na planta da *Oerlikon Balzers Inc.* em Jundiaí – São Paulo – Brasil. Maiores detalhes do processo de deposição podem ser encontrados na literatura (FARGES; BOSCH; BERGMANN, 1989; HARLIN; BEXELL; OLSSON, 2009; MADEJ, 2014).

3.2 TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

As principais características dos revestimentos são: composição química, microestrutura, estrutura atômica, fases cristalinas, propriedades mecânicas e topografia (HE *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2018; PU; HE; WANG, 2015; CAI *et al.*, 2016, FALLQVIST; OLSSON, 2013, ALI *et al.*, 2010; EL MRABET *et al.*, 2011).

As caracterizações das amostras utilizadas neste trabalho foram feitas no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), na central de multiusuários da Universidade Federal do ABC (UFABC) e no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta para analisar a microestrutura dos revestimentos. As imagens de elétrons secundários permitem observar a topografia da superfície do revestimento ou de um defeito, enquanto os elétrons retroespalhados fornecem imagens da variação de composição (MALISKA, 2013). Já o detector de energia de dispersão de raios-X (EDS) permite fazer análises semi-quantitativas da composição química (MALISKA, 2013).

A Figura 17 mostra as seções que foram avaliadas no revestimento utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quanta FEG 450. A análise da espessura e microestrutura do revestimento foi observada na seção transversal do disco revestido, obtida pelo corte da amostra como mostra Figura 17a. Esse corte foi realizado com o auxílio de uma cortadora de precisão Isomet 5000. A amostra foi embutida e preparada metalograficamente até o polimento com sílica coloidal. As estruturas colunares do revestimento foram observadas utilizando a superfície de fratura do filme, em que um

entalhe foi feito em uma das fatias da seção transversal (Figura 17b), a qual foi imersa em nitrogênio líquido, possibilitando obter uma fratura frágil da amostra (Figura 17c). Essa superfície de fratura permite observar a seção transversal do revestimento, incluindo suas estruturas colunares e os defeitos presentes ao longo da espessura do filme.

Figura 17 – Esquema das seções da amostra, analisadas no MEV. a) Seção transversal analisada; b) Região onde foi realizada um entalhe para auxiliar na quebra por fratura frágil; c) Região da amostra analisada.

Fonte Próprio autor

3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) fornece informações sobre a composição e as ligações químicas entre os elementos na superfície analisada. Nesta técnica, os fótons incidem na amostra e os elétrons são excitados devido ao efeito fotoelétrico (HUFNER, 2003). Os elétrons excitados ganham energia suficiente para saírem da amostra e capturados por um detector.

Uma das aplicações do XPS é a identificação de ligações química entre elementos devido a excitação eletrônica. A energia cinética de um elétron expelido é quantizada em função da ligação e estado eletrônico dos elementos. Como exemplo, a Figura 18 apresenta o espectro energéticos dos elétrons detectados para a ligação entre carbonos. A

energia característica para a ligação sp^2 é 284,2 eV do espectro C1s. Já os elétrons expelidos do carboneto de tungstênio apresentam energia de 283,1 eV do espectro C1s. Quando observamos o espectro referente ao orbital 4f do tungstênio, a ligação referente ao carboneto de tungstênio é indicada nos níveis de energia de 32 eV e 34,2 eV.

Figura 18 - (a) Espectro XPS para W4f com os picos em 32 e 34,2 para o carboneto de tungstênio e (b) espectro XPS para o nível C1s mostrando os picos localizados em 283,1 eV, 284,2 eV e 285,1 eV que correspondem ao carboneto de tungstênio, carbono-grafite e carbono-desordenado

Fonte: Adaptado de Xu *et al.*, (2009)

Neste trabalho, a medição dos elétrons foto-excitados foi realizada por um espectrômetro da ThermoFisher, modelo K-alpha+. Um monocromador baseado em um cristal de quartzo permite a focalizar os raios-X, provenientes de um anodo de alumínio, na amostra. Neste sistema, o feixe de raios-X pode ser configurado para tamanhos entre 30 μm e 400 μm em passos de 5 μm . As análises de perfil de profundidade foram realizadas após a limpeza da superfície de 1 x 1 mm^2 , utilizando íons de argônio com energia de 4 keV. A deconvolução dos picos foi feita com o método de subtração de fundo de Tougaard e aproximação por curvas com distribuição gaussiana. As energias de ligação foram referenciadas pelos espectros C1s e W4f.

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

A identificação das estruturas cristalinas em revestimentos pode ser identificada utilizando a técnica da difração de raios-X. Usualmente, revestimentos cerâmicos apresentam pequenas espessuras comparado ao substrato, o que demanda o uso da técnica de difração de baixo ângulo para permitir que apenas o material do revestimento seja avaliado (PUJADA; TICHELAR; JANSSEN, 2008).

O princípio da técnica de difração de raios-X, consiste em que um feixe com um determinado comprimento de onda incide sobre uma estrutura cristalina tridimensional periódica, assim ocorrendo o fenômeno de difração para os planos que satisfazem a lei de Bragg (PATTERSON, 1939), dada pela Equação (1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. (1)}$$

Nessa equação, λ é o comprimento de onda incidente, θ é o ângulo de Bragg, d é a distância entre os planos cristalinos e n é um número inteiro.

É importante ressaltar que o perfil de difração fornece informações importantes, sendo que a forma e a largura do um perfil podem representar o tamanho médio de cristalitos e micro deformações na microestrutura (ICHIKAWA, 2013) .

Neste trabalho as fases cristalinas do revestimento analisado foram determinadas utilizando um difratômetro Rigaku Multiflex, com monocromador de grafite, anodo Cu K α , que possui comprimento de onda de 0,154 nm. A tensão de trabalho foi de 40 kV, com corrente de 20 mA. Ensaios preliminares foram realizados para determinar o ângulo incidente fixo de 4°, permitindo a análise da estrutura cristalina do revestimento sem a influência do substrato. A identificação das fases foi realizada com auxílio do software *Crystallographica Search Match* e comparação com a literatura (ABAD *et al.*, 2010; CARVALHO; DEHOSSON, 2001).

3.2.4 Microscopia de varredura por sonda

A topografia do revestimento foi avaliada utilizando a técnica de microscopia de varredura por sonda (SPM). A técnica consiste na varredura de uma área da superfície pelo contato de uma ponta, usualmente de diamante, contra o material a ser analisado. Esta ponta é acoplada a um sensor piezoelétrico que gera sinais elétricos em função da variação de altura no contato. Essa varredura da superfície foi realizada utilizando o equipamento Hysitron Ti950 da Bruker Inc., no qual foi empregada uma ponta cono-esférica de diamante com 10 μ m de diâmetro de arredondamento da parte esférica (Figura 19). Todas as áreas medidas possuem tamanho de 10 x 10 μ m. Os dados obtidos nas medições por SPM foram processados utilizando o programa Talymap 06 da Taylor Hobson Inc.

Figura 19 – Micrografia obtida por MEV (elétrons secundários) de uma ponta cônica

Fonte: Próprio Autor

3.2.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas medidas neste trabalho foram a dureza e o módulo de elasticidade, os quais são importantes para o comportamento tribológico do sistema. Devido a reduzida espessura dos revestimentos, métodos tradicionais como dureza Rockwell C ou microdureza Vickers não são utilizadas devido a possível influência do substrato nas medidas (FISCHER-CRIPPS, 2006). Adicionalmente, essas técnicas utilizam cargas elevadas (>100 mN), o que favorece a formação de trincas em revestimentos com comportamento frágil.

A técnica de indentação instrumentada, utilizando baixas cargas normais (<100 mN), permite obter algumas propriedades mecânicas do filme com a mínima influência do substrato. Essa técnica consiste em um ciclo de carregamento e descarregamento, produzindo uma curva carga-deslocamento como indicada na Figura 20.

Figura 20 – Curva de carga-deslocamento

Fonte: adaptado de Oliver; Pharr, (2004)

Nessa figura, h_{max} é a profundidade máxima de penetração, h_f é a profundidade após o descarregamento, $S = \frac{dp}{dh}$ permite o cálculo da rigidez dos materiais e P_{max} é a máxima carga aplicada. Nessa técnica, a dureza é calculada utilizando a equação (2), em que $A(hc)$, a área de contato do indentador com amostra durante o carregamento máximo.

$$H = \frac{P_{max}}{A(hc)} \quad \text{Eq. (2)}$$

O uso recorrente do indentador promove o desgaste da ponta e, para reduzir a influência desse desgaste, uma função calibração de área de contato é utilizada, dada pela equação (3):

$$A(hc) = C_0hc^2 + C_1hc + C_2hc^{1/2} + C_3hc^{1/4} + C_4hc^{1/8} + C_5hc^{1/16} \quad \text{Eq. (3)}$$

Uma vez que a área de contato ($A(hc)$) e a rigidez (S) foram estimadas é possível determinar o módulo reduzido de elasticidade pela equação (4):

$$Er = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A_c}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Apesar do método de Oliver e Pharr ser amplamente utilizado, limitações devem ser consideradas, tais como tamanho da indentação, rugosidade, materiais que formam empilhamento na borda (*pile-up*), inclinação da amostra ou de uma determinada partícula na amostra (FISCHER-CRIPPS, 2006). Adicionalmente a espessura do revestimento também é uma limitação, recomenda-se que a profundidade máxima de penetração não ultrapasse 10% da espessura do filme, de modo a evitar a influência das propriedades do substrato nas medições (BUNSHAH, 2001).

Devido as limitações do método de Oliver e Pharr, neste trabalho, a dureza e o módulo reduzido de elasticidade do revestimento WC/C foram obtidos pelo acoplamento entre simulações numéricas e medições experimentais. Uma ponta cono-esférica de diamante, com diâmetro de arredondamento de 10 μm , foi utilizada no módulo de baixa carga (<10 mN) do triboindentador Ti950 da Bruker Inc para a medição das curvas de força-deslocamento (P-h). Foram feitas medições no revestimento (região sem defeitos de superfície) e no topo das macropartículas. No total, 15 medições com carga de 2 mN e ciclo 5-2-5 (5 segundos de carregamento, 2 segundos de patamar e 5 segundos de descarregamento) foram realizadas. Devido ao tamanho reduzido das macropartículas, imagens de SPM foram utilizadas para localizar e indicar as regiões a serem medidas por indentação.

Após a medição das curvas P-h, um modelo em elementos finitos foi desenvolvido para reproduzir as curvas medidas e, assim, estimar o módulo de elasticidade e a dureza do filme e das macropartículas. Nesse procedimento, apresentado por Ban; Karki; Kim (2014) na caracterização de materiais de rocha terrestre, definem-se faixas de valores para os parâmetros a serem analisados e, com um conjunto assintótico de resultados obtidos por um processo iterativo (Figura 21), determinam-se os valores que produzem a melhor correlação entre os resultados de simulação numérica e ensaios experimentais.

Figura 21 – Análise numérica para obtenção das propriedades mecânicas de uma rocha por meio do processo iterativo para se obter a correlação das curvas numéricas com a experimental.

Fonte: Ban; Karki; Kim, (2014)

Neste trabalho foram utilizados dois modelos axissimétricos do processo de indentação: sistemas revestimento/substrato e macropartícula/revestimento/substrato. Os parâmetros de entrada para a simulação escolhidos foram: o módulo de elasticidade e a tensão crítica do revestimento, a qual está relacionada com a dureza do recobrimento. Todas as outras variáveis foram mantidas constantes no processo iterativo. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura, em termos do módulo de elasticidade e da dureza do filme, pois estas são as variáveis comumente reportadas na caracterização de filmes cerâmicos.

A Figura 22 mostra o modelo numérico, denominado modelo de indentação, consistindo de um indentador cônico rígido (diâmetro da ponta de $10\ \mu m$), um substrato revestido e uma macropartícula. Para o caso da medição das propriedades do filme, o modelo considerava apenas o substrato recoberto homogêneo, sem a macropartícula. A espessura do revestimento foi medida em $1,6\ \mu m$ e a altura de substrato foi de $20\ \mu m$. A geometria das macropartículas foi definida com base nos resultados deste trabalho e

maiores informações serão apresentadas no capítulo 4. De modo geral, a geometria média foi definida como um cone com semi-ângulo (α) de $68,3^\circ$ e altura, acima da superfície do revestimento, de $1,5\ \mu\text{m}$. O modelo simula o ensaio experimental de indentação instrumentada, de modo que a mesma carga máxima utilizada foi de 2 mN. A dureza foi calculada utilizando a equação (2), com a área de contato obtida para o carregamento máximo da simulação.

Figura 22 – Modelo numérico para reproduzir características gerais do revestimento

Fonte: Próprio Autor

Foram realizadas 19 simulações variando os parâmetros de módulo de elasticidade de 118 GPa até 125 GPa e, as tensões críticas para serem obtidas deformações residuais de 5 GPa a 9 GPa para o revestimento. Já para a macropartícula, foram variados os parâmetros de módulo de elasticidade, sendo avaliados valores de 45 GPa até 60 GPa e tensões críticas para deixar a deformação residual de 2 GPa a 3,3 GPa. As propriedades do substrato, constante para todas as simulações, foram módulo de elasticidade 210 GPa e tensão de escoamento de 1,4 GPa, similares as utilizadas por Seriacopi, (2018). O total de 62.009 elementos do tipo CAX4R foram utilizados para discretizar o sistema macropartícula/revestimento/substrato.

3.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico das macropartículas foi analisado utilizando dois ensaios diferentes: movimento alternado linear (lubrificado) e riscamento (a seco). Análises numéricas, complementares ao ensaio de riscamento, permitiram avaliar

localmente o efeito da carga normal do riscador sobre o comportamento de uma macropartícula.

3.4 ENSAIO DE MOVIMENTO ALTERNADO LINEAR

Os ensaios de movimento alternado linear foram realizados utilizando o equipamento Optimol SRV[®] v.4, na configuração esfera-disco, ilustrada na Figura 23.

Figura 23 - SRV na configuração esfera-disco e esquema com as medidas da esfera e do disco.

Fonte: Adaptado de Cousseau; Ruiz Acero; Sinatora, (2016)

As condições experimentais foram definidas como: trilha percorrida pela esfera de 2 mm, com frequência de 25 Hz e carregamento crescente de 0 a 150 N, com incremento de 5 N a cada 20 segundos. Para estas condições, a máxima velocidade de deslizamento durante o movimento alternado é de 0,16 m/s, o que promove a ocorrência de regime de lubrificação limítrofe. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente com um lubrificante composto pela mistura de Poli-Alpha-Olefina (PAO) dos grupos IV e VI sem aditivos. A Tabela 1 mostra todos os parâmetros para este tipo de ensaio. Três testes foram realizados no mesmo disco, em regiões posicionadas à 90°.

Esferas com superfícies homogêneas foram usadas para cada teste, de modo a minimizar contaminação e falhas induzidas no revestimento da esfera devido a sua fixação. No total, nove repetições foram feitas utilizando 9 esferas e 3 discos. Em todos os casos, tanto as esferas quanto os discos estavam revestidos com o revestimento WC/C.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nos ensaios de movimento alternado realizados no equipamento SRV

Parâmetros	Descrição
Nº de Ensaios	9 ensaios usando o par tribológico WC/C comercial
Comprimento da trilha	2 mm
Frequência	25 Hz
Carga crescente	0 a 150 N (incremento de 5 N a cada 20 s com dois aumentos pontuais de 10 N)

3.5 ENSAIO DE RISCAMENTO

Os ensaios de riscamento foram realizados para avaliar a evolução do comportamento mecânico do revestimento e das macropartículas em função da carga normal aplicada, permitindo determinar as cargas críticas de adesão entre as interfaces. O ensaio foi realizado utilizando um tribômetro Bruker UMT-2 com ponta cônica Rockwell C, com raio de 200 μm e ângulo de 120°. Foi utilizada carga de rampa, de 0 a 40 N, ao longo do risco de 3 mm de comprimento. A duração total do ensaio foi de 18 s. Adicionalmente, ensaios com carga normal constante de 10 N, 15 N e 18 N foram realizados para estudar o comportamento das macropartículas antes da falha adesiva do revestimento. Todos os ensaios seguiram a norma ASTM C1624 (2015).

3.6 ANÁLISE NÚMERICA DO ENSAIO DE RISCAMENTO

O comportamento mecânico e tribológico de uma única macropartícula foi avaliado utilizando a plataforma de tribologia digital TriboCODE desenvolvida no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Universidade de São Paulo (FUKUMASU *et al.*, 2018). A solução das equações da mecânica do contato e do comportamento dos materiais é realizada pelo programa Abaqus® da Dassault Inc.

O modelo de riscamento foi desenvolvido usando o módulo *TC-Abrasion* da plataforma TriboCODE, permitindo analisar o comportamento local de uma macropartícula durante o riscamento. A Figura 24 apresenta este modelo, no qual um penetrador cilíndrico com 50 μm de diâmetro desliza sobre a superfície do revestimento. Foram mantidas as mesmas propriedades mecânicas encontradas ao final do processo

iterativo do modelo de indentação. Além disso, a interface entre a macropartícula e o revestimento foi modelada utilizando a técnica de zonas coesivas (CZM) (FUKUMASU; SOUZA, 2014), na qual tensões críticas normais e de cisalhamento foram definidas como a tensão limite para ocorrência de deformação residual da macropartícula, determinada pelo modelo de indentação. Essas tensões críticas definem a nucleação das trincas na interface, enquanto que a energia de falha define a propagação dessas trincas. Devido à ausência de valores na literatura para a energia de falha das interfaces entre estruturas colunares do revestimento WC/C, foram utilizadas constantes que permitiam reproduzir o comportamento das macropartículas observado nos ensaios de riscamento.

Figura 24 – Modelo numérico para avaliar as características de uma macropartícula durante um ensaio de riscamento: O ângulo α foi definido como 68,3° e altura de 1,5 μm para a macropartícula. Todos os resultados foram obtidos a partir do plano central.

Fonte: Próprio Autor

As cargas normais aplicadas na simulação numérica de riscamento foram constantes, com valores de 1 mN e 100 mN, para um comprimento de 20 μm . Um total de 786.300 elementos hexaédricos do tipo C3D8 foram aplicados neste modelo. O algoritmo explícito, implementado no ambiente de simulação Abaqus® da Dassault Inc., foi utilizado para a solução numérica do sistema. A formulação de contato foi baseada no algoritmo de contato geral, permitindo a definição dinâmica de pares de contato ao longo do riscamento. Embora este modelo tenha sido construído em 3 dimensões, apenas os resultados no plano central foram avaliados neste trabalho. Além disso, a energia de

fratura da interface foi obtida pelo método iterativo e comparada com os valores encontrados na literatura por Siegel; Hector; Adams, (2002). Importante ressaltar que foram consideradas pressões de contatos aproximadas as dos ensaios de riscamento experimentais, de modo a obter um comportamento realístico das macropartículas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões sobre a caracterização microestrutural, mecânica, química e do comportamento mecânico do revestimento WC/C utilizado neste trabalho. Será apresentado um modelo de mecanismo para o comportamento da macropartícula em função da carga aplicada à superfície do revestimento combinando resultados da simulação numérica e dos ensaios de riscamento.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

O corpo de prova de aço AISI H13 utilizado apresentou rugosidade $Sa\ 0,009 \pm 0,001\ \mu m$, o que representa uma superfície polida e dureza de $6,4 \pm 0,6\ GPa$, que satisfaz as condições que foram estabelecidas para este estudo.

A composição da superfície do revestimento foi analisada pelas técnicas de difração de raios-X rasante e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

A Figura 25 apresenta o difratograma obtido da superfície do revestimento. Esse difratograma apresenta um pico em $37,5^\circ$ com uma largura à meia altura (FHMW) de $7,83^\circ$. Difratogramas com picos largos (grandes valores de FHMW) indicam a presença de pequenos cristalitos no material e, a posição do pico encontrado, sugere que esses cristalitos apresentam fase não estequiométrica WC_{1-x} , rica em tungstênio com orientação $\langle 111 \rangle$ (PU; HE; WANG, (2015)). É importante ressaltar que a varredura completa sem a utilização de baixo ângulo, mostrando os picos para a intercamada de cromo e de ferro α referente ao substrato, estão no apêndice A.

Figura 25 - Difratograma do revestimento WC/C. O pico do carboneto de tungstênio não-estequiométrico (WC_{1-x}) foi observado em $37,5^\circ$.

Fonte: Próprio Autor

A Figura 26 mostra os espectros deconvoluidos para os estados de ligação C1s do carbono e W4f do tungstênio. Os picos identificados na Figura 26a ocorrem em 283 eV, referente a ligação W-C, em 284 eV, referente a hibridização sp^2 da ligação entre carbonos e em 286 eV, referente a ligação C-O. Já o espectro das energias para o tungstênio, apresenta picos em 31,7 eV, referente a ligação W-C, em 33,79 eV, referente a ligação entre tungstênios e em 35,33 eV, referente a ligação W-O. Essa identificação é reportada na literatura por Mo, Zhu (2011) e Pu; He; Wang, (2015).

A presença dos picos indicando as ligações entre tungstênio e carbono confirma a presença de carboneto de tungstênio e, o pico em 33,79 eV do espectro W4f indica a presença de grande quantidade de ligações entre tungstênio, o que corrobora a indicação da existência da fase não estequiométrica do WC_{1-x} , observado com a técnica de DRX. A presença dessa fase sugere não homogeneidade de composição do filme, o que permite ocorrer diferenças localizadas no comportamento mecânico, tribológico e de fratura, como observado por Tkadletz et al. (2014), Drnovsek et al. (2016) e El Mrabet; Abad; Sánchez-López (2011).

Figura 26 - Espectro do C1s e W4f; a) O pico em 284 eV representa as ligações sp^2 , 283 eV representa o carboneto de tungstênio e 286 eV as ligações (C=O); b) O pico 31,68 eV confirma a presença de WC e o pico 33,79 eV mostra a presença de ligações W-W

Fonte: Próprio autor

A Figura 27 apresenta os resultados da topografia do revestimento WC/C depositado no disco de AISI H13. Esses resultados, obtidos com a técnica SPM, indicam regiões localizadas com alturas na faixa de 0,15 μm até 1,5 μm e largas entre 2 μm e 10 μm . Essas regiões representam as macropartículas isoladas ou em formação de

clusters, como ilustra a Figura 27d. As pequenas protuberâncias na superfície do revestimento (Figura 27a e Figura 27b) representam macropartículas menores ou individuais. Já as grandes regiões (Figura 27c) indicam aglomerados de macropartículas.

As imagens de relevo (Figura 27a, Figura 27b e Figura 27c) e a região indicada pelo círculo vermelho na imagem de MEV (Figura 27d) sugerem que as macropartículas são formações com uma estrutura multi-colunar de crescimento irregular, o que favorece a formação de um maior número de interfaces no material.

Figura 27 - Imagem obtida por SPM da perfilometria das macropartículas no revestimento WC/C para determinar as alturas dos defeitos; a) Mostra pequenas macropartículas com alturas 0,15 μm e b) Macropartículas médias (0,6 μm); c) Grandes macropartículas (1,5 μm); d) Micrografia obtida por MEV do corte da seção transversal por fratura frágil do revestimento mostrando macropartículas com diferentes tamanhos.

Fonte: Próprio autor.

A estrutura tridimensional heterogênea interna de uma macropartícula pode ser melhor observada na Figura 28, a qual apresenta a seção transversal do revestimento analisado. Na Figura 28, a região destacada pelo contorno em vermelho indica o formato cônico da macropartícula, a qual foi originada em uma irregularidade a superfície do substrato. Essa irregularidade promoveu um crescimento irregular da estrutura colunar do

revestimento, podendo levar a variações localizadas do comportamento mecânico devido a possível redução da adesão dessa região heterogênea, como foi observado por Carvalho e DeHosson (2001) e Panjan, Drnovsek e Kovac (2018). Estas dimensões e características morfológicas também foram observados por Panjan et al. (2009), Shiao, Chang e Shieu (2003), Carvalho *et al.* (2003), Čekada *et al.* (2007) e Mattox (2010). Adicionalmente, nesta figura, é possível observar a estrutura multicamadas do revestimento, intercalando camadas de WC com carbono amorfo.

Figura 28 - Micrografia obtida por MEV da microestrutura heterogênea do revestimento WC/C, mostrando a seção transversal do revestimento. Em destaque pelo contorno vermelho mostrando uma macropartícula.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 29 é possível observar a superfície do revestimento WC/C com diversas macropartículas na superfície, apresentando diversos tamanhos. Este tipo de característica da superfície é reportado na literatura por autores como Farges; Bosch; Bergmann, (1989) Madej, (2014), Wang *et al.*, (2000) e está associado às condições de geração do plasma, rugosidade da superfície e partículas externas.

Figura 29 – Micrografia obtida por MEV da superfície do revestimento WC/C. É possível observar macropartículas com tamanhos diferentes ao longo da superfície.

Fonte: Próprio autor

4.1.1 Propriedades mecânicas do revestimento e das macropartículas

O módulo de elasticidade e a dureza do revestimento e das macropartículas foram avaliados utilizando um procedimento numérico-experimental do processo de nano-indentação.

O modelo de indentação foi utilizado para produzir curvas P-h, tanto para o revestimento quanto para as macropartículas, com diferentes combinações de propriedades mecânicas. Dessa forma, um processo iterativo de comparação entre curvas experimentais e numéricas permitiu encontrar os valores de módulo de elasticidade e tensão crítica para produzir deformações residuais no filme que melhor reproduziram o comportamento observado pelas curvas experimentais.

Para validar o modelo, as medições do revestimento, sem as macropartículas, foram comparadas com a literatura em termos de módulo de elasticidade e dureza. A Figura 30 mostra curvas P-h representativas do processo de indentação, resultantes dos procedimentos experimentais e numéricos para o revestimento. Os parâmetros que resultaram na melhor correlação entre as curvas experimentais e numéricas indicam um

módulo elástico de 125 GPa e para uma dureza de 9,85 GPa para o revestimento em uma região sem macropartículas. Estes valores são compatíveis aos apresentados por Liujordancatcom et al. (2005), Solzak e Polycarpou (2006) e Bernardes et al. (2017), sugerindo que o procedimento numérico/experimental adotado neste trabalho permite obter as propriedades mecânicas analisadas.

Figura 30 - Curvas de carga - deslocamento durante a indentação do revestimento. Cada curva representa uma simulação (curvas coloridas) que foi comparada com a medida experimental (curva preta) para encontrar o módulo de elasticidade e a dureza, segundo a melhor correlação.

Fonte: Próprio Autor

Utilizando o modelo para determinação das propriedades mecânicas de uma macropartícula com tamanho intermediário (Figura 27b), a melhor correlação entre as curvas experimentais e as simulações numéricas, resultou um módulo de elasticidade de 55 GPa e dureza de 5,22 GPa (Figura 31). Este resultado indica uma dureza inferior ao revestimento, uma hipótese para esta diferença, pode ser a presença da fase WC_{1-x} e de ligações W-W. Sui *et al.*, (2016) mostraram como a mudança de concentração de um determinado elemento químico, no caso deste autores o Ta, pode alterar as propriedades mecânicas do revestimento, seja por diminuir o tamanho de partícula, propiciar uma estrutura colunar mais densa ou a mudança de planos preferencias. Analogamente, algumas macropartículas podem ter apresentado menor dureza, por possuírem maiores

tamanho, mudança de plano preferencial e colunas menos densas. No entanto neste trabalho não foram realizadas medições de composição de forma isolada considerando apenas as macropartícula. Logo mesmo apresentando indícios, que existem macropartículas com composição e microestrutura diferente do revestimento, isto pôde ser considerado apenas uma hipótese para explicar os valores de dureza inferiores ao revestimento.

Figura 31 - Curvas de carga - deslocamento durante a indentação da macropartícula. Cada curva representa uma simulação (curvas coloridas) que foi comparada com a medida experimental (curva preta) para encontrar o módulo de elasticidade e a dureza, segundo a melhor correlação.

Fonte: Próprio autor

4.1.2 Resultados do ensaio de movimento alternado linear

A Figura 32 apresenta uma micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste representativa dos 9 ensaios realizados na configuração esfera-disco em movimento alternado com carga incremental até 150 N. A Figura 32b apresenta uma região no centro da trilha, na qual é possível observar os vazios deixados pela remoção das macropartículas durante o ensaio. Além disso, é possível observar as marcas de desgaste na trilha (Figura 32b), isto pode ter ocorrido em função das macropartículas destacadas terem se tornado um terceiro corpo e, atuarem como partículas abrasivas, durante os ensaios de

deslizamento. A literatura reporta que a presença de múltiplas macropartículas no revestimento promove o aumento do desgaste (HARLIN; BEXELL; OLSSON, 2009) e, a falha do filme (LORENZO-MARTIN *et al.*, 2013). Assim, entender a dinâmica do comportamento das macropartículas, quando submetidas a esforços de contato, pode ajudar a prevenir ou evitar falhas no filme e o desgaste prematuro dos sistemas revestidos.

Figura 32 –(a) Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste da esfera e do disco depois do ensaio de movimento alternado linear.;(b) Mostra a ampliação da trilha de desgaste ((a)-disco) onde pode-se observar regiões onde macropartículas foram removidas de dentro da trilha de desgaste.

Fonte: Próprio autor

4.1.3 Resultados dos ensaios de riscamento

Para entender o efeito das macropartículas do ponto de vista de desgaste, ensaios de riscamento, com passada única, foram realizados tanto sob condições de carga incremental quanto sob carga constante.

Para os ensaios de carga incremental, com valor máximo de carga de 40 N, os sinais de emissão acústica são apresentados na Figura 33a. A Figura 33b mostra uma oscilação no sinal de emissão acústica para a faixa de carga entre 12 N e 15 N, que representa exatamente o destacamento de alguns aglomerados de macropartículas como pode ser observado na Figura 33c. Esses resultados indicam a ocorrência de dois eventos distintos: eventos na faixa de carga de 12 N a 20 N e acima de 20 N. Imagens de MEV da região das trilhas revelaram que os eventos relacionados a faixa de carregamento entre 12 N e 20 N representam, predominantemente, o destacamento das macropartículas sem a ocorrência da falha adesiva do filme (Figura 33c). Já para cargas maiores que 20 N, foi observada a ausência de macropartículas, além de falhas coesivas e adesivas do revestimento (Figura 33d). Segundo a norma (ASTM, 2015) as trincas observadas na Figura 33d são conhecidas como trincas de tensão a arco, já o sinal de emissão acústica mostra que para as carga de 22 N. houve o destacamento completo do revestimento, como pode ser observado na Figura 33d.

Figura 33 – Gráfico do sinal de emissão acústica pela carga normal. a) e d) Pode-se observar a falha adesiva do revestimento; b) e c). A pequena variação no sinal de emissão acústica para cargas entre 12 N e 15 N mostrou o início do destacamento das macropartículas.

Fonte: Próprio autor

A Figura 34 mostra uma ampliação da região próxima a falha adesiva do revestimento, onde pode-se observar as trincas coesivas no revestimento, propagando-se através e/ou contornando as macropartículas. Ademais, é possível observar a ocorrência de três modos de falha para as macropartículas na região da trilha de riscamento: deformação, fragmentação e destacamento. O modo de deformação é identificado por uma deformação residual da estrutura da macropartícula. Quando os esforços aplicados excedem a capacidade de carga das macropartículas, está se fragmenta em pedaços menores, possivelmente associados à falha das interfaces entre as estruturas colunares irregulares internas à macropartícula. Para esforços ainda maiores, ocorre o mecanismo de destacamento das macropartículas e, de modo a identificar a transição entre estes mecanismos, ensaios de riscamento sob carga constante foram realizados.

Figura 34 – Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados de uma região próxima a falha adesiva do riscamento em rampa. É possível observar três falhas mecânicas para as macropartículas: Fragmentação, deformação e destacamento.

Fonte: Próprio Autor

Com base nas observações da Figura 33, foram definidas as cargas intermediárias de 10 N, 15 N e 18 N para se estudar a dinâmica do destacamento das partículas sem a ocorrência da falha adesiva do revestimento. A Figura 35 apresenta imagens das trilhas de riscamento sob carga constante. Em todos os casos analisados foram observadas macropartículas deformadas. Com relação ao mecanismo de destacamento, a Figura 35a

indica nenhuma região com ausência de macropartículas para a carga de 10 N. Já para a carga de 15 N, a Figura 35b indica algumas regiões com ausência de partículas e, com o aumento da carga para 18 N, a quantidade dessas regiões aumenta (Figura 35c). O mecanismo de fragmentação foi observado apenas para uma macropartícula da trilha da Figura 35b, o que sugere que as cargas selecionadas podem não ter favorecido a ocorrência deste mecanismo.

Figura 35 – Micrografia obtida por MEV do ensaio de riscamento com carga constante; a) Carga de 10 N e não há destacamento das macropartículas; b) Carga de 15 N, pode-se observar algumas macropartículas foram destacadas e c) Carga de 18 N e muitas macropartículas foram arrancadas.

Fonte: Próprio autor

Essa variação na quantidade de regiões com ausência de macropartículas após o ensaio de riscamento, indica que a transição entre os mecanismos de deformação, fragmentação e destacamento é induzida pela carga aplicada à superfície do revestimento. De forma quantitativa, baseado na Figura 35, foi avaliada a porcentagem de macropartículas destacadas e deformadas dentro das trilhas em função da carga normal, como indicado pela Figura 36. Essa figura ilustra a concorrência e transição entre os mecanismos de deformação e destacamento das macropartículas em função da carga aplicada. Na Figura 36 verifica-se, para a carga de 10 N, a deformação de 8% das

macropartículas, sem a ocorrência do destacamento. Em torno de 15N, não se observa um mecanismo predominante em termos de porcentagem de macropartículas destacadas e deformadas. Já para a carga de 18 N, é observada a transição dos mecanismos de deformação para o de destacamento, observando-se macropartículas destacadas em torno de 12,5%.

Figura 36 – Porcentagem de deformação (preto) e destacamento(vermelho) das macropartículas em função da carga.

Fonte: Próprio autor

Uma possível explicação para a deformação das macropartículas pode estar relacionada com a baixa dureza e módulo de elasticidade comparados com os valores do revestimento. Essa variação pode ser atribuída, possivelmente, à presença da fase não-estequiométrica WC_{1-x} , a quantidade significativa de ligações W-W e a existência de interfaces irregulares no interior das macropartículas intermediárias e grandes. Diversos autores reportaram que a concentração de tungstênio em revestimentos WC/C alteram diretamente as propriedades mecânicas (ABAD *et al.*, 2010; EL MRABET; ABAD; SÁNCHEZ-LÓPEZ, 2011; PU; HE; WANG, 2015; SUN *et al.*, 2018). Adicionalmente, o baixo módulo de elasticidade pode estar associado a baixa adesão ou defeitos no ponto

de origem das macropartículas, como reportado por Fallqvist e Olsson (2013) e Panjan, Drnovsek e Kovac (2018).

O mecanismo de destacamento foi associado com a ausência completa das macropartículas na Figura 35. Os esforços envolvidos nesse mecanismo possivelmente promovem a falha da interface, que determina a fronteira entre as macropartículas e as estruturas colunares regulares e irregulares do revestimento. Para entender melhor a interação entre os esforços aplicados, a falha da interface e o comportamento global de uma macropartícula, foram realizadas simulações numéricas do ensaio de riscamento. As propriedades mecânicas utilizadas foram obtidas pelo modelo de indentação.

4.1.4 Análise numérica do comportamento da macropartícula

A existência das macropartículas no revestimento promove a ocorrência de interfaces entre duas regiões com propriedades mecânicas diferentes. Para analisar esse efeito, foram conduzidas simulações numéricas do ensaio de riscamento. Foram realizadas simulações com diferentes cargas normais. A evolução do comportamento mecânico das macropartículas submetidas a diferentes cargas normais pode ser observado na Figura 37. Na Figura 37a, a macropartícula se manteve aderida ao revestimento e sofreu uma deformação pela passagem do indentador com carga de 1 mN. No caso de uma carga maior (100 mN), a Figura 37b indica que a macropartícula foi destacada antes do indentador passar sobre a partícula. Observa-se nessa figura que a resistência da interface foi suficiente para o indentador começar deformar a macropartícula. No entanto, devido à magnitude dos esforços, a interface falha e a macropartícula é destacada da superfície. Apesar de não ter sido considerado o modo de falha coesivo do revestimento, a Figura 34 indica a ocorrência de falhas coesivas no filme, possivelmente intensificadas pelo vazio deixado pelas macropartículas.

Figura 37 – Evolução do comportamento da macropartícula no tempo para o ensaio de riscamento: a) Carga normal 1 mN e b) Carga normal 100 mN

b)

Fonte: Próprio Autor

Assim, é possível observar a transição no comportamento das macropartículas em função da carga normal nos ensaios de riscamento. O incremento da carga normal combinado com a redução da resistência da interface produzida pela irregularidade do crescimento das estruturas colunares e a variação local das propriedades mecânicas permitiu observar os mecanismos de deformação, fragmentação e destacamento das macropartículas. Apesar de não ter sido simulado o processo de fragmentação, as simulações reproduziram os mecanismos de deformação e destacamento, permitindo avaliar que estes dois mecanismos estão associados à resistência da interface e podem ser utilizados de forma benéfica em aplicações de engenharia, tais como utilizar os vazios deixados pelo destacamento das macropartículas como receptáculos de debris ou cavidade lubrificantes.

5 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Neste trabalho foi estudado o comportamento de um revestimento de WC/C comercial submetido a esforços de deslizamento por riscamento único ou movimento alternado. A caracterização mostrou a existência de defeitos que podem influenciar no desempenho do revestimento. Foi feita uma análise utilizando-se diferentes técnicas de caracterização microestrutural, mecânica e tribológica, as quais permitiram observar diferentes comportamentos em função da presença de macropartículas. É importante mencionar que defeitos em revestimentos, como macropartículas, são geralmente apresentados na literatura como algo indesejado, pois podem aumentar a rugosidade da superfície ou atuar como concentradores de tensão, degradando a qualidade da superfície e a capacidade de carga. No entanto, os resultados desse trabalho indicam que as macropartículas podem ser usadas para modificar o comportamento tribológico da superfície em função da carga normal aplicada ao sistema. Dessa forma:

- as caracterizações por difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X identificaram uma fase não estequiométrica de WC_{1-x} , rica em tungstênio com orientação $\langle 111 \rangle$;
- as imagens de seção transversal e da superfície do revestimento sugerem que as macropartículas são formações com uma estrutura multi-colunar de crescimento irregular e apresentam diferentes combinações de altura e diâmetro, com possíveis formações de aglomerados de partículas;
- a utilização do procedimento numérico-experimental do processo de nano-indentação permitiu avaliar as propriedades do revestimento e das macropartículas de forma independente, o que indicou que essas formações irregulares apresentam metade dos valores de dureza e módulo de elasticidade;
- as trilhas dos ensaios de riscamento com carga progressiva indicaram a existência de uma transição entre os mecanismos de falha das macropartículas, em que foi possível observar a deformação, fragmentação e destacamento dessas partículas com o aumento da carga normal;
- as simulações numéricas do ensaio de riscamento indicou que o fator principal para ocorrência de deformação ou destacamento das macropartículas está associado a falha da interface entre essas partículas e o revestimento;

- os resultados numéricos para o caso de maior carga normal (100 mN) indicaram que as macropartículas são destacadas devido ao estado de tensões a frente do riscador e apresentam grande quantidade de movimento, o que inibe a disponibilidade dessas partículas na trilha de riscamento para agirem como partículas abrasivas, favorecendo o desempenho do recobrimento.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito da distribuição das macropartículas sobre o revestimento para o ensaio de movimento alternado linear.
- Caracterizar as forças de adesão nas regiões de crescimento irregular das colunas (interface entre o revestimento e as macropartículas)
- Utilizar o modelo 3D de riscamento para avaliar o efeito de diferentes ângulos, altura e larguras das macropartículas nas propriedades mecânica e de falha.
- Estudar o efeito tribológico local de cada macropartículas com dureza e módulo de elasticidade diferente.
- Utilizar a simulação para estudar o efeito de macropartículas com propriedades de materiais autolubrificante.
- Analisar a porosidade no volume do revestimento.
- Efeitos em ensaios de tração e compressão com distribuição de poros

7 REFERÊNCIAS

- ABAD, M. D.; MUÑOZ-MÁRQUEZ, M. A.; EL MRABET, S.; JUSTO, A.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3490–3500, 2010. Elsevier B.V.
- AHMED, F.; SCHMID, C.; SCHAU, J.; DURST, K. Study on the deformation mechanics of hard brittle coatings on ductile substrates using in-situ tensile testing and cohesive zone FEM modeling. **Surface & Coatings Technology**, v. 207, p. 163–169, 2012.
- ALI, M.; HAMZAH, E.; QAZI, I. A.; TOFF, M. R. M. Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 471–474, 2010. Elsevier B.V.
- ALI, R.; SEBASTIANI, M.; BEMPORAD, E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion. **Materials and Design**, v. 75, p. 47–56, 2015. Elsevier Ltd.
- ANDERS, A. Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 2–3, p. 301–311, 2004.
- ARAUJO, J. A. **Obtenção e caracterização microestrutural e química de recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações tribológicas pelo processo de deposição física de vapor**, 2016. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- ARAUJO, J. A.; SOUZA, R. M.; LIMA, N. B. DE; TSCHIPTSCHIN, A. P. Thick CrN/NbN Multilayer Coating Deposited by Cathodic Arc Technique. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 200–209, 2016.
- ASTM. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. **Astm**, v. 05, n. June 2005, p. 1–29, 2015.
- BAN, H.; KARKI, P.; KIM, Y.-R. Nanoindentation Test Integrated with Numerical Simulation to Characterize Mechanical Properties of Rock Materials. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 42, n. 3, p. 20130035, 2014.
- BENEDETTI, M.; FONTANARI, V.; TORRESANI, E.; GIRARDI, C.; GIORDANINO,

L. Investigation of lubricated rolling sliding behaviour of WC/C, WC/C-CrN, DLC based coatings and plasma nitriding of steel for possible use in worm gearing. **Wear**, v. 378–379, p. 106–113, 2017. Elsevier.

BERNARDES, C. F.; FUKUMASU, N. K.; MACHADO, G. A. A.; MACHADO, I. F. Tribological Behavior of DLC and WDLC Carbon Based Coatings During Reciprocating Wear Tests. **SAE BRASIL INTERNATIONAL CONGRESS AND DISPLAY**, 2017.

BOBZIN, K.; BAGCIVAN, N.; GOEBBELS, N.; et al. Lubricated PVD CrAlN and WC/C coatings for automotive applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 6–7, p. 1097–1101, 2009. Elsevier B.V.

BOXMAN, R. L.; GOLDSMITH, S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control. **Surface and Coatings Technology**, v. 52, n. 1, p. 39–50, 1992.

BULL, S. J.; JONES, A. M. Multilayer coatings for improved performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 78, n. 1–3, p. 173–184, 1996.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications**. New York, 2001.

CAI, X.; XU, Y.; ZHAO, N.; et al. Investigation of the adhesion strength and deformation behaviour of in situ fabricated NbC coatings by scratch testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 299, p. 135–142, 2016. Elsevier B.V.

CARVALHO, N. J. M.; DEHOSSON, J. T. M. Microstructure investigation of magnetron sputtered WC/C coatings deposited on steel substrates. **Thin Solid Films**, v. 388, n. 1–2, p. 150–159, 2001.

CARVALHO, N. J. M.; HOSSON, J. T. M. DE. Characterization of mechanical properties of tungsten carbide / carbon multilayers : Cross-sectional electron microscopy and nanoindentation observations. **Journal of Materials Research**, v. 16, p. 2213–2222, 2001.

CARVALHO, N. J. M.; ZOESTBERGEN, E.; KOOL, B. J.; DE HOSSON, J. T. M. Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1–2, p. 179–189, 2003.

ČEKADA, M.; PANJAN, P.; KEK-MERL, D.; PANJAN, M.; KAPUN, G. SEM study of defects in PVD hard coatings. **Vacuum**, v. 82, n. 2 SPEC. ISS., p. 252–256, 2007.

CHEN, J.; BULL, S. J. Modelling the limits of coating toughness in brittle coated systems. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 9, p. 2945–2952, 2009. Elsevier B.V.

COUSSEAU, T.; RUIZ ACERO, J. S.; SINATORA, A. Tribological response of fresh and used engine oils: The effect of surface texturing, roughness and fuel type. **Tribology International**, v. 100, p. 60–69, 2016. Elsevier.

CRUZ, R.; RAO, J.; ROSE, T.; LAWSON, K.; NICHOLLS, J. R. DLC-ceramic multilayers for automotive applications. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 11–12 SPEC. ISS., p. 2055–2060, 2006.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films**. 2008.

DRNOVŠEK, A.; PANJAN, P.; PANJAN, M.; ČEKADA, M. The influence of growth defects in sputter-deposited TiAlN hard coatings on their tribological behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 171–178, 2016.

DUMINICA, F. D.; BELCHI, R.; LIBRALESSO, L.; MERCIER, D. Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 337, n. January, p. 396–403, 2018. Elsevier.

DURANGO, A. D. Z. **Influência da temperatura, velocidade e força no desgaste e no coeficiente de atrito de materiais para válvulas e sedes de válvulas de motores flex-fuel.**, 2016. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

FALLQVIST, M.; OLSSON, M. The influence of surface defects on the mechanical and tribological properties of VN-based arc-evaporated coatings. **Wear**, v. 297, n. 1–2, p. 1111–1119, 2013. Elsevier.

FARGES, G.; BOSCH, J. P.; BERGMANN, E. Friction and Adhesive Wear Behaviour. **Wear**, v. 135, p. 1–14, 1989.

FISCHER-CRIPPS, A. C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14–15, p. 4153–4165, 2006.

FUKUMASU, N. K.; BERNARDES, C. F.; RAMIREZ, M. A.; et al. Local transformation of amorphous hydrogenated carbon coating induced by high contact pressure. **Tribology International**, v. 124, n. December 2017, p. 200–208, 2018. Elsevier Ltd.

FUKUMASU, N. K.; SOUZA, R. M. Numerical analysis of the contact stresses developed during the indentation of coated systems with substrates with orthotropic properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7 SPEC. ISS., p. 4294–4299, 2006.

FUKUMASU, N. K.; SOUZA, R. M. Numerical evaluation of cohesive and adhesive failure modes during the indentation of coated systems with compliant substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 266–271, 2014. Elsevier B.V.

LA GRANGE, D. D.; GOEBBELS, N.; SANTANA, A.; et al. Effect of niobium onto the tribological behavior of cathodic arc deposited Nb–Ti–N coatings. **Wear**, v. 368–369, p. 60–69, 2016. Elsevier.

GUBISCH, M.; LIU, Y.; KRISCHOK, S.; et al. Tribological characteristics of WC_{1-x}, W₂C and WC tungsten carbide films. **Tribology and Interface Engineering Series**, v. 48, p. 409–417, 2005. Elsevier B.V.

HAINSWORTH, S. V.; UHURE, N. J. Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 3, p. 153–174, 2007.

HARLIN, P.; BEXELL, U.; OLSSON, M. Influence of surface topography of arc-deposited TiN and sputter-deposited WC/C coatings on the initial material transfer tendency and friction characteristics under dry sliding contact conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 13, p. 1748–1755, 2009. Elsevier B.V.

HARLIN, P.; CARLSSON, P.; BEXELL, U.; OLSSON, M. Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7 SPEC. ISS., p. 4253–4259, 2006.

HE, D.; PU, J.; LU, Z.; et al. Simultaneously achieving superior mechanical and tribological properties in WC/a-C nanomultilayers via structural design and interfacial optimization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 420–432, 2017. Elsevier

B.V.

HOLLECK, H.; SCHIER, V. Multilayer PVD coatings for wear protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 76–77, n. 1995, p. 328–336, 1995. Elsevier Science S.A.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012. Elsevier.

HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; RONKAINEN, H.; WALLIN, K.; VARJUS, S. A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces. **Wear**, v. 254, n. 3–4, p. 278–291, 2003.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology**. Second ed. 2009.

HUFNER, S. **Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications**. Second ed. Springer, 2003.

HYUN, H. C.; RICKHEY, F.; LEE, J. H.; KIM, M.; LEE, H. Evaluation of indentation fracture toughness for brittle materials based on the cohesive zone finite element method. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 134, p. 304–316, 2015. Elsevier Ltd.

ICHIKAWA, R. U. **Aplicações do Método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração**, 2013. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JEHN, H. A. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 433–440, 2000.

JIANG, J. C.; MENG, W. J.; EVANS, A. G.; COOPER, C. V. Structure and mechanics of W-DLC coated spur gears. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, n. 1, p. 50–56, 2003.

JIN, Y.; WU, W.; LI, L.; et al. Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 8, p. 4673–4679, 2009.

JOHN, P. . **Plasma sciences and the creation of wealth**. First ed. Village Bhat: Tata McGraw-Hill, 2005.

KALIN, M.; VÍŽINTIN, J. The wear and temperature behaviour of DLC-coated gears lubricated with biodegradable oil. **Wear**, v. 259, p. 1270–1280, 2005.

KELLY, P. . J.; ARNELL, R. . D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KOEHLER, J. . Attempt to Design a Strong Solid. **Physical Review B**, v. 379, n. 1950, 1968.

LIUJORDANCATCOM, S. L.; HUA, D. Y.; WHITTAKER, L.; TAYLOR, S. C. WEAR BEHAVIOR OF W-DLC COATING UNDER RECIPROCATING SLIDING MOTION. WTC2005-6 3364. **Anais...** . v. 3, p.1–2, 2005.

LORENZO-MARTIN, C.; AJAYI, O.; ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R.; WEI, R. Effect of microstructure and thickness on the friction and wear behavior of CrN coatings. **Wear**, v. 302, n. 1–2, p. 963–971, 2013. Elsevier.

MADEJ, M. The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings. **Wear**, v. 317, n. 1–2, p. 179–187, 2014. Elsevier.

MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. 2013.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. Second Edi ed. 2010.

MO, J. L.; ZHU, M. H. Tribological investigation of WC/C coating under dry sliding conditions. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1998–2005, 2011.

EL MRABET, S.; ABAD, M. D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. Identification of the wear mechanism on WC/C nanostructured coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 7, p. 1913–1920, 2011.

MURAKAWA, M.; KOMORI, T.; TAKEUCHI, S.; MIYOSHI, K. Performance of a rotating gear pair coated with an amorphous carbon film under a loss-of-lubrication condition. **Surface and Coatings Technology**, v. 120–121, p. 646–652, 1999.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San diego, 1992.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 01, p. 3–20, 2004.

PALDEY, S.; DEEVI, S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of

(Ti,Al)N: A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 342, n. 1–2, p. 58–79, 2003.

PANJAN, P.; ČEKADA, M.; PANJAN, M.; KEK-MERL, D. Growth defects in PVD hard coatings. **Vacuum**, v. 84, n. 1, p. 209–214, 2009. Elsevier Ltd.

PANJAN, P.; DRNOVŠEK, A.; KOVAČ, J. Tribological aspects related to the morphology of PVD hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 343, n. June 2017, p. 138–147, 2018.

PASCHKE, H.; WEBER, M.; KAESTNER, P.; BRAEUER, G. Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1465–1469, 2010. Elsevier B.V.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review Journals Archive**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PU, J.; HE, D.; WANG, L. Effects of WC phase contents on the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of WC/a-C superlattice coatings. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2039–2047, 2015. Elsevier B.V.

PUJADA, B. R.; TICHELAAR, F. D.; JANSSEN, G. C. A. M. Hardness of and stress in tungsten carbide-diamond like carbon multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 5–7, p. 562–565, 2008.

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

SANDERS, D. M.; ANDERS, A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, p. 78–90, 2000.

SERIACOPI, V. Numerical simulation of the stress field in the AISI H13 steel microstructure during hot forging (Simulação numérica do campo de tensões na microestrutura do aço ferramenta AISI H13 durante o forjamento a quente). , p. 152, 2013.

SERIACOPI, V. **Evaluation of abrasive mechanisms in metallic alloys during scratch tests: a numerical-experimental study in micro-scale**, 2018. Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos.

SHIAO, M. H.; CHANG, Z. C.; SHIEU, F. S. Characterization and Formation Mechanism of Macroparticles in Arc Ion-Plated CrN Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 5, p. C320, 2003.

SIEGEL, D. J.; HECTOR, L. G.; ADAMS, J. B. Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC. **Surface Science**, v. 498, n. 3, p. 321–336, 2002.

SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of WC/C coatings for use in oil-less piston-type compressors. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7 SPEC. ISS., p. 4260–4265, 2006.

SUI, X.; LI, G.; JIANG, C.; et al. Effect of Ta content on microstructure, hardness and oxidation resistance of TiAlTaN coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 58, p. 152–156, 2016. Elsevier Ltd.

SUN, S.; WANG, Y.; LU, X.; et al. Achieving excellent tribological performance of a-C: WC film by controlling sub-nano-structure. **Tribology International**, v. 128, n. July, p. 65–74, 2018. Elsevier Ltd.

TKADLETZ, M.; MITTERER, C.; SARTORY, B.; et al. The effect of droplets in arc evaporated TiAlTaN hard coatings on the wear behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 95–101, 2014. Elsevier B.V.

VANHULSEL, A.; VELASCO, F.; JACOBS, R.; et al. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications. **Tribology International**, v. 40, n. 7, p. 1186–1194, 2007.

WANG, H. W.; STACK, M. M.; LYON, S. B.; HOVSEPIAN, P.; MÜNZ, W. D. The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, n. 2–3, p. 279–287, 2000.

WÄNSTRAND, O.; LARSSON, M.; HEDENQVIST, P. Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 111, n. 2–3, p. 247–254, 1999.

XU, M.; ZHANG, W.; WU, Z.; et al. Mechanical properties of tungsten doped amorphous

hydrogenated carbon films prepared by tungsten plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 17–18, p. 2612–2616, 2009.

YANG, L.; NEVILLE, A.; BROWN, A.; RANSOM, P.; MORINA, A. Effect of lubricant additives on the WDLC coating structure when tested in boundary lubrication regime. **Tribology Letters**, v. 57, n. 2, p. 1–12, 2015.

8 APÊNDICE

8.1 APÊNDICE A: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Figura A1 – Difratoograma do revestimento WC/C mostrando os picos referente ao revestimento WC/C, a intercamada de cromo e o substrato de aço AISI H13.

8.2 APÊNDICE B: MICROGRAFIAS DAS REPETIÇÕES DOS ENSAIOS DE MOVIMENTO ALTERNADO LINEAR

Figura B1 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 2 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 3 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 4 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 5 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 6 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco da esfera com revestimento WC/C

Figura B 7 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco com revestimento WC/C (Polido) e da esfera com revestimento WC/C

Figura B 8 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco com revestimento WC/C (Polido) e da esfera com revestimento WC/C

Figura B 9 – Micrografia eletrônica (elétrons secundários) da marca de desgaste do disco com revestimento WC/C (Polido) e da esfera com revestimento WC/C.