

INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DOS REVESTIMENTOS DE AlCrN E TiAlN

Poliana Santos Souza

Marcelo Araújo Câmara

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PPGMEC-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH - MG
polianassouza1@gmail.com; marcelocamara@demec.ufmg.br

Natália Fernanda Santos Pereira,

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, PPGEPP-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH - MG
natsantos23@gmail.com

Monique de Alvarenga Pinto Cotrim

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PPGEM-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH - MG
moniquecotrim@hotmail.com

Resumo. A energia de superfície (γ) em sólidos é uma propriedade que afeta diretamente o comportamento da molhabilidade e adesão em materiais, no entanto é frequentemente negligenciada em estudos tribológicos, devido à dificuldade na sua caracterização e, pela falta de um entendimento sobre sua correlação com o desgaste tribológico. Por isso, este trabalho teve o objetivo de avaliar as propriedades de dureza por nanoindentação, adesão ao substrato pelo método de indentação Rockwell e energia de superfície calculada pelo método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK). Sendo estas propriedades relacionadas ao contato tribológico dos revestimentos de AlCrN e TiAlN, depositados em aço AISI M2, deslizando contra aço AISI 4340. O comportamento tribológico do sistema TiAlN/AISI M2 X AISI 4340 demonstrou maiores perdas de material por desgaste, apesar de não haver diferenças significativas nos valores de dureza e adesão entre os revestimentos avaliados. Na comparação entre os valores de energia de superfície dos revestimentos, a componente dispersiva do TiAlN demonstrou maior intensidade. A análise das componentes polar e dispersiva da energia de superfície demonstrou influência na interpretação dos mecanismos de desgaste. O trabalho contribui para o entendimento dos fenômenos de superfície no desgaste.

Palavras chave: Energia de superfície, Comportamento tribológico, AlCrN, TiAlN

1. INTRODUÇÃO

Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que estuda o contato entre superfícies em movimento, de modo a propor melhores soluções para controle do atrito e desgaste. O contato tribológico não é trivial de ser compreendido, pois sua dinâmica altera constantemente as interações do sistema (Hutchings e Shipway, 2017). Quando as forças de atrito são muito elevadas no contato, as interações físicas e químicas podem resultar em perda de material e/ou dano superficial, reduzindo a produtividade e tempo de vida útil em materiais e componentes. Quando as forças de interação são superiores a resistência ao cisalhamento, pode ocorrer o rompimento das ligações coesivas (internas) do material mais fraco gerando transferência de material, que intensifica o mecanismo adesivo aumentando o desgaste (Holmberg e Matthews, 2009).

Existe um grande interesse no desenvolvimento de revestimentos tribológicos, tal como AlCrN e TiAlN, que demonstram avanços nas propriedades de resistência ao atrito (Vettivel *et al.*, 2017). Estudos têm indicado melhor espalhamento de lubrificantes em superfície revestida com TiHfN, TiN e CrN, depositados por PVD (physical vapour deposition) (Lugscheider *et al.*, 2003). A adesão de superfícies sólidas é desejável na interface entre revestimentos e substratos, de modo a reduzir possíveis deslocamento do revestimento durante os esforços em trabalho (Clint, 2001). Por outro lado, espera-se uma adesão mínima do revestimento em contato com o contra-corpo no deslizamento, de modo a reduzir o desgaste por adesão da superfície.

A energia de superfície (γ) em sólidos é uma propriedade que afeta diretamente o comportamento da adsorção, molhabilidade e adesão, no entanto é frequentemente negligenciada em estudos tribológicos, devido à dificuldade na sua caracterização e, pela falta de um entendimento sobre sua correlação com o desgaste no deslizamento (Kalin e Polajnar, 2013). Recentemente, Liu, *et al.*, 2018 avaliaram a energia de superfície e o coeficiente de atrito de DLC depositados sobre borracha com diferentes parâmetros de deposição. Os resultados indicaram que o filme com melhor desempenho no deslizamento com metal duro, também teve a maior energia de superfície estimada. As análises de delaminação do filme, baseadas em testes de riscamento, indicaram de modo qualitativo um menor deslocamento em baixas cargas para o revestimento em questão. Sendo, portanto coerente com a adesão da interface entre substrato e revestimento na resposta ao deslizamento. Pang, *et al.*, 2015 demonstraram a influencia do acabamento superficial do

filme de TiN sobre a γ . Diferentes espessuras do filme ocasionaram mudanças estruturais e variação do tamanho de grão, provocando alteração na porosidade e rugosidade do filme. Por fim, trabalhos experimentais vêm demonstrando possíveis influências da γ no comportamento tribológico. Sendo, esta a contribuição da linha de estudo deste trabalho.

2. METODOLOGIA

Os revestimentos de AlCrN e TiAlN foram depositados comercialmente pelo método PVD Sputtering na Balzers SA, em placas de 20x10x5 mm e pinos de topo esférico de 6,0 mm de diâmetro constituídos de aço AISI M2. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com espectroscopia de raios-x (EDS) foi usado para medir a espessura dos filmes e confirmar sua composição química elementar. Para avaliar a adesão qualitativa dos revestimentos, foi aplicado o ensaio de Indentação Rockwell. As técnicas de microscopia eletrônica, espectroscopia e tratamentos de imagens auxiliam na classificação dos padrões de qualidade da adesão, descritos pela norma VDI 3198 (Vidakis *et al.*, 2003). O teste consistiu em três indentações com carga de 60 kgf sobre as superfícies revestidas.

A análise do comportamento tribológico do contato entre pinos revestidos (AlCrN e TiAlN) e discos planos de aço AISI 4340 foi realizada por teste de pino sobre disco. Os testes seguiram a norma ASTM G99/05; sendo à temperatura ambiente; sem lubrificação; velocidade de deslizamento de 1,0 m/s; diâmetro da trilha ($\varnothing$) de 40 mm; carga normal de 5,0 N e uma réplica. As análises das taxas de desgaste dos pinos revestidos após os ensaios foram realizadas com o auxílio do MEV, EDS e perfilometria bidimensional.

Para levantamento da nanodureza e módulo de elasticidade dos revestimentos, foi realizado o teste de nanoindentação instrumentada com um indentador de diamante Berkovich (CSM Instruments) e análise dos dados pelo método de Oliver and Pharr. As indentações foram realizadas em uma matriz de 6x3, com carga máxima de 6,0 mN, em taxa de carregamento de 1,0 mN/s e 10 s de permanência antes do descarregamento.

A técnica mais utilizada para estimar a energia de superfície em materiais, e caracterizar sua hidrofobia, é o ângulo de contato (θ) medido por sêssil da gota estática. O método consiste em gravar a imagem de uma gota em uma superfície, e assim detectar e estudar o ângulo de contato formado no seu perfil. As medições neste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente e ao ar, com uma gota de 10 μ L de água destilada e glicerina, que foram usados como líquidos de referência. Os valores do ângulo de contato foram reportados a partir da média de 24 medidas em diferentes seções da topografia das amostras planas revestidas. Para o cálculo da energia de superfície foi escolhido o método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), mais detalhes do método estão descritos no trabalho de Schuster *et al.*, 2015.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização dos revestimentos

Os espectros da análise de EDS realizada sobre a superfície dos revestimentos de TiAlN e AlCrN, estão apresentados na Fig.1. Os resultados comprovam a presença da composição elementar ternária dos filmes. A proporção entre o elemento alumínio e o metal presente na composição do revestimento, representa 68% no AlCrN e 62% no TiAlN. A espessura das monocamadas dos revestimentos é visualizada pela seção transversal dos revestimentos de AlCrN e TiAlN, e suas respectivas medidas são $6,27 \pm 0,14 \mu\text{m}$ e $3,28 \pm 0,19 \mu\text{m}$, respectivamente. Os valores de espessura foram usados como referência de profundidade no ensaio de nanodureza, do qual foi respeitada a profundidade máxima de indentação inferior a 10% da espessura dos revestimentos. As durezas encontradas foram $20 \pm 9 \text{ GPa}$ para AlCrN e $19 \pm 5 \text{ GPa}$ para TiAlN, sendo os valores coerentes com a literatura (Kumar *et al.*, 2014). A comparação entre a propriedade de dureza dos revestimentos não demonstra diferença estatística entre os revestimentos.

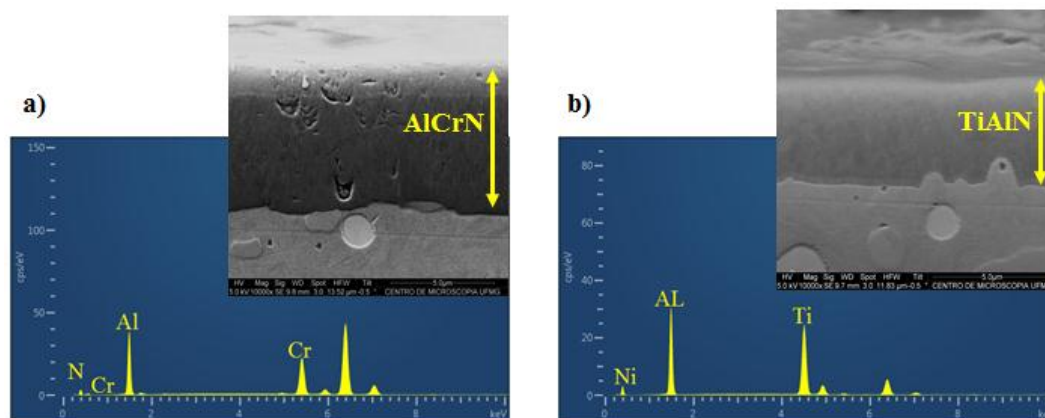


Figura 1 - Análise de EDS e imagens da espessura dos revestimentos em seção transversal, a) AlCrN e b) TiAlN.

As tensões residuais, tanto trativas quanto compressivas, são inevitáveis no processo de deposição de filmes finos devido às diferenças de condutividade térmica entre o revestimento e substrato. Os revestimentos mais espessos vão

concentrar mais tensões, e se estas forem em maioria tensões trativas aumenta o risco da formação de trincas e deslocamento do revestimento mais espesso. Além disso, a maior espessura limita a flexibilidade para seguir as deformações imposta a superfície, e quando o esforço é solicitado altas concentrações de tensões também vão favorecer a falha do revestimento (Holmberg e Matthews, 2009).

3.2. Análise qualitativa da adesão dos revestimentos

A análise visual qualitativa da indentação realizada por meio do MEV não permitiu a distinção entre filme e substrato metálico, Fig.2 - (a) e (b). Sendo, portanto, necessária à análise por mapeamento elementar por EDS na região para identificação do deslocamento do filme após indentação. Assim, a presença do filme de AlCrN confirmada pelo elemento cromo (pontos na cor amarela na Fig.2 - (c)) e para o filme de TiAlN pelo elemento titânio (ponto em alaranja na Fig.2 - (d)). Para o cálculo da área deslocada foi realizado um tratamento da imagem pelo software ImageJ, Fig.2 - (e) e (f). Estes revelaram o percentual de área deslocada em 20% para AlCrN e 21% para TiAlN. Portanto, apesar do revestimento de AlCrN possuir praticamente o dobro da espessura do revestimento de TiAlN, os resultados de adesão do teste de indentação não relataram diferenças significativas entre as avaliações de adesão dos revestimentos.

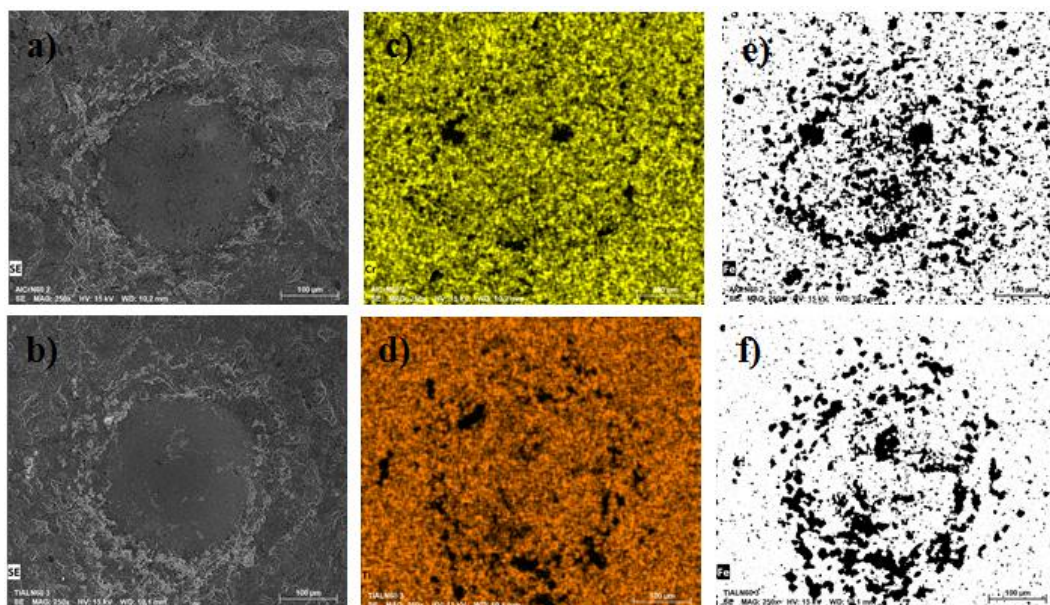


Figura 2 – Indentação sobre o revestimento - (a) AlCrN, (b) TiAlN; Mapeamento por EDS – (c) do elemento Cr em AlCrN, (d) do elemento Ti em TiAlN; Tratamento da imagem indentada por ImageJ – (e) AlCrN, (f) TiAlN.

3.3. Análise do comportamento tribológico

O coeficiente de atrito do contato por deslizamento dos sistemas em estudo está demonstrado na Fig.3. A variação do coeficiente de atrito representa a resistência ao movimento do disco imposto pelo contato do pino. No início da interação ocorre a acomodação dos picos mais altos da superfície, gerando aumento do atrito e crescimento da curva até que o material menos resistente cede a deformações plásticas para a estabilidade do movimento (Huang *et al.*, 1994). Os sistemas em deslizamento apresentaram em média valores similares do coeficiente de atrito (μ), sendo $0,47 \pm 0,04$ para AlCrN x AISI 4340 e $0,51 \pm 0,05$ para TiAlN x AISI 4340. Entretanto, a amplitude das flutuações para o contato com TiAlN se manteve mais acentuada, Fig.3 – (b).

A menor estabilidade do coeficiente de atrito do sistema TiAlN x AISI 4340 pode ter sido diretamente influenciada pelos *debris* que foram gerados ao longo do deslizamento. No contato por deslizamento podem ser produzidos os *debris* do tipo passivo e ativo (Blau, 1981). Os *debris* passivos são removidos da região de contato imediatamente após sua formação e por isso mantêm partículas em tamanhos alongados. Os *debris* ativos participam mais intensamente do processo de desgaste como um abrasivo de interface, sendo, portanto mais finos e granulados. Os detalhes da Fig.3 demonstram os *debris* coletados aleatoriamente após o término dos ensaios, sendo identificado o *debris* passivo (*) para o sistema em contato com o revestimento de AlCrN, e predominância do *debris* ativo para o contato com o revestimento de TiAlN. Este reforça a possível influência dos *debris* no comportamento do atrito, pois ao comparar os coeficientes de desgaste (k) estimados para o disco em aço AISI 4340, sendo $0,44 \pm 0,08 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{mN}$ e $4,88 \pm 1,61 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{mN}$, respectivamente para o contato com AlCrN e TiAlN, fica explícito que o contato com o pino revestido com TiAlN provocou maior desgaste.

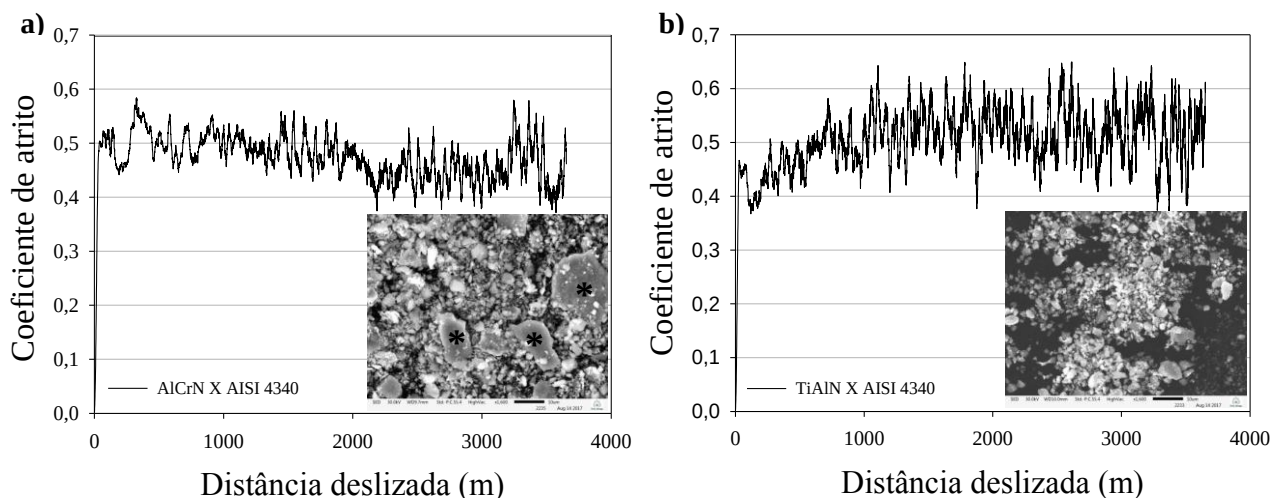


Figura 3 – Curvas de coeficiente de atrito em ensaio de pino sobre disco. a) AlCrN e b) TiAlN. No detalhe, do canto inferior a direita, imagem de debris coletados após ensaios (*debris passivos).

As energias armazenadas e dissipadas nos contatos tribológicos agem de modo particular em cada sistema. A energia mecânica pode ser convertida em calor, vibração (como o som) ou criação de novas superfícies (formação de trincas). Já a energia armazenada no material pode estar relacionada com defeitos micro-estrutural ou deformação permanente na superfície, como o encruamento. Como os ensaios tribológicos foram executados nas mesmas condições, a diferença de comportamento do coeficiente de desgaste pode estar vinculada as propriedades dos respectivos revestimentos, uma vez que este diferencia os sistemas. No entanto, ao compararmos a dureza entre os revestimentos, estes não demonstram diferença significativa, como já mencionando. De modo semelhante, a avaliação da adesão dos revestimentos ao substrato se mantém neutra na análise, por ambos demonstrarem uma adesão aceitável. Assim, se faz pertinente a análise de outras propriedades que possam auxiliar na compreensão dos mecanismos de desgaste. Sendo, portanto na sequência realizada a análise da energia de superfície dos materiais envolvidos no contato tribológico.

3.4. Análise da energia de superfície

A molhabilidade foi estimada pelo ângulo de contato como demonstrado na Fig. 4-a. Os revestimentos apresentaram comportamento hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) com tendência de espalhamento do líquido pela superfície, sendo $\theta_{\text{AlCrN}} = 84 \pm 2^\circ$ e $\theta_{\text{TiAlN}} = 85 \pm 3^\circ$. Os valores da energia de superfície e suas componentes, cálculos por intermédio do ângulo de contato, estão demonstrados na Fig.4-b.

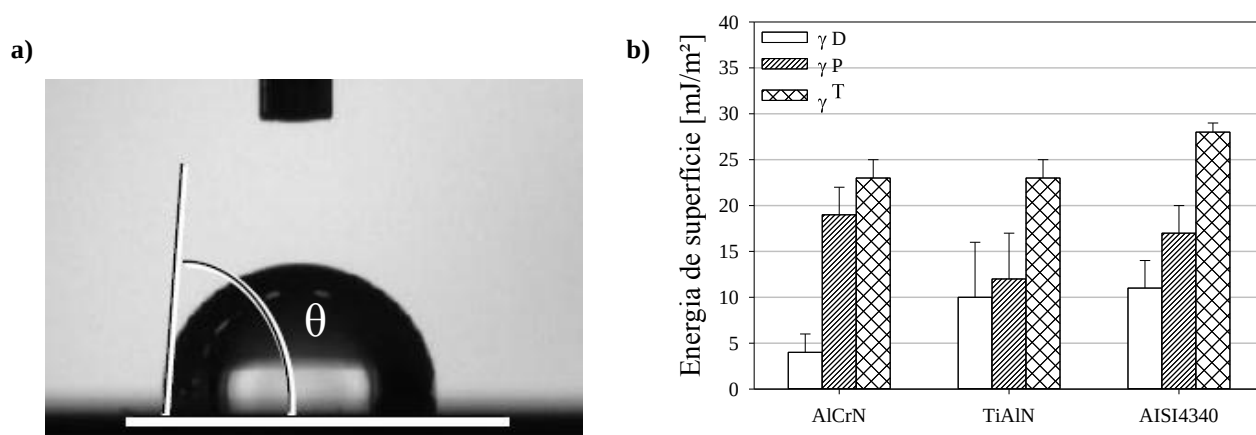


Figura 4– a) Ângulo de contato medido sobre a superfície do revestimento de AlCrN. b) Energia de superfície calculada pelo método OWRK. γ^T = total; γ^P = componente polar e γ^D = componente dispersiva.

A componente polar da energia de superfície se mostra dominante no revestimento de AlCrN. E, na comparação com o revestimento de TiAlN, observa-se uma redução da componente polar e aumento da componente dispersiva, na energia de superfície total do revestimento. Ao relacionarmos estes resultados com o comportamento tribológico no

contato entre TiAlN e o aço AISI 4340, podemos inferir que a melhor proporção entre as componentes polar e dispersiva pode ter favorecido a afinidade superficial no contato. Como consequência, o mecanismo adesivo pode ter intensificado o desgaste pela transferência de material mais macio (aço AISI 4340) que posteriormente se transformou em debris. A comprovada presença dos *debris* ativos no contato com TiAlN reforçam a afinidade entre as superfícies, uma vez que seu aspecto granulado é decorrente permanência na interface de contato.

4. CONCLUSÃO

A avaliação do comportamento tribológico dos revestimentos de AlCrN e TiAlN deslizando contra aço AISI 4340 foi realizada considerando dureza dos revestimentos, adesão ao substrato e as componentes da energia de superfície. As análises de dureza e adesão ao substrato não demonstraram diferenças significativas entre os revestimentos. Entretanto, o comportamento do coeficiente de atrito (μ) e desgaste (k) do contato entre TiAlN e aço AISI 4340 tiveram maiores flutuações e perda de material, respectivamente. A correlação destes resultados com a energia de superfície indicou a interferência da componente dispersiva que pode ter favorecido a afinidade superficial no contato. Como consequência, o mecanismo adesivo pode ter intensificado o desgaste pela transferência de material e produção de *debris* ativos na interface de contato. Com isso, os resultados demonstram que análises de propriedades de superfície, como a energia de superfície, podem auxiliar na interpretação de comportamentos tribológicos em revestimentos cerâmicos.

3. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

4. REFERÊNCIAS

- Blau, P.J., 1981. "Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metals". *Wear*, p. 55-66.
- Clint, J.H., 2001. "Adhesion and components of solid surface energies". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, p.28-33.
- Holmberg, K. e Matthews, A., 2009. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Great Britain.
- Huang, Z.P., Sun, Y., Bell, T., 1994. "Friction behaviour of TiN, CrN and (TiAl)N coatings". *Wear*, p.13-20.
- Hutchings, I. e Shipway, P., 2017. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London.
- Kalin, M. e Polajnar, M., 2013. "The Effect of Wetting and Surface Energy on the Friction and Slip in Oil-Lubricated Contacts". *Tribol Lett*, Vol. 52, p.185–194.
- Kumar, T.S., Prabu, S.B., Manivasagam, G., Padmanabhan, K.A. 2014. "Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications". *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol.21, p.796-805.
- Liu, J.Q., Li, L.J., Wei, B., Wen, F., Cao, H.T., Pei, Y.T., 2018. "Effect of sputtering pressure on the surface topography, structure, wettability and tribological performance of DLC films coated on rubber by magnetron sputtering". *Surface & Coatings Technology*.
- Lugscheider, E. e Bobzin, K., 2003. "Wettability of PVD compound materials by lubricants". *Surface and Coatings Technology*, Vol.165, p.51–57.
- Pang, X., Zhang, L., Yang, H., Gao, K., Volinsky, A.A., 2015. "Residual stress and surface energy of sputtered TiN films". *JMEPEG*, Vol. 24, p.1185–1191.
- Schuster, J.M., Schvezov, C.E., Rosenberger, M.R., 2015, "Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods", *Procedia Materials Science*. Vol. 8, p 732 – 741.
- Vettivel, S., Jegan, R., Vignesh, J., Suresh, S., 2017. "Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition". *Surfaces and Interfaces*, p.1-10.
- Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N., 2003. "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 143-144, p. 481-485.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

INFLUENCE OF SURFACE ENERGY IN THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF AlCrN AND TiAlN COATINGS

Poliana Santos Souza

Marcelo Araújo Câmara

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PPGMEC-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH – MG
polianassouza1@gmail.com; marcelocamara@demec.ufmg.br

Natália Fernandes Santos Pereira,

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, PPGEPP-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH – MG
natsantos23@gmail.com

Monique de Alvarenga Pinto Cotrim

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PPGEEM-UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-901 - BH – MG
moniquecotrim@hotmail.com

Abstract. Surface energy (γ) in solids is a property that affects straight the wettability and adhesion's behavior in materials. However, it is frequently negligence on tribological studies because of the difficulty in its characterization and, by didn't have an understand about its correlation with tribological wear. Thus, the objective of this study was assessing the properties of hardness by nanoindentation, adhesion to substrate by Rockwell indentation method and surface energy was assessed by Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) method. These properties were associated to tribological contact of AlCrN and TiAlN coatings, coated on steel AISI M2, sliding against steel AISI 4340. Coefficient of friction behavior on TiAlN/AISI M2 X AISI 4340 showed larger wear losses, even though there are no significant differences on hardness and adhesion of coatings in work. In the comparison between the surface energy values of the coatings, the dispersive component of TiAlN showed higher intensity. The analysis of the polar and dispersive components of the surface energy showed influence on the interpretation of the mechanisms of wear. The work contributes to the understanding of surface phenomena in wear and tear.

Keywords: surface energy, tribological behavior, AlCrN, TiAlN

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.