

DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2008
2ª MENÇÃO HONROSA SPM

REVESTIMENTOS AUTOLUBRIFICANTES DE ZrCN PARA FERRAMENTAS DE CORTE

E. SILVA^(1,2), M. REBELO DE FIGUEIREDO⁽³⁾, R. ESCOBAR GALINDO⁽⁴⁾, J.P. MENDONÇA⁽²⁾, S. CARVALHO^{(1)*}

(1) Universidade do Minho, Dept. Física, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

(2) Universidade do Minho, Dept. de Eng. Mecânica, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

(3) Christian Doppler Laboratory for Advanced Hard Coatings, Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben, Áustria

(4) Centro de Micro-análisis de Materiales (CMAM-UAM), Cantoblanco, 28049, Madrid, Espanha
sandra.carvalho@fisica.uminho.pt

ABSTRACT: The coatings technology is nowadays widely used in engineering areas. The excellent results in various fields of applications, (from the technologies of manufacturing and machining to the most demanding applications such as tribological ones) have increased the interest on coating materials with more complex structures including micro- and nanostructured materials.

In response to this growing challenge, this paper describes how ZrCN coatings were deposited by reactive magnetron sputtering and investigated with a focus on the mechanical properties such as hardness, Young's modulus and tribological behaviour. Turning tests were conducted in order to evaluate the applicability of ZrCN for cutting operations using the following parameters: $V_c=200\text{m/min}$; $a=0.1\text{mm/rot}$; $f=1\text{mm}$ in a commercial steel EN 30 CrNiMo 8.

An analysis of the elementary composition of the coatings deposited with varying parameters suggested a classification depending on the Zr content in the coating: Zone I, II and III with $C_{Zr} > 60\text{ at.}\%$, $45 > C_{Zr} > 60\text{ at.}\%$ and $C_{Zr} < 40\text{ at.}\%$, respectively. According to X-ray diffraction measurements crystalline phases of ZrN are formed, whereas a tendency to form a more amorphous structure due to the formation of a ZrCN solid solution with increasing C content was observed as well. The mechanical properties of the coatings showing the formation of this solid solution are superior. In term of tribological behaviour the best performance was obtained with the coatings having a low Zr content.

Keywords: ZrCN, PVD, Hard coatings.

RESUMO: A tecnologia de revestimentos é cada vez mais utilizada em engenharia de superfícies. O alcance de excelentes resultados em diversos campos de aplicação têm vindo a despertar cada vez mais o interesse em revestimentos de materiais com estruturas mais complexas, nomeadamente materiais micro e nanoestruturados.

Em resposta a este crescente desafio foram depositados pela técnica de pulverização catódica reactiva em magnetron, revestimentos de ZrCN. Após investigação química os revestimentos foram analisados de forma a obter informação quanto às fases cristalinas formadas, morfologia, propriedades mecânicas e propriedades tribológicas. Testes de torneamento com as seguintes condições nominais de corte foram ainda executados: $V_c=200\text{m/min}$; $a=0,1\text{mm/rot}$; $f=1\text{mm}$; num aço EN 30 CrNiMo 8.

Com a variação dos parâmetros de deposição foram obtidas composições elementares que permitem subdividir os revestimentos em revestimentos de alto (>60%) Zona I, médio ($45 > C_{Zr} > 60\%$) Zona II, baixo (<45%) Zona III teor em Zr, onde se verificaram também diferenças muito significativas nas propriedades obtidas.

A análise de raios-X sugere a formação de fases cristalinas de ZrN com tendência para a amorfização com a diminuição do teor de Zr devido à formação preferencial da uma solução sólida endurecedora de ZrCN.

As propriedades mecânicas são superiores para os revestimentos em que se verifica a formação desta fase. Em termos tribológicos os melhores desempenhos verificam-se nos revestimentos com baixo teor de Zr.

Palavras chave: ZrCN, PVD, Revestimentos duros.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais para ferramentas de corte têm sofrido uma enorme evolução desde o século passado, em particular desde os anos 30. As operações que em 1990 demorariam cerca de 100 minutos demoram hoje menos de 1. A evolução destes materiais pode ser considerada como um dos factores que mais contribui para tornar a indústria mundial numa indústria moderna e eficiente. Da mesma forma, as crescentes e cada vez mais diversificadas e complexas necessidades da indústria são o principal “eixo orientador” que tem levado a uma intensa e continuada investigação neste sector [1,2].

A crescente preocupação ambiental ligada aos processos de produção vem alimentar de uma forma mais intensa a necessidade de evolução de materiais que possuam características tais que seja possível aumentar a produtividade eliminando ou reduzindo o uso de fluidos lubrificantes e/ou refrigerantes.

Com efeito, sucessivas chamadas de atenção em diversos organismos mundiais para o impacto ambiental nefasto de certas tecnologias, levaram à introdução de eixos de orientação (como a série de normas ISO 14000) pelas quais as empresas ditas “amigas do ambiente” se passaram a reger (sobretudo pelo impulso comercial que implicam).

Este conjunto de novas especificações requeridas para ferramentas de corte levou a introduzir o conceito de modificação de superfícies como melhoria dos resultados no desenvolvimento de revestimentos. Assistiu-se então a uma verdadeira revolução desta tecnologia nos anos 70 com a introdução do nitreto de titânio (TiN) sob a forma de revestimento [1-5].

A modificação de superfícies é hoje em dia uma área de engenharia de uso corrente muito versátil, utilizada na melhoria da performance de vários componentes, mas é amplamente utilizada há vários séculos. Esta técnica foi utilizada inicialmente sob a forma decorativa, através da realização de pinturas.

Mais tarde os revestimentos começaram a ser utilizados como método de protecção contra a degradação dos materiais de base. Se inicialmente estes revestimentos começaram por ser simples compostos orgânicos, como as tintas, recentemente evoluíram para revestimentos aplicando dos mais diversos materiais [6].

À sombra desse conceito nasceram então os revestimentos funcionais, nomeadamente os aplicados sobre materiais ferrosos conferindo melhores propriedades ao produto final e com custos bastante inferiores. Aqui começaram a ser aplicados revestimentos de materiais mais resistentes à oxidação mas também com propriedades mecânicas e ópticas muito distintas dos substratos. São exemplos disso, os tratamentos de cromagem, niquelagem, cobreagem, zincagem, nitruração, etc, [7].

Com o evoluir das tecnologias e do conhecimento dos fenómenos físicos presentes no comportamento da matéria foram-se desenvolvendo novas técnicas de produção de revestimentos, nomeadamente PVD (Deposição Física em Fase de Vapor) e CVD (Deposição Química em Fase de Vapor),

permitindo a produção de revestimentos com propriedades que se podem ajustar às mais diversificadas aplicações.

A aplicabilidade de revestimentos alarga-se hoje a um vastíssimo conjunto de áreas tecnológicas, desde os revestimentos puramente decorativos [8-11], revestimentos com propriedades electrónicas e de barreira selectiva interessantes para diversas aplicações [12], revestimentos protectores contra a degradação de materiais determinados ambientes específicos [13-15], revestimentos para ferramentas de corte [16-21], revestimentos de baixo atrito [22-26], revestimentos para aplicações biomédicas [27,28], etc.

Esta evolução conduziu ao desenvolvimento de revestimentos com estruturas mais complexas onde se enquadram com grande potencial os revestimentos nanoestruturados. Estes materiais que consistem em átomos quimicamente diferentes desenvolvem-se a partir de uma acumulação preferencial de uma espécie química no interior dos cristais (dimensões inferiores a 100 nm) ou nas fronteiras, originando um sistema onde pequenas partículas estão envolvidas por uma matriz, por exemplo para revestimentos de TiSiN crescidos segundo determinadas condições [16], cristalites de TiN numa matriz amorfa de Si₃N₄. Os efeitos destas fronteiras de grão nas propriedades e desempenho destes materiais policristalinos tornam-se mais significativos com a diminuição do tamanho. Os mecanismos de deformação usuais estão inibidos neste tipo de materiais. As evidências experimentais sugerem que as deslocções são raras em materiais nanoestruturados. O inconveniente destes revestimentos superduros é que têm um comportamento frágil quando se ultrapassa o limite elástico do material (a altas pressões de contacto), já que aparecem microfracturas que se propagam rapidamente pelo material provocando falhas prematuras [16,29].

As crescentes e cada vez mais complexas necessidades da indústria desencadearam um intenso estudo nos materiais designados como “carbonitretos de metais de transição” (MeCN). Este tipo de sistema ternário oferece propriedades que podem ser ajustadas pelas diferentes condições de processamento e diferentes composições químicas, podendo obter-se assim propriedades como elevada dureza (>45 GPa), elevado módulo de elasticidade (>620 GPa), baixo coeficiente de atrito (<0,15) e baixo coeficiente de desgaste ($1,2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) [22,23,26,30-34].

Com base no amplo conhecimento deste sistema, e em parte devido ao facto do titânio (Ti) e zircónio (Zr) pertencerem ao mesmo período da tabela periódica e também pelo facto dos compostos TiN e ZrN possuírem propriedades mecânicas e tribológicas semelhantes, a investigação rumou no sentido de validar que propriedades muito semelhantes ao sistema TiCN seriam alcançadas para o sistema ZrCN [34-37].

Esta previsão veio a confirmar-se, tendo sido registados resultados de durezas que variam de H=25 GPa [34] a H=45 GPa [36], e de coeficientes de atrito de $\approx 0,35$ [37] a $\approx 1,2$ [35].

Estes resultados associados a uma maior estabilidade química dos compostos baseados em Zr fazem antever que estes materiais poderão ser promissores para aplicações em ferramentas de corte. O objectivo principal deste trabalho consiste em produzir revestimentos de ZrCN caracterizar as suas propriedades químicas e mecânicas e relacionar estas propriedades com o desempenho em operações de torneamento.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os revestimentos foram produzidos num equipamento de deposição pertencente ao Laboratório de Revestimentos Funcionais II, do Departamento de Física, da Universidade do Minho.

O sistema de vácuo é constituído por uma câmara principal cilíndrica com cerca de 0,4m de diâmetro e 0,29m de altura (“Balzers DUO 012A” e “Alcatel PTM 5400”), uma antecâmara (Edwards E2M18), medidores de pressão e controladores de fluxo de gases. O sistema de deposição é constituído por dois magnetrões assimétricos não balanceados em configuração campo fechado, associados a duas fontes de tensão “Höttinger PGF 2500 e 7500DC”, um porta substratos dotado de movimento planetário (Fig. 1) ao qual se encontra associada uma fonte de tensão dc “Delta” para permitir a sua polarização durante a deposição, ou uma fonte pulsada “ENI RPG-50” para efectuar o “etching” (bombardeamento iónico dos substratos). Este sistema possui uma resistência de aquecimento no interior da câmara principal.



Fig. 1- Representação esquemática da câmara de deposição utilizada.

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados vários substratos para que a caracterização fosse facilitada: aço rápido M2 (AISI) para efectuar os testes tribológicos; aço inoxidável 316 (AISI) para a medição das durezas e análise química; silício monocristalino para a caracterização estrutural; pastilhas de corte WC-Co “TNMG 16 04 08-QM H13A” para avaliar o desempenho em serviço e para que os resultados possam ser comparados com resultados anteriormente reportados.

Os substratos antes de serem introduzidos na câmara de deposição foram sujeitos a limpeza por ultra-sons durante 15 minutos álcool.

Antes da deposição propriamente dita os substratos foram sujeitos a “etching” cujas parâmetros estão apresentados na tabela 1 assim como os parâmetros de deposição estão apresentados na tabela 2.

Os restantes parâmetros relevantes para a análise dos revestimentos produzidos encontram-se apresentados na tabela 3, onde se pode observar a variação do fluxo de N_2 utilizada na produção dos revestimentos. A espessura dos revestimentos produzidos foi avaliada pelo teste da calote,

tendo sido usado um equipamento “CSM CALOTEST Compact” do Laboratório de Análise de Superfícies do Departamento de Física da Universidade do Minho Campus de Azurém. Para determinar a composição química elementar dos revestimentos de ZrCN foram efectuadas medições por duas técnicas distintas. Para as medidas de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Incandescente (GDOES) foi utilizado um equipamento denominado por “Jobin Yvon RF GD Profiler”, pertencente ao Instituto de Ciencia e Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) equipado com um ânodo de 4mm de diâmetro e a operar em modo rf (rádio frequência) com a potência aplicada de 40 W e uma pressão de cerca de 650 Pa [38]. Devido à falta de referências para o Zr, foram efectuadas em algumas das amostras medidas de Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS) com o equipamento “5 MV HVEE Tandron” do Centro de Micro-análisis de Materiales da Universidad Autónoma de Madrid [39], tendo sido usado um feixe de iões de H^+ com uma energia de 2 MeV e carga de 7 μC . Os dados adquiridos por dois detectores de silício dispostos em ângulos de retrodispersão de 170° e 135° com uma resolução de 15 KeV foram tratados pelo programa RBX [40].

Tabela 1- Parâmetros de “etching”.

Pressão de trabalho [mbar]	$\approx 3,0 \times 10^{-3}$
Fluxo de Ar [scm]	60
Corrente nos alvos [A]	0,1
Temperatura da atmosfera [°C]	200
Polarização do substrato [A]	0,1
Frequência (corrente pulsada) [KHz]	200
Duração [s]	900

Tabela 2 - Parâmetros de deposição.

	Inter-camada	Revestimento
Pressão de trabalho [mbar]	$\approx 3,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3} - 4,1 \times 10^{-3}$
Fluxo de Ar [scm]	60	60
Corrente nos alvos [A]	2	2
Temperatura da atmosfera [°C]	200	200
Polarização do substrato [V]	-50	-50
Duração [min]	15	180

Na determinação das fases cristalinas formadas durante o crescimento do revestimento e estudo da influência da variação do fluxo de azoto, foram efectuadas análises de difracção de raios-X, utilizando um difractómetro convencional “Philips PW 1710” com radiação $CuK\alpha$ de comprimento de onda

$\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ numa configuração Bragg-Brentano, pertencente à Universidad Autónoma de Madrid.

Tabela 3. Pressões e fluxos de gases reactivos utilizados para os diferentes revestimentos.

Amostra	Fluxo de N ₂ [sccm]	P. parcial N ₂ [mbar]	Fluxo de C ₂ H ₂ [sccm]	P. parcial C ₂ H ₂ [mbar]
1	2	2,0x10 ⁻⁴	6	
2	4	2,3x10 ⁻⁴	6	≈3,2x10 ⁻⁴
3	6	2,4x10 ⁻⁴	6	
4	8	3,2x10 ⁻⁴	6	
5	10	3,7x10 ⁻⁴	6	

Para proceder à avaliação das propriedades mecânicas, dureza (H) e módulo de elasticidade (E), foram efectuados ensaios de nanoindentação. As medições foram efectuadas sobre o aço inoxidável 316 segundo o método Oliver Pharr [41,42] num equipamento “MicroMaterials Nanotest” do Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM), equipado com ponta de diamante tipo Berkovich. Foram realizadas medições para calibração em safira monocristalina (100) e foram efectuadas 15 medições sendo aplicada uma carga de 15 mN de modo a evitar a influência das propriedades do substrato nos resultados obtidos.

Os testes tribológicos foram realizados no Christian Doppler Laboratory - Advanced Hard Coatings do Department of Physical Metallurgy & Materials Testing, Universidade de Leoben (Montanuniversität Leoben) tendo sido usados um tribómetro “CSM Room-Temperature Tribometer”. O coeficiente de atrito (COF) foi determinado a partir de medições da força de atrito quantificada com o auxílio de um Transdutor de Deslocamento da Tensão Linear (LVDT), sendo os dados analisados por um software e registados em tempo real [43]. A análise das pistas de desgaste foi levada a cabo no mesmo laboratório acima referido, tendo sido usado um perfilómetro de luz branca modelo “Wyko NT-1000 Profiler Base System da Veeco Instruments”. Os parâmetros utilizados para os testes tribológicos encontram-se apresentados na tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros utilizados nos testes tribológicos.

Temperatura	Ambiente
Carga	1N
Modo	Bola-disco (rotação unidireccional)
Bola	Al ₂ O ₃ (99.8% pureza); Ø=6mm
Velocidade	10cm.s ⁻¹
Nº Ciclos	5000

Para estudar o desempenho em serviço das ferramentas produzidas foi utilizado um torno mecânico CNC “Cincinnati Milacron 850P de comando numérico

Acrumatic 2100” pertencente às Oficinas de Apoio e Formação do Departamento de Mecânica da Universidade do Minho.

No seguimento do principal objectivo deste trabalho, o desenvolvimento de revestimentos para ferramentas de corte, nomeadamente corte interrompido, foram efectuados ensaios com provetes de aço comercial EN - 30 CrNiMo 8 (0,30% C; 0,40% Si; 0,45% Mn; 2,00% Cr; 0,40% Mo; 2,00% Ni) que tinham sido anteriormente submetidos a têmpera a 860 °C seguida de revenido a 680 °C tendo resultado numa dureza de aproximadamente 415 HB. Foram efectuados ensaios com condições idênticas usando ferramentas comerciais “TNMG 16 04 08-QM GC4015 (P15) SANDVIK Coromant”, com o objectivo de verificar a viabilidade comercial das ferramentas produzidas neste trabalho. Os parâmetros de corte utilizados no ensaio nas ferramentas estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de corte nominais utilizados na avaliação das ferramentas.

Comprimento de corte	28 mm
Velocidade de corte	200 m.s ⁻¹
Avanço	0,1 mm/rot
Profundidade de corte	1 mm
Lubri-refrigeração	Sem
Crítérios de paragem	Desvio dimensional > 150µm e/ou Tempo de corte de 15 min

Para proceder a uma correcta avaliação do desgaste das ferramentas e conseqüente quantificação, foram utilizadas técnicas de microscopia e análise química, tendo sido usado numa primeira observação um microscópio óptico ferramenteiro pertencente ao Laboratório de Metrologia do Departamento de Mecânica, Universidade do Minho, e para uma análise mais detalhada dos ensaios cujas ferramentas apresentaram melhor desempenho foi utilizado um Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM-EDS), “LEICA S360”, pertencente ao IMAT da Universidade do Minho. Foram também efectuadas análises químicas (por Microscopia de Dispersão de Energias (EDS)) para uma melhor compreensão dos mecanismos de desgaste sofridos pelas ferramentas corte revestidas com ZrCN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Taxa de Deposição e Composição Química

Na tabela 6 podemos observar que à medida que o fluxo de N₂ aumenta observa-se um decréscimo da espessura (tabela 6) e conseqüentemente da taxa de deposição devido ao envenenamento progressivo dos alvos durante as deposições. Este fenómeno de envenenamento é geralmente

acompanhado pela subida da tensão ($\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$) nos alvos resultando numa redução da concentração de Zr de 78 para 35 at. % ao contrário da concentração de N que subiu de 9 para 48 at.%. A análise dos teores de Zr permitem distinguir 3 zonas.

Essas zonas são:

Zona I	$C_{\text{Zr}} > 60\%$
Zona II	$45 > C_{\text{Zr}} > 60\%$
Zona III	$C_{\text{Zr}} < 45\%$

Tabela 6. Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos revestimentos crescidos sob a variação do fluxo de azoto.

Zonas	Amostras	Espessuras [μm]	Taxa de Dep. [$\mu\text{m.h}^{-1}$]	ΔV [V]	C. Química [% at.]				Durezas (H) [GPa]	Mód. de Elast. E [GPa]	H/E
					Zr	N	C	O			
I	1	6.4±0.3	2.1±0.3		78	9	8	5	13.1±0.9	185.8±11.1	0.062
	2	6.4±0.1	2.1±0.1		70	16	8	6	15.1±0.8	181.9±8.2	0.067
II	3	5.0±0.1	1.7±0.1		54	31	10	5	29.2±3.2	294.9±32.1	0.073
III	4	4.5±0.1	1.5±0.1		40	44	10	6	18.0±3.4	234.7±41.1	0.059
	5	3.2±0.2	1.1±0.2		35	48	12	5	17.1±2.5	242.0±20.7	0.054

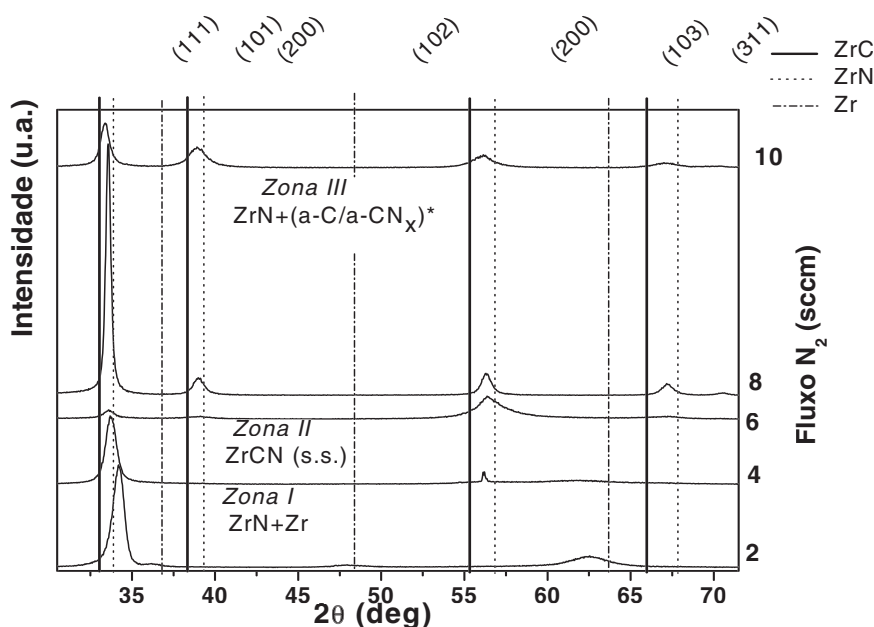


Fig. 2. Difractogramas dos diferentes revestimentos de ZrCN crescidos sob variação de fluxo de N_2 .

3.2 Estrutura

Da análise de raios-X (Fig. 2) pode concluir-se que estes revestimentos apresentam nas diferentes zonas indicadas diferentes estruturas cristalinas. Assim na Zona I podemos verificar a existência da fase c.f.c.¹ correspondentes ao ZrN que apresenta um parâmetro de rede que varia entre 0,454 e 0,460 nm.

A variação destes valores em torno do valor teórico 0,457 nm [46] deve-se não só a um estado de micro tensões resultantes do processo de pulverização mas também à existência de átomos de C que substituem os de N na

estrutura provocando distorção na rede e consequente aumento do parâmetro de rede. Pelo facto de estes revestimentos serem sub-estequiométricos, a concentração deficitária em N pode de igual forma induzir deformações na rede com consequente diminuição do parâmetro de rede [8,31,47]. São ainda visíveis os picos da fase hexagonal do Zr [48], o que se justifica devido às elevadas concentrações de Zr.

No revestimento crescido com 6 sccm de azoto, pertencente à Zona II, verifica-se uma mudança acentuada na sua estrutura (Fig. 2). Uma diminuição de intensidade nos picos e alargamento dos mesmos sugere a formação de uma nova fase. Tendo em conta a composição química deste revestimento, esta nova fase trata-se de uma solução sólida

¹ c.f.c.- Estrutura cristalina cúbica de faces centradas.

de ZrCN com estrutura intermédia entre a estrutura de ZrN e a estrutura c.f.c. de ZrC [50], e que apresenta uma estrutura c.f.c. com um parâmetro de rede $\approx 0,462$ nm. Esta fase também já foi referenciada por diversos autores [36,49].

Na Zona III (Fig.2) voltamos a assistir à formação de uma fase ZrN, com parâmetro de rede que varia entre 0,461 e 0,468 nm com crescimento preferencial (111). O sucessivo desvio dos picos para menores ângulos é de novo explicado pelo estado de micro tensões residuais e pela presença de C nos revestimentos e conseqüente substituição de átomos de N por estes. Observa-se ainda uma ligeira diminuição da intensidade e alargamento dos picos devida provavelmente à formação de novas fases amorfas, espectáveis devido ao excesso de C+N em relação ao Zr.

3.3 Propriedades Mecânicas e Tribológicas

Na tabela 6 é possível observar-se a evolução das propriedades mecânicas dos revestimentos.

Os baixos valores de dureza e do módulo de elasticidade observados para as amostras da Zona I devem-se essencialmente ao teor metálico dos revestimentos e à morfologia extremamente colunar observada. O ligeiro acréscimo de $13,1 \pm 0,9$ para $15,1 \pm 0,8$ GPa deve-se ao ligeiro decréscimo da concentração de Zr e conseqüentemente decréscimo da quantidade de fase metálica (macia) nos revestimentos. Na Zona II, a composição química encontrada e a evolução estrutural sugerem a formação de uma solução sólida endurecedora, onde os átomos de C substituem átomos de N em posições da rede cristalina, causando distorção e expansão da rede implicando menor mobilidade das deslocações e conseqüente aumento da dureza [51]. O valor de dureza encontrado para este revestimento (≈ 29 GPa) encontra-se de acordo com os valores encontrados na literatura [13,34]. Para a Zona III eram esperados valores de dureza semelhantes ou até mesmo superiores aos valores encontrados para as fases de ZrN devido ao efeito estrutural sugerido nc-ZrN/a-C e/ou nc-ZrN/a-CN_x reportado por vários autores [18,52] em vez desse aumento significativo na dureza foram obtidos valores francamente inferiores. Os valores de dureza encontrados (≈ 17 a 18 GPa) derivam neste caso de um mecanismo de mistura de duas ou mais fases distintas dentro do revestimento, uma delas de ZrN que apresenta durezas de ≈ 22 a 40 GPa [47], CN_x onde as durezas reportadas em literatura encontram-se entre 9,5 e 16 GPa [54] e a-C com durezas entre 15 e 20 GPa [18], estas últimas fases relativamente macias.

A interpretação das curvas de coeficiente de atrito vs distância de deslizamento é uma ferramenta útil na interpretação do comportamento tribológico dos revestimentos. Na figura 3 podemos observar este comportamento para os revestimentos para diferente fluxo de azoto. Para os revestimentos referentes à Zona I podemos verificar uma estabilização do COF após 4000 e 3000 ciclos para um valor próximo de 0,6. Com a análise conjunta da profundidade da pista de desgaste podemos observar que a profundidade de desgaste para o revestimento 2 ultrapassa claramente a marca representativa da espessura do revestimento (linha a traço interrompido), e que para o revestimento 1 esta linha começa a ser atingida. Esta observação deixa antever que estes revestimentos falharam e

após os 4000 e 3000 ciclos respectivamente e que o valor de 0,6 verificado após estas distâncias é o COF relativo ao substrato [53,54]. O revestimento representativo da Zona II apresenta um comportamento completamente distinto e mais complexo. As suas propriedades mecânicas deixavam prever que de facto este revestimento apresentaria um comportamento tribológico superior. Nos 1000 ciclos iniciais este revestimento apresenta uma evolução típica neste tipo de materiais, assim como depois dos 2200 ciclos o COF estabiliza no valor de 0,5. Entre os 1000 e 2200 ciclos observa-se um comportamento cíclico que, segundo K. Holmerg et al. [54], pode ser explicado pela sucessiva variação de partículas soltas entre os contactos, originando uma elevada taxa de desgaste momentânea resultando no aumento do COF. A remoção destas partículas com a continuidade do teste resulta na diminuição do COF provocando este comportamento cíclico até atingir o estado de equilíbrio como pode ser facilmente visualizado na figura 3.

Os revestimentos 4 e 5 (Zona III), apresentam um estado de equilíbrio logo após os 500 ciclos iniciais mantendo-se o valor do COF em 0,2 e 0,1 respectivamente. Estes baixos valores bem como a baixa profundidade na pista de desgaste são consistentes com a possível formação de fases amorfas e auto-lubrificantes do tipo a-C e/ou a-CN_x, [13,34-37].

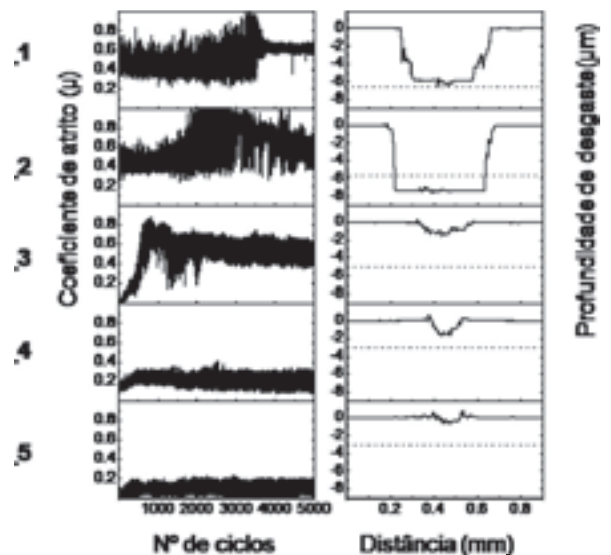


Fig. 3. Curvas de evolução do atrito em função da distância de deslizamento e profundidade da pista de desgaste após os 5000 ciclos do ensaio para as amostras crescidas sob a variação do fluxo de azoto.

3.4 Avaliação do Desempenho em Operações de Torneamento

Os resultados da generalidade das ferramentas (tabela 7) testadas não satisfazem os requisitos mínimos pois apresentam um desgaste de incidência (DI) muito acentuado para tempos de vida útil muito reduzidos. Este tipo de avarias nas ferramentas de corte surge quando as velocidades de corte são demasiado elevadas [1].

Como pode ser verificado na figura 4, estas apresentam uma zona superior onde se forma uma cratera, craterização, mas que é acompanhada pelo desgaste da face de incidência. As superfícies apresentam estriado na direcção do movimento relativo entre a ferramenta e o provete, indicando a presença

de um mecanismo de desgaste por abrasão, gerado possivelmente pela formação de detritos abrasivos provenientes quer do revestimento quer do substrato (ferramenta) [1,2,57,58].

Este tipo de mecanismo é evidente quando os materiais das ferramentas, neste caso os revestimentos, não são suficientemente resistentes para a operação em causa, o que deixa concluir que estas ferramentas não suportam o conjunto de condições impostas.

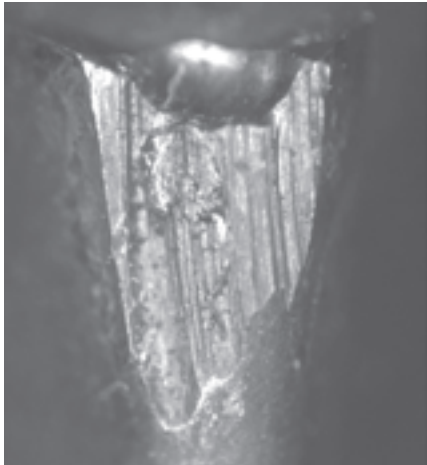


Fig. 4. Desgaste observado na face de incidência na generalidade das ferramentas.

Assim, nas figuras que se seguem podemos observar diferentes aspectos que possam ser relevantes para a compreensão dos mecanismos de desgaste presentes.

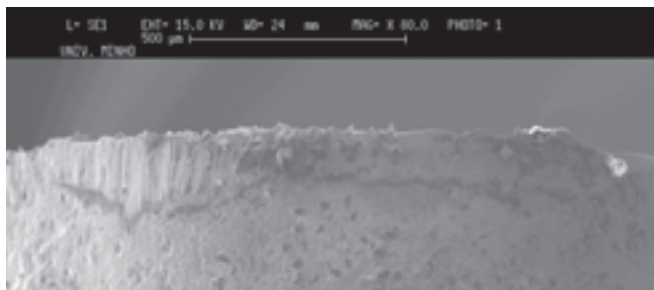


Fig. 5. Vista geral da ponta da ferramenta 3 após ensaio de maquinagem do provete

Da figura 5 podemos concluir que a ferramenta apresenta um desgaste no flanco de incidência. Este tipo de desgaste deriva de elevadas velocidades de corte e para a resistência ao desgaste do material em causa.

Este é o tipo de desgaste que permite um melhor controlo do tempo de vida útil da ferramenta pois desenvolve-se de uma forma gradual sendo possível monitorizar o estado da ferramenta com um simples controlo da rugosidade ou sinais evidentes do desvio dimensional da peça mecanizada [1].

Nas figuras 6 e 7 podemos observar com mais detalhe os mecanismos de desgaste presentes durante a maquinagem. Para auxiliar esta análise foram analisadas quimicamente as zonas indicadas nas figuras com letras.

As estrias presentes na face de saída principal (Fig. 6), perpendiculares à aresta de corte, indicam a presença de desgaste por abrasão, mas é inequívoca também a presença de várias fracturas térmicas, com maior concentração junto do raio da ferramenta, onde a presença de estrias deixa de ser tão evidente para dar lugar ao que parece pequenos desprendimentos de material provocados pela elevada concentração destas fissuras. Temos então dois tipos distintos de desgaste nesta zona da ferramenta, fenómeno este que pode ser comprovado também com a análise da face de ataque (Fig. 13).

Verifica-se também uma elevada concentração de fissuras perpendiculares à aresta de corte junto do nariz da ferramenta e conseqüente delaminação de camadas de revestimento. À medida que nos afastamos do raio torna-se visível um desgaste mais uniforme e começam a ser perceptíveis algumas estrias que aparecem aqui na direcção da saída da apana [1,55,57].

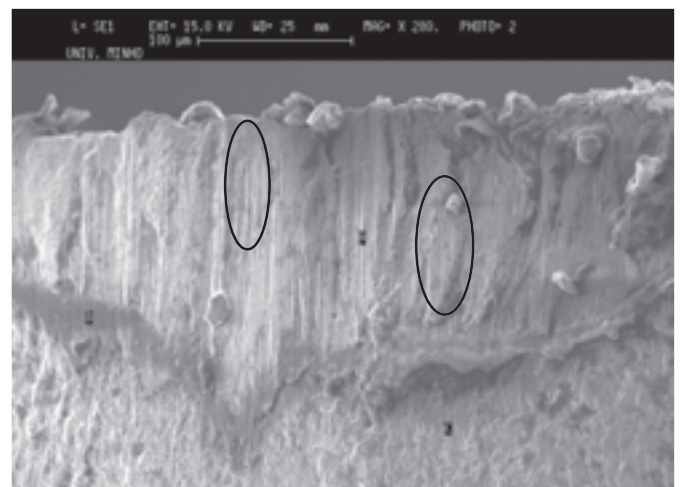


Fig. 6. Vista pormenorizada do desgaste no flanco de incidência da ferramenta 3 após ensaio de maquinagem com indicação da presença de fracturas térmicas.

A análise química efectuada ajuda a confirmar os mecanismos de desgaste presentes mas permite ainda despistar a existência de qualquer outro tipo de mecanismo. Contendo a tabela a seguir apresentada, os resultados da análise química efectuada.

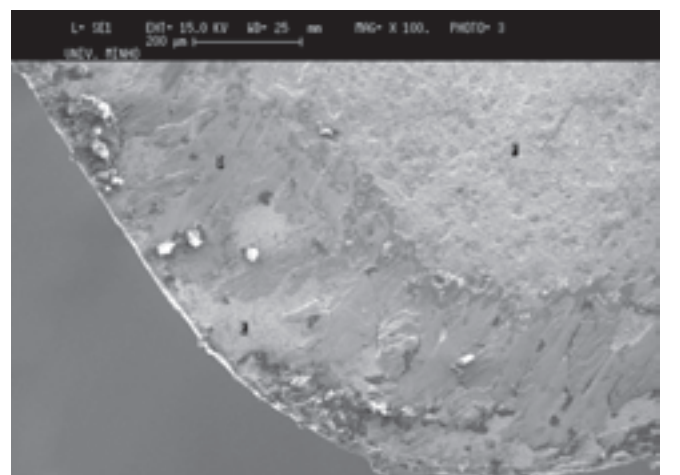


Fig. 7. Vista pormenorizada da face de ataque da ferramenta 3.

Tabela 7. Resultados obtidos nos ensaios efectuados às ferramentas produzidas e a uma ferramenta comercial (DI- desgaste de incidência muito acentuado; EA- emissão acústica; DD- desvio dimensional > 150 μ m; V- vibração intença).

Ferramenta / Rev.	Distancia percorrida [m]	Volume removido [cm ³]	Tempo de corte [min]	Tipo de Desgaste	Obs.
Comercial	3104,7	310,5	15,5	VB \approx 90 μ m VB _{MAX} \approx 160 μ m KM \approx 180 μ m	Limalha contínua
1	458,1	46,8	2,3	DI	EA; DD; V
2	1710,5	171,1	8,6	DI	EA; V
3	3104,7	310,5	15,5	VB \approx 110 μ m VB _{MAX} \approx 190 μ m KM \approx 120 μ m	Limalha fragmentada
4	720,4	72,0	3,6	DI	EA; DD; V
5	451,1	45,11	2,3	DI	EA; DD

Tabela 8. Elementos em concentração maioritária nas diferentes zonas analisadas.

Zonas	Elementos Químicos Presentes		
A	Fe	O	Fe
B	Si	Mn	O
C	Fe	Zr	O
D	Zr	O	-
E	W	Fe	O
F	Zr	Fe	O

De igual forma se encontra ferro e até outros elementos constituintes do aço o que significa que se assistiu à aderência de material à ferramenta, mecanismo este que associado à presença de fissuras de carácter térmico favorece a delaminação em camadas do material de revestimento [1,2].

Segundo A. Leyland et al. [60], a razão H/E permite prever o comportamento relativamente ao desgaste dos materiais que defende que à medida que a razão H/E aumenta os revestimentos apresentam menor resistência ao desgaste e vice-versa, pelo facto de que neste tipo de contactos a elasticidade do material é tão importante (se não mais) do que a dureza. De facto, pelos resultados obtidos esta razão H/E revela-se fundamental para a previsão do desempenho dos revestimentos de ZrCN aqui apresentados., já que como pode ser observado na figura 8, verifica-se claramente que para H/E superiores, os tempos de corte são também superiores Isto indica que os fenómenos físico-químicos presentes neste tipo de operações de corte são controlados pela dureza do material e de forma inversa pelo módulo de elasticidade, contrariamente aos fenómenos presentes em contactos de deslizamento típicos de ensaios tribológicos, onde a elevada elasticidade dos materiais pode ser preponderante no seu comportamento.

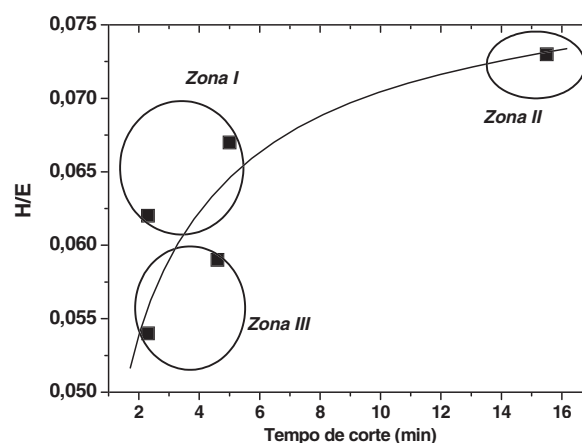


Fig. 8. Evolução da razão H/E em função do tempo de corte.

No que concerne à operação de torneamento e ao produto dessa operação podem ser salientados dois factores. Um deles é a forma da apara, estando o outro directamente relacionado com o acabamento superficial do provete após a maquinação.

Na figura 9 pode-se observar o formato helicoidal em gume curto das aparas formadas no ensaio da ferramenta 3, classificação segundo norma ISO 3685. Este formato da apara é um formato que facilita a evacuação e pelas suas dimensões ocupa um reduzido espaço, sendo por isso um formato preferível por questões económicas e de segurança [2]. A apara obtida no ensaio da ferramenta comercial, apresentava uma forma helicoidal enrolada, o que se torna em termos práticos do processo de maquinação problemático visto que a concentração de apara junto à frente de corte impede um eficiente escoamento de calor e o conseqüente aumento da temperatura prejudica a qualidade final da operação.

Não foi levado a cabo qualquer tipo de quantificação da rugosidade final dos provetes, apenas foram registados

dados resultantes de uma análise visual, como atestam as figuras 10 e 11. Da sua observação é notório que o acabamento superficial obtido nos provetes maquinados com a ferramenta 3 (Fig. 10) foi ligeiramente superior ao acabamento obtido nos provetes maquinados com a ferramenta comercial (Fig. 11).

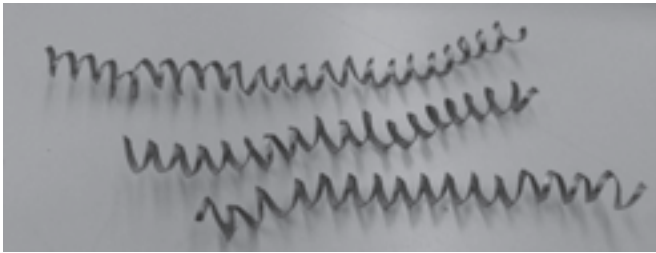


Fig. 9. Formato helicoidal curto das aparas formadas no torneamento com a ferramenta 3.

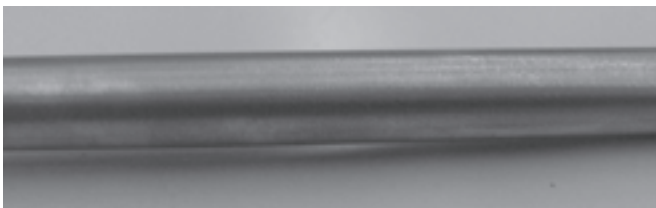


Fig. 10. Aspecto visual da superfície do provete após maquinagem com a ferramenta 3.

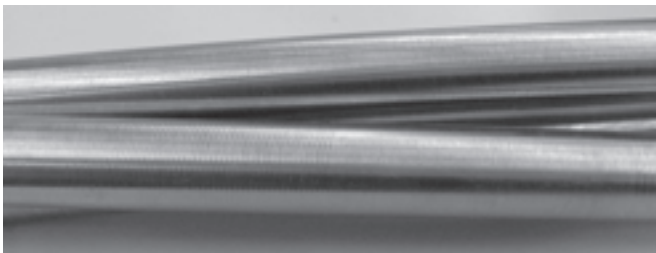


Fig. 11. Aspecto visual da superfície do provete após maquinagem com a ferramenta comercial.

A análise conjunta das propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas e tribológicas realizada ao longo do trabalho demonstram que as propriedades requeridas neste tipo de aplicação (torneamento mecânico) estão essencialmente relacionadas com as propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade, verificando-se que as características tribológicas para este revestimento com melhor desempenho não foram determinantes.

Resultado corroborado pelo mau desempenho das ferramentas que apresentaram óptimas propriedades tribológicas como baixo atrito e baixa taxa de desgaste.

4. CONCLUSÕES

Foram produzidos revestimentos de ZrC_xN_y por pulverização catódica reactiva em magnetron para se proceder ao estudo das suas propriedades físicas, químicas, estruturais, mecânicas e tribológicas, com o objectivo de avaliar se estes revestimentos possuem propriedades que permitam a sua utilização em ferramentas de corte.

Para tal estudo foi considerada a influência da variação dos fluxos de N_2 em parâmetros de deposição tais como taxa de deposição e pressão de trabalho na composição química elementar assim como nas características estruturais desenvolvidas (formação de fases e textura). Foram ainda avaliadas as alterações nas propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade no comportamento tribológico e posteriormente o seu desempenho em operações de torneamento.

O aumento do fluxo de azoto originou um aumento do teor de N de 9 para 48 at.%, e uma diminuição da taxa de deposição que provocou um decréscimo do teor de Zr. Com base nas diferentes concentrações de Zr os revestimentos foram agrupados em diferentes zonas, sendo elas:

Zona I	$C_{Zr} > 60\%$
Zona II	$45 > C_{Zr} > 60\%$
Zona III	$C_{Zr} < 45\%$

Para os revestimentos referentes à Zona I foram obtidos revestimentos com misturas de fases, sendo uma delas c.f.c do tipo ZrN com crescimento preferencial sobre o plano (111) e uma segunda fase hexagonal de Zr.

Estes revestimentos apresentaram baixas propriedades mecânicas, ($13,1 \pm 0,9 \leq H \leq 15,1 \pm 0,8$ GPa e $181,9 \pm 8,2 \leq E \leq 185,8 \pm 11,1$ GPa), medíocre desempenho tribológico, apresentando mesmo falhas após poucos ciclos de deslizamento. O seu desempenho em operações de torneamento revelou-se igualmente baixo.

Na Zona II, a formação de uma solução sólida endurecedora ZrCN, do tipo cfc, originou a um revestimento com propriedades mecânicas superiores ($H=29,2 \pm 3,2$ GPa e $E=294,9 \pm 32,1$ GPa). O comportamento tribológico (COF=0,5) revelou-se semelhante ao encontrado por diversos autores, para este tipo de solução sólida.

Relativamente ao seu desempenho, este revestimento revelou-se superior aos restantes revestimentos e apresentou parâmetros de desgaste ($VB \approx 110 \mu m$; $VB_{MAX} \approx 190 \mu m$; $KM \approx 120 \mu m$) de grandeza comparável com os resultados para a ferramenta comercial. O formato da avara (helicoidal em gume curto) obtida no ensaio desta ferramenta é um formato apropriado para este tipo de operações, parâmetro este muito importante na selecção de ferramentas. A observação da superfície maquinada deixa ainda concluir que os acabamentos superficiais conseguidos são ligeiramente superiores aos acabamentos conseguidos com a ferramenta comercial.

Na Zona III, voltou a verificar-se a formação de uma fase com estrutura c.f.c. do tipo ZrN. A estequiometria conseguida ($C_{Zr} < 45$ at.%), a evolução estrutural (deslocamento dos picos para baixos ângulos) no seu conjunto sugerem a formação de uma segunda fase do tipo a-C e/ou a-CN_x.

A formação destas fases, macias e auto-lubrificantes, explicam as propriedades mecânicas ($17,1 \pm 2,5 > H > 18,0 \pm 3,4$ GPa e $234,7 \pm 41,1 > E > 242,0 \pm 20,7$ GPa), que se encontram abaixo dos valores típicos para estas estruturas do tipo ZrN, explicando ainda a diminuição do atrito para valores próximos de 0,1.

Os resultados dos testes de desempenho efectuados com estes revestimentos permitem concluir que as propriedades tribológicas não influenciam significativamente os resultados obtidos visto que estes resultados se demonstraram directamente relacionados com a evolução da razão H/E.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Doutor Caetano Monteiro do Dept. Engenharia Mecânica da Universidade do Minho pela cedência do equipamento de torneamento e demais instalações.

Agradeço ainda ao Doutor Robert Franz pela preciosa discussão de resultados e ao Prof. Doutor Christian Mitterer, ambos do Christian Doppler Laboratory for Advanced Hard Coatings, Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Áustria, pelo acesso que permitiu a execução dos ensaios tribológicos.

REFERÊNCIAS

- [1] “El Mecanizado Moderno – Manual practico”, ed. Sandvik Coromant, Sandviken, 1994, Suécia.
- [2] J. Paulo Davim, Princípios de Maquinagem, ed. Almelinda, Coimbra, 2005.
- [3] J.S. Koehler, *Physics Reviews B* 2 (2) (1970) 547.
- [4] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, *Journal of Crystal Growth*, 9 (1971) 266 – 272.
- [5] S. Vepřek, *Journal of Crystal Growth*, 17 (1972) 101 – 116.
- [6] Diana Figueiredo, Emanuel Silva, “Deposição de Filmes Finos Decorativos – Técnica de PVD”, relatório de Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, Universidade do Minho, 2007.
- [7] Luís Cunha, “Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos”, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2000.
- [8] Filipe Vaz, “Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Ti_{1-x}Si_xNy, crescidos por Pulverização Catódica Reactiva em Magnetrão”, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2000.
- [9] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, S. Carvalho, L. Cunha, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, E. Alves, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 748 – 752.
- [10] Raymond Constantin, Baham Miremad, *Surface and Coatings Technology* 120 – 121 (1999) 728 – 733.
- [11] C. Mitterer, H. M. Ott, J. Komenda-Stallmaier, R. Schmölz, W.S.M. Werner, H. Störi, *Journal of Alloys and Compounds* 239 (1996) 183 – 192.
- [12] M. Wittmer, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A3 (1985) 1997.
- [13] Jian-De Gu, Pei-Li Chen, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3341 – 3346.
- [14] A. Barata, L. Cunha, C. Moura, *Thin Solid Films* 398 – 399 (2001) 501 – 506.
- [15] L.A. Dobrzanski, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, L. Cunha, *Journal of Materials Processing Technology* 164 – 165 (2005) 816 – 821.
- [16] S. Vepřek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, *Surface and Coatings Technology* 133 – 134 (2000) 152 – 159.
- [17] S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, C. Tavares, J.P. Mendonça, A. Caetano Monteiro, N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology* 177 – 178 (2004) 459 – 468.
- [18] Thomas Zehnder, Jörg Patscheider, *Surface and Coatings Technology* 133 – 134 (2000) 138 – 144.
- [19] J. Soldán, J. Neidhardt, B. Sartory, R. Kaindl, R. Čerstvý, P.H. Mayrhofer, R. Tessadri, P. Polcik, M. Lechthaler, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3555 – 3562.
- [20] M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1867 – 1871.
- [21] R. Franz, J. Neidhardt, B. Sartory, R. Tessadri, C. Mitterer, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6151 – 6157.
- [22] M. Rebelo de Figueiredo, J. Neidhardt, R. Kaindl, A. Reiter, R. Tessadri, C. Mitterer, *Wear* 265 (2008) 525 – 532.
- [23] T. Polcar, R. Novák, P. Široký, *Wear* 260 (2006) 40 – 49.
- [24] C. Quirós, R. Núñez, P. Prieto, E. Elizalde, A. Fernández, C. Schubert, C. Donnet, JM Sanz, *Vacuum* 52 (1999) 199-202.
- [25] U. Wiklund, M. Larsson, *Wear* 241 (2000) 234 – 238.
- [26] Diego Martínez, “Recubrimientos Protectores Autolubrificantes com Estructura “Nanocomposite” TiC/ a-C y Derivados Nitrogenados Preparados por Pulverización Catódica.”, Tese de Doutoramento, Universidade de Sevilha, 2007.
- [27] Freddy Guimarães, Cristina Oliveira, Elsa Sequeiros, Marta Torres, M. Susano, M. Henriques, R. Oliveira, R. Escobar Galindo, S. Carvalho, N.M.G. Parreira, F. Vaz, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2403 – 2407.
- [28] Erlin Zhang, Liping Xu, Ke Yang, *Scripta Materialia* 53 (2005) 523 – 527.

- [29] Sandra Carvalho, “Propriedades mecânicas e características microestruturais de filmes finos nanocompósitos de (Ti,Al,Si)N preparados por pulverização catódica reactiva em magnetron”, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2004.
- [30] D. Martínez-Martínez, J.C. Sánchez-López, T.C. Rojas, A. Fernández, P. Eaton, M. Belin, *Thin Solid Films* 472 (2005) 64 – 70.
- [31] L. Karlsson, L. Hultman, M.P. Johansson, J.E. Sundgren, H. Ljungcrantz, *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 1-14.
- [32] S.J. Bull, D.G.Bhat, M.H. Staia, *Surface and Coatings Technology* 163 – 164 (2003) 499 – 506.
- [33] S.J. Bull, D.G.Bhat, M.H. Staia, *Surface and Coatings Technology* 163 – 164 (2003) 507 – 514.
- [34] M. Balaceanu, M. Braic, V. Braic, G. Pavelescu, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1084 – 1087.
- [35] S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, K.W. Cheng, *Materials Letters* 59 (2005) 3230 – 3233.
- [36] Cheng-Shi Chen, Chuan-Pu Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3725 – 3729.
- [37] M. Balaceanu, V. Braic, A. Kiss, C.N. Zoita, A. Vladescu, M. Braic, I. Tudor, A. Popescu, R. Ripeanu, C. Logofatu, C.C. Negriila, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3981 – 3987.
- [38] R. Escobar Galindo, R. Gago, E. Forniés, A. Muñoz-Martín, A. Climent Font, J.M. Albella. *Spectrochimica Acta B*, 61, 5, (2006), 545-553.
- [39] A. Climent-Font, F. Pászti, G. García, M. T. Fernández-Jiménez, F. Agulló, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 219-220 (2004) 400-404.
- [40] E. Kotai, *Nucl. Instruments and Methods in Physics*, B 85 (1994) 588 –596.
- [41] D.P. Dowling, P.V. Kola, K. Donnelly, T.C. Kelly, K. Brumitt, L. Lloyd, R. Eloy, M. Therin, N. Weill, *Diamond Related Materials* 6 (1997) 390.
- [42] J.M. Antunes, A. Cavaleiro, L.F. Menezes, M.I. Simões, J.V. Fernandes, *Surface and Coatings Technology* 149 (2002) 27.
- [43] G.Gassner, “A new low-friction concept for high temperatures: lubricious oxide formation on nitride coatings”, Diploma Thesis, University of Leoben, Austria, 2003.
- [44] M.A. Adamik, P.B. Barna, I. Tomov, *Thin Solid Films*, 317 (1998), 64.
- [45] J. Musil, J. Vlček, *Surface and Coatings Technology*, 142 – 144 (2001) 557.
- [46] International Centre for Diffraction Data (ICDD) for ZrN (ICDD card n° 035-0753).
- [47] D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, L. Pichon, *Surface and Coatings Technology* 174 – 175 (2003) 338 – 344.
- [48] International Centre for Diffraction Data (ICDD) for Zr (ICDD card n° 1-1147).
- [49] S. Binder, W. Lengauer, P. Ettmayer, J. Bauer, J. Debuigne, M. Bohn, *Journal of Alloys and Compounds* 217 (1995) 128 - 136.
- [50] International Centre for Diffraction Data (ICDD) for ZrC (ICDD card n° 035-0784).
- [51] Paul H. Mayrhofer, Christian Mitterer, Lars Hultman, Helmut Clemens, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032 – 1114.
- [52] S. Vepřek, M. Haussmann, S. Reiprich, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14 (1996) 1997.
- [53] R. Kurt, R. Sanjines, A. Karimi, F. Lévy, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 566 – 572.
- [54] K. Holmberg, A. Matthews, “Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering”, ed. Elsevier, Amesterdão, 1994, Holanda.
- [55] Rui Silva, “Cinética de Sinterização e Desgaste de pastilhas de corte do sistema Si₃N₄-CeO₂-AlN”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1992.
- [56] R.P. Martinho, F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista, *Wear* 263 (2007) 1417 – 1422.
- [57] E. Ceretti, L. Filice, D. Umbrello, F. Micari, *Annals of the CIRP Vol. 56/1/200*.
- [58] Anselmo Eduardo Diniz, Adilson José de Oliveira, *Journal of Materials Processing Technology* 195 (2008) 275 – 281.
- [59] G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, A.I. Kovalev, S.C. Veldhuis, L. Ning, L.S. Shuster, A. Elfizy, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2015 – 2022.
- [60] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1 – 11.