

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AI SUBMETIDO A
NITROCEMENTAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA**

JÚLIO CÉSAR SCZANCOSKI

PONTA GROSSA

2005

JÚLIO CÉSAR SCZANCOSKI

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AI SUBMETIDO A
NITROCEMENTAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa
de Mestrado em Ciências da
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
como requisito à obtenção de título de
MESTRE EM CIÊNCIAS

Orientador: Dr. Carlos Eugênio Foerster.

Co-orientador: Dr. Francisco Carlos Serbena.

Agência Financiadora: CAPES

PONTA GROSSA

2005

“... você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais...”

William Shakespeare

*Aos meus pais Geraldo e Célia e meus irmãos
Rosana e Jonas, obrigado...*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta dissertação não seria possível sem a contribuição das seguintes pessoas e instituições:

A minha família pelo incentivo e pela presença em todos os momentos de minha vida.

Ao Dr. Carlos Eugênio Foerster e Dr. Francisco Carlos Serbena, orientadores desta dissertação, pelos ensinamentos, incentivos e acompanhamentos neste trabalho.

Aos pesquisadores T. Fitz, F. Prokert, U. Kreissig, E. Richter, W. Möller (FZR), pelas implantações das amostras e pelas medidas de ERDA e difração de raios-X.

Ao Dr. Carlos Maurício Lipiński (DEFIS/UFPR), pelo uso do nanoindentador e pelas discussões sobre os resultados das propriedades mecânicas.

Ao Dr. José de Mesquita Siqueira (DEMEC/UFPR), pelo uso do tribômetro e pelas discussões sobre os resultados de tribologia.

A Dr^a Lucimara Stoltz Roman (DEFIS/UFPR), pelas medidas do perfil de rugosidade das superfícies modificadas.

Ao Dr Paulo César Soares Júnior (DEFIS/UFPR), pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Fernando Cláudio Zawislak (IF/UFRGS), pelas medidas de difração de raios-X.

A Dr^a Naira Maria Balzaretto (IF/UFRGS), pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Dr. André Vitor Chaves de Andrade (DEFIS/UEPG), pelas simulações computacionais da estrutura do carbeto de alumínio, pelas medidas de difração de raios-X e pela participação na discussão dos resultados de difração de raios-X.

Ao Dr. Silvio Luiz Rutz da Silva (DEFIS/UEPG), pelo auxílio com referências bibliográficas e pela participação nas discussões sobre tribologia.

A CAPES/PROAP pelo auxílio financeiro durante o decorrer deste trabalho.

Ao João Marcelo Lopes, pelo auxílio com referências bibliográficas.

Ao Milton Domingos Michel, pela sua ajuda nas medidas de propriedades mecânicas.

Ao André Assmann, pelos auxílios prestados no laboratório de materiais da UEPG.

Aos colegas do curso de pós-graduação e do laboratório de materiais, pela inestimável amizade e cooperação durante o decorrer deste trabalho.

Aos funcionários do DEFIS/UEPG pelos serviços prestados e pela amizade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xi
RESUMO	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 NITRETO DE ALUMÍNIO (AlN) E CARBETO DE ALUMÍNIO (Al ₄ C ₃).....	5
2.1 Propriedades Físicas e Microestruturais do Nitreto de Alumínio (AlN).....	5
2.1.1 Métodos de Formação do AlN por Deposição e por Implantação.....	7
2.2 Propriedades do Carbeto de Alumínio (Al ₄ C ₃).....	9
2.2.1 Formação do Carbeto de Alumínio (Al ₄ C ₃).....	11
3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES.....	13
3.1 Implantação Iônica (II).....	13
3.1.1 Poder de Freamento.....	14
3.1.1.1 Poder de Freamento Nuclear.....	16
3.1.1.2 Poder de Freamento Eletrônico.....	17
3.1.2 Alcance e Perfis dos Íons Implantados.....	18
3.2 Propriedades Mecânicas.....	19
3.2.1 Dureza.....	20
3.2.2 Módulo de Elasticidade.....	21
3.2.3 Nanoindentação.....	22
3.2.4 Método de Oliver-Pharr.....	25
3.3. Propriedades Tribológicas.....	30
3.3.1 Atrito	30
3.3.1.1 Atrito por Deslizamento	31
3.3.1.2 Estágios do Comportamento Friccional	35
3.3.2 Desgaste	37

3.3.2.1 Desgaste Adesivo	37
3.3.2.2 Desgaste Abrasivo	40
4.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1 Preparação das Amostras	44
4.2. Implantação Iônica	44
4.3. Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (GIXRD)	47
4.4. Detecção por Recuo Elástico (ERDA)	48
4.5. Espectroscopia Raman	48
4.6 Nanoindentação	48
4.7 Coeficiente de Atrito e Desgaste	49
4.8 Perfilometria	50
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
5 RESULTADOS	53
5.1 Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (GIXRD).....	53
5.2 Detecção por Recuo Elástico (ERDA).....	55
5.3 Espectroscopia Raman	61
5.4 Curvas de Carregamento e Descarregamento.....	64
5.5 Dureza	67
5.6 Módulo de Elasticidade	72
5.7 Coeficiente de Atrito	74
5.8 Desgaste	80
6 DISCUSSÃO	87
6.1 Difração de Raio-X em Ângulo Rasante (GIXRD).....	87
6.2 Perfis dos Elementos	88
6.3 Espectroscopia Raman	90
6.4 Dureza	92
6.5 Módulo Elástico.....	102
6.6 Coeficiente de Atrito e Desgaste	103
7 CONCLUSÕES	109
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1-1 – Estrutura do AlN com parâmetros de rede são $a \approx 0,311$ nm e $c \approx 0,498$ nm [1].....	6
Figura 2.1-2 – Diagrama de fase binário do Al-N [15].....	6
Figura 2.2-1 – Estrutura do Al_4C_3 com os parâmetros de rede $a \approx 0,855$ nm e $\alpha \approx 22^{\circ}28'$	10
Figura 2.2-2 – Diagrama de fase binário do Al-C [15].....	11
Figura 3.1-1 – Representação esquemática do fenômeno da implantação iônica.....	15
Figura 3.2-1 – (a) Empilhamento (“pileup”) e (b) Afundamento (“sinking”) [57].....	24
Figura 3.2-2 – Representação esquemática de uma seção de um teste de nanoindentação durante e após a retirada da carga de um material com característica elasto-plástico [14].....	25
Figura 3.2-3 - Curva de carregamento e descarregamento, mostrando os parâmetros da penetração máxima da ponta, profundidade de contato h_c , profundidade final h_f , a rigidez S e a recuperação elástica [14].....	26
Figura 3.3-1 - Atrito de aço sobre o alumínio, onde o coeficiente de atrito independente da carga aplicada [77].....	32
Figura 3.3-2 – Representações esquemáticas: (a) Área aparente de contato: considera como se todos os pontos estivessem em contato entre os materiais; (b) Área real de contato: restringe-se a poucos pontos em contato entre os corpos sólidos; (c) Contato estático: quando somente uma força normal F_N é aplicada, provocando o surgimento de pequenas áreas reais de contato; (d) Contato em deslizamento: além da força normal F_N , uma força tangencial também é aplicada e as área de contato são maiores do que (c) [72].....	33
Figura 3.3-3 – Formação de sulcamentos em um material duro e um outro com tratamento térmico [77].....	34

Figura 3.3-4 – Curva típica do coeficiente de atrito x tempo ou coeficiente de atrito x distância em metais [81].....	36
Figura 3.3-5 – Interações físicas entre partículas abrasivas e superfícies de materiais. (a) Microsulcamento, (b) microcorte, (c) microfadiga e (d) microtrincas [72].....	40
Figura 3.3.6 – Modelo muito simplificado do desgaste abrasivo, mostrando como uma aspereza cônica remove material de uma superfície [77]. Onde F_T é a força tangencial, F_N é a força normal ou carga aplicada e θ é o ângulo de inclinação das asperezas cônicas.....	41
Figura 3.3-7 – Efeito da orientação, tamanho, módulo de elasticidade, dureza e fragilidade da segunda fase sobre um desgaste abrasivo [83].....	43
Figura 4.6-1 – Matriz típica de indentações feitas nas amostras de Al implantadas.....	49
Figura 4.8.1 – Perfil obtido de uma seção transversal da trilha desgastada para a amostra CN(500°C).....	51
Figura 5.1-1 – Padrão de difração de raios-X obtido em ângulo de incidência rasante de 2° para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT...	54
Figura 5.2-1 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(RT) e N(500°C)...	56
Figura 5.2-2 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(RT) e NC(RT).....	57
Figura 5.2-3 – Perfis ERDA obtidos para a amostra CN(RT).....	58
Figura 5.2-4 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(500°C) e NC(500°C).....	59
Figura 5.2-5 – Perfis ERDA obtidos para a amostra CN(500°C).....	60
Figura 5.3-1 – Espectro Raman para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT....	62
Figura 5.3-2 – Espectro Raman para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.....	63
Figura 5.4-1 - Curvas de carregamento e descarregamento para as amostras Al, NC(RT) e NC(RT)TT.....	65
Figura 5.4-2 – Comparação entre as curvas de carregamento, até a profundidade de 400 nm, para as amostras N(RT) e N(RT)TT.....	66

Figura 5.4-3 – Comparação entre as curvas de carregamento, até a profundidade de 450 nm, para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.....	66
Figura 5.5-1 – Perfil de rugosidade obtida para a amostra CN(RT).....	67
Figura 5.5-2 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, N(RT) e N(500°C).....	68
Figura 5.5-3 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, NC(RT) e NC(500°C).....	69
Figura 5.5-4 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, CN(RT) e CN(500°C).....	69
Figura 5.5-5 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, N(RT)TT e N(500°C)TT.....	71
Figura 5.5-6 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, NC(RT)TT e NC(500°C)TT.....	71
Figura 5.5-7 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, CN(RT)TT e CN(500°C)TT.....	72
Figura 5.6-1 – Módulo de elasticidade x profundidade de contato para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.....	73
Figura 5.6-2 – Módulo de elasticidade x profundidade de contato para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.....	74
Figura 5.7-1 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para a amostra de alumínio policristalino, na qual estão identificados os estágios de deslizamento.....	75
Figura 5.7-2 – Ampliação da região circular da figura 5.7-1, onde é possível identificar mais precisamente o regime de acomodação de material (“running-in”) e o coeficiente de atrito estático.....	76
Figura 5.7-3 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras N(RT) e N(RT)TT.....	77
Figura 5.7-4 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras N(500°C) e N(500°C)TT.....	78
Figura 5.7-5 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.....	79

Figura 5.7-6 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.....	80
Figura 5.8-1 – Profundidade do perfil x distância para as amostras N(RT) e N(RT)TT.....	81
Figura 5.8-2 – Profundidade do perfil x distância para as amostras N(500°C) e N(500°C)TT.....	82
Figura 5.8-3 – Profundidade do perfil x distância para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.....	83
Figura 5.8-4 – Profundidade do perfil x distância para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.....	84
Figura 5.8-5 - Profundidade do perfil x distância para as amostras CN(RT) e CN(RT)TT.....	85
Figura 5.8-6 – Profundidade do perfil x distância para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT.....	85
Figura 6.4-1 – Simulação do SRIM & TRIM para os danos provocados pela implantação de C com 25keV em Al.....	94
Figura 6.4-2 – Simulação do SRIM & TRIM para os danos provocados pela implantação de N com 30keV em Al.....	94
Figura 6.4-3 – Representação do Modelo de Orowan [52, 55, 96].....	96
Figura 6.4-4 – Cisalhamento dos precipitados pelo movimento de discordâncias [52, 55].....	97
Figura 6.4-5 – Defeitos pontuais presentes em metais [52, 55].....	99
Figura 6.4-6 – Representação da deformação provocada em uma rede cristalina (como o Al) pelas componentes de tensão impostas por um átomo soluto (como o C e N) [52].....	100
Figura 6.6-1- Imagem de MEV da trilha desgastada da amostra CN(500°C), o qual é típico para as demais amostras implantadas.....	105
Figura 6.6-2- Imagem de MEV da trilha desgastada da amostra NC(RT)TT.....	107
Figura 6.6-3- Ampliação da região superior direita da amostra NC(RT)TT, mostrando as macrobandas de deslizamento.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resultados obtidos pela simulação do SRIM & TRIM 2003 [84].....	45
Tabela 4.2 – Características das amostras implantadas.....	46
Tabela 6.1 – Valores de dureza obtidos pela interpolação dos resultados das curvas de dureza em função da profundidade de contato das amostras correspondentes às figuras de 5.5-2 a 5.5-7, em profundidades pré-determinadas.....	101
Tabela 6.2 – Valores de E obtidos pela interpolação dos resultados das curvas de módulo elástico em função da profundidade de contato das amostras correspondentes às figuras de 5.6-1 a 5.6-2, em profundidades pré-determinadas.....	103
Tabela 6.3 – Valores da taxa de desgaste e da dureza média para as superfícies modificadas.....	106

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACIONES

SÍMBOLOS LATINOS

A	Área de contato projetada
A_{TD}	Área total desgastada
A_1	Área do sulcamento esquerdo
A_2	Área do sulcamento direito
A_3	Área da trilha desgastada.
a_0	Raio de Bohr
a_u	Comprimento de blindagem universal
b_v	Vetor de Burgers
c	Constante
dE	Diferencial de energia
dV	Diferencial de volume
dx	Diferencial da distância
E	Módulo de elasticidade
E_i	Módulo elástico do indentador
E_0	Energia inicial do íon incidente
E_K	Energia cinética
E_r	Módulo reduzido
e	Carga do elétron
F_{at}	Força de atrito
F_N	Força normal
$F(h_c)$	Função matemática de calibração do indentador

G	Módulo de cisalhamento
H	Dureza
H_{Al}	Dureza superficial do Al
h	Profundidade máxima
h_c	Profundidade de contato
h_e	Deformações elásticas
h_f	Profundidade de impressão residual ou final
h_s	Deslocamento da superfície no perímetro de contato
k	Coefficiente de desgaste
L	Distância de deslizamento
M_1	Massa do íon incidente
M_2	Massa dos átomos do material alvo
m	Constante que depende da geometria do material
N	Densidade atômica do material alvo
$P(x)$	Probabilidade de um íon ser incorporado pelo substrato
P	Carga aplicada
$P_{máx}$	Carga máxima aplicada
R	Distância de separação entre cargas elétricas
R_p	Alcance médio dos íons implantados
R_u	Distância universal reduzida
R_a	Rugosidade Média
R_q	Desvio padrão da rugosidade
r_p	Raio dos precipitados
S	Rigidez

S_{el}	Seção eficaz de freamento eletrônico
T	Energia transferida ao átomo alvo
V	Volume desgastado
$V(R)$	Potencial de blindagem Coulombiano
v	Velocidade do íon incidente
v_0	Velocidade de Bohr
W_{ad}	Taxa de desgaste por adesão
W_{ab}	Taxa de desgaste por abrasão
x	Distância
x_p	Distância entre partículas
y_r	Velocidade efetiva do íon
Z_1	Número atômico do íon incidente
Z_2	Número atômico dos átomos do material alvo

SÍMBOLOS GREGOS

α	Ângulo interno de uma estrutura cristalina
α_m	Constante que depende do material
ΔE	Variação da energia
ΔR_p	Desvio padrão longitudinal
Δx	Distância percorrida pelo íon no material
ε	Constante que depende da geometria do indentador
ε_m	Deformação do material
$\Phi(R)$	Função de blindagem
Φ_U	Função de blindagem universal

ϕ	Fluência dos íons implantados
γ_i	Energia da interface por unidade de área
λ	Comprimento de onda
μ	Coeficiente de atrito
μ_s	Coeficiente de atrito estático
μ_k	Coeficiente de atrito cinético
θ	Ângulo de incidência
θ_{CM}	Ângulo de espalhamento no referencial de centro de massa
ρ	Densidade do gás de elétrons
σ	Tensão
ν	Razão de Poisson da amostra
ν_i	Razão de Poisson do indentador
$d\sigma$	Seção de choque diferencial
τ_{cis}	Tensão de cisalhamento
τ_{Orowan}	Tensão de Orowan

ABREVIATÓES

Al	Alumínio
A_a	Área aparente de contato
A_r	Área real de contato
Al_4C_3	Carbeto de alumínio
AlN	Nitreto de alumínio
AlN _{fcc}	Nitreto de alumínio com estrutura cúbica de face centrada

AlN _{hex}	Nitreto de alumínio com estrutura hexagonal compacta
C	Carbono
CM	Centro de massa
CN	Nitreto de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	Deposição química por vapor
DEFIS	Departamento de Física
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
ERDA	Detecção por recuo elástico
GIXRD	Difração de raios-X em ângulo rasante
FCC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
FZR	Forchungszentrum Rossendorf
HCP	Estrutura cristalina hexagonal compacta
HV	Dureza Vickers
IF	Instituto de Física
II	Implantação iônica
MBE	Feixe molecular epitaxial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio (gás)
O	Oxigênio
PIAD	Método de deposição auxiliado por implantação iônica
PIII	Implantação iônica por imersão em plasma
PLD	Deposição por pulso de laser

PN	Nitreção por plasma
PVD	Deposição física por vapor
RT	Temperatura ambiente
Ti	Titânio
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Ultravioleta

RESUMO

O presente estudo compreende a caracterização de propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) e tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) de Al submetido à implantação iônica sucessiva de carbono e nitrogênio. As energias dos íons de carbono e nitrogênio foram de 25 keV e 30 keV, respectivamente. Ambas as fluências foram de 4×10^{21} íons/m² em temperatura ambiente (RT) e 500°C para o substrato. Tratamento térmico, para poder observar a estabilidade dos precipitados, foi realizado em 400°C durante 1 hora. As superfícies modificadas foram analisadas por: difração de raios-X em ângulo rasante (GIXRD), detecção por recuo elástico (ERDA) e espectroscopia Raman. Os perfis de dureza e módulo elástico foram obtidos por nanoindentação, segundo o método de Oliver-Pharr. Coeficientes de atrito e desgaste foram obtidos usando-se um tribômetro linear recíproco. Resultados de GIXRD mostram que somente após um tratamento térmico de 400°C/1h, grandes precipitados de AlN e Al₄C₃ são formados como fases dispersas na matriz de Al. O excesso de carbono, não utilizado para formar carbeto de alumínio, foi identificado pela espectroscopia Raman como aglomerados C-C sp² altamente desordenados. A quantidade de aglomerados C-C sp² aumenta após o tratamento térmico. A dureza aumenta de 0,3 para o Al, para aproximadamente 10 GPa depois da implantação sucessiva de carbono e nitrogênio em RT. Porém, tanto implantações iônicas e tratamento térmico em alta temperatura, reduzem este valor em até 50%. Os perfis de coeficiente de atrito e as taxas de desgaste revelam uma forte dependência com a temperatura de substrato e tratamento térmico posterior. O mecanismo de desgaste muda de componente adesiva para abrasiva durante o processo tribológico. O endurecimento de superfícies é discutido em termos do método de Orowan. O ensaio tribológico é discutido em termos do comportamento friccional adesivo e abrasivo.

ABSTRACT

The present study concerns to mechanical (hardness and elastic modulus) and tribological properties (friction coefficient and wear) of Al submitted to successive carbon and nitrogen ion implantations. Carbon and nitrogen ion energies were 25 keV and 30 keV, respectively. Both ion fluencies were 4×10^{21} ion/m² at room temperature (RT) and 500°C as substrate temperatures. Thermal treatments, in order to observe the precipitates stability, were performed at 400°C during 1 hour. The modified surfaces were analyzed by: grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD); elastic recoil detection analysis (ERDA) and Raman spectroscopy. Hardness and elastic modulus profiles were obtained by nanoindentation according to the Oliver-Pharr method. Friction coefficients and wear were obtained by using a linear reciprocal tribometer. GIXRD results showed that only after a thermal treatment at 400°C/1h, bigger AlN e Al₄C₃ precipitates are created as embedded phases in the Al matrix. The excess of carbon, not used to form aluminum carbide, was identified by Raman spectroscopy as highly disordered C-C sp² clusters. The C-C sp² clusters increases after the thermal treatment. Hardness increases from 0,3 GPa for pure Al, to approximately 10 GPa after the successive carbon and nitrogen ion implantations at RT. However, implantations performed at high substrate temperature, as well as the thermal treatment, reduce this value until 50%. The friction coefficient profiles and the wear rates revealed a strong dependence with the substrate temperature and posterior thermal treatment. The wear mechanism changes from adhesive to abrasive component during the tribological process. The surface hardening mechanisms are discussed in terms of the Orowan approach. Tribological performance is discussed in terms of the friction adhesive and abrasive behavior.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas constituem uma classe de materiais com um grande potencial tecnológico para o setor produtivo (aeroespacial e automobilístico). Isto se deve ao fato deste elemento possuir uma baixa densidade, excelente conformabilidade, resistência à corrosão e aumento da resistência mecânica com a diminuição da temperatura. Além disso, o seu custo financeiro é baixo e quando reciclado não ocorrem perdas em suas características físico-químicas [1-7].

Apesar destas atrativas propriedades de volume, mesmo na forma de liga, o alumínio apresenta propriedades mecânicas de superfície que deixam a desejar, ou seja, uma dureza baixa e uma elevada taxa de desgaste [1,3,5-7]. Incrementar estas propriedades de superfície é de importância estratégica para aplicações no setor produtivo. Entretanto, os padrões industriais modernos requerem o uso de técnicas de modificação de superfícies que não alterem as propriedades de volume. Dentre estas técnicas, encontram-se disponíveis a nitretação e a cementação, seja por meio da implantação iônica ou por plasma. Por meio destas, é possível aperfeiçoar as propriedades da superfície do alumínio através da formação de precipitados de carbeto ou nitreto de alumínio dispersos na matriz. Estes precipitados geralmente possuem uma elevada dureza e são resistentes ao desgaste e à corrosão [1].

Importantes estudos baseados na implantação iônica de N em Al foram publicados por Lucas et al [8]. Os mesmos relataram que a fase AlN é formada com fluências de 3×10^{21} N⁺/m² e que os perfis de profundidade de N, dependem tanto da temperatura como da fluência utilizada.

Em um outro trabalho pioneiro, Lucas et al. [9, 10] mostraram que a presença de uma grande concentração de pequenos precipitados de AlN podem atuar como barreiras ao movimento de discordâncias e resultar em um aumento da dureza superficial do Al. Estes também relatam que nas implantações realizadas abaixo de 300 °C, o aumento na dureza depende da

fluência utilizada. Para altas temperaturas (acima de 300 °C), a dureza decresce com o aumento da temperatura.

Além destes trabalhos, várias publicações têm surgido na literatura quanto às propriedades tribológicas de superfícies de Al modificadas pela implantação iônica de nitrogênio. Braum [11] verificou que íons de N implantados em Al e em Ti, com fluências de 4×10^{21} íons/m², resultam em um baixo coeficiente de atrito e reduzem a taxa de desgaste. O mesmo relata que isto acontece devido a três diferentes efeitos: endurecimento da superfície, formação de micropartículas (nitretos), redução da camada natural de óxido (agindo como filme lubrificante no processo de desgaste).

Estudos mais recentes, em um artigo de Jagielski et al. [6] mostraram que o efeito de altas fluências de N (1×10^{22} íons/m²) implantados em Al, nas diferentes condições de temperatura de substrato (20°C até 550 °C), resultaram em baixos valores de dureza ($\approx 0,5$ GPa) e de coeficiente de atrito (0,1 a 0,15).

Quanto à formação e caracterização do carbeto de alumínio (Al₄C₃), até o momento existem três trabalhos relevantes publicados.

Estudos pioneiros de Uglov et al. [12] mostraram que a implantação de carbono em alumínio leva a formação dos precipitados de Al₄C₃ após uma fluência de 2×10^{21} C⁺/m². O principal fato observado neste estudo é que em altas fluências (4×10^{21} C⁺/m²), ocorreu uma concentração de carbono 1,5 vezes maior que o nível estequiométrico da fase Al₄C₃. A este resultado, sugeriram que o excesso de C poderia estar na forma de aglomerados de carbono (C-C) na matriz de Al.

Mais recentemente, em estudos baseados na implantação de C em Al, Foerster et al. [7] relatam a formação de precipitados Al₄C₃ em baixas fluências (1×10^{21} e 2×10^{21} C⁺/m²) e em diferentes condições de temperatura de substrato (RT e 400°C). Estes autores demonstraram experimentalmente o que já era pré-suposto por Uglov et al. [12], ou seja, que o excesso de carbono não utilizado para a formação da fase Al₄C₃, estava presente na matriz de Al na forma de aglomerados C-C altamente desordenados.

Um outro trabalho pioneiro de Uglov et al. [13], foi o estudo da implantação sucessiva de C e N em Al, com energias de 40 keV e fluências de

$3,3 \times 10^{21}$ a $6,5 \times 10^{21}$ íons/m². Os seus resultados mostraram tanto a formação dos precipitados de Al₄C₃, como os de AlN. Os mesmos relataram que as fases de AlN provocam deformações na matriz de Al e tornam-se obstáculos para a migração de carbono para regiões próximas a superfície.

De todos estes resultados acima mencionados, várias questões surgiram e motivaram o presente estudo, quais sejam:

- a) Nas implantações sucessivas com C e N, a seqüência de implantação destes íons e a temperatura de substrato podem modificar o comportamento das propriedades mecânicas e tribológicas?
- b) O dano causado por implantações sucessivas de C e N é o mecanismo predominante no processo de nucleação, dissolução e reprecipitação dos precipitados?
- c) Diferentes condições de temperatura de implantação e altas fluências podem resultar em diferenças na espessura da camada modificada?
- d) Os tipos de precipitados formados (AlN e Al₄C₃) podem ser coerentes ou incoerentes com a matriz de Al?
- e) A implantação sucessiva de C e N possibilita a formação de aglomerados de carbono?
- f) As propriedades mecânicas e tribológicas estão fortemente relacionadas aos mecanismos de danos por radiação, formação de precipitados e aglomerados de carbono?

Com o objetivo de responder a estas questões, o presente estudo abrange o entendimento dos mecanismos físicos/químicos envolvidos na formação de nitretos e carbetos de Al, via implantação iônica de C e N em RT e 500 °C, bem como caracterizar as propriedades mecânicas e tribológicas das

superfícies modificadas. Os estudos foram realizados em escala nanométrica e micrométrica, devido ao fato da região modificada se encontrar na faixa de centenas de nanômetros. As propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) foram obtidas através da técnica de nanoindentação seguindo o método proposto por Oliver-Pharr [14]. As propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) foram determinadas por um tribômetro linear recíproco.

Quanto aos assuntos de interesse neste trabalho, eles foram estruturados da seguinte maneira:

No Capítulo 2 são apresentados as propriedades físicas do AlN e Al₄C₃ e as técnicas relacionadas a formação destas fases.

No Capítulo 3 é feita uma descrição da implantação iônica, através do poder de freamento nuclear e eletrônico, que permitem estimar o perfil dos íons implantados. Também são descritas as propriedades mecânicas mais importantes: dureza e módulo elástico, bem como as técnicas utilizadas para a determinação destas grandezas, como a nanoindentação. Neste capítulo, também estão contidos a teoria e os parâmetros relacionados ao comportamento das propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste).

No Capítulo 4 estão descritas as preparações das amostras, as condições de implantação, as técnicas experimentais utilizada para a caracterização de superfícies modificadas (GIXRD, ERDA, Espectroscopia Raman) e as técnicas experimentais para determinar as propriedades mecânicas e tribológicas.

No Capítulo 5 são apresentados os principais resultados das superfícies modificadas pela implantação iônica, os quais foram obtidos através das técnicas descritas no Capítulo 4.

No Capítulo 6 é feita uma ampla discussão sobre os resultados que foram obtidos no Capítulo 5;

No Capítulo 7 é apresentada a conclusão sobre os temas que foram desenvolvidos.

No último capítulo estão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros, como decorrência dos resultados apresentados nesta dissertação.

CAPÍTULO 2

NITRETO DE ALUMÍNIO (AlN) E CARBETO DE ALUMÍNIO (Al₄C₃)

2.1) PROPRIEDADES FÍSICAS E MICROESTRUTURAS DO NITRETO DE ALUMÍNIO (AlN)

No estado de equilíbrio, o nitreto de alumínio (AlN) possui uma estrutura hexagonal compacta ($a \approx 0,311$ nm e $c \approx 0,498$ nm), como mostra a figura 2.1-1 [1,15,16]. A ligação é parcialmente iônica com um certo grau de ligação covalente [1]. O AlN possui uma densidade de aproximadamente 3260 kg/m³ e uma densidade atômica de $9,58 \times 10^{28}$ at/m³ [1,15]. A dureza do AlN é elevada, sendo de aproximadamente 1200 HV (escala Vickers de dureza), ou seja, aproximadamente 12 GPa [1]. A sua temperatura de fusão é de 2700 K e o seu calor de formação está entre 230 a 320 kJ/mol [15,16]. Com relação às propriedades térmicas, este material possui um coeficiente de expansão térmica da ordem de $4,84 \times 10^{-6}$ K⁻¹ e uma condutividade térmica de aproximadamente $30,1 \times 10^3$ W/K [1,17]. O AlN possui uma alta resistividade elétrica, com um valor de aproximadamente 10^{11} Ωm e uma constante dielétrica de 8,5 [1]. Também, o nitreto de alumínio possui uma banda de “gap” de semicondutor com uma energia de 6,2 eV [1,16,18-23]. A velocidade da onda acústica ao longo do eixo c do nitreto de alumínio é de 10,4 km/s, sendo por isto um bom material piezoelétrico [1,18]. Outra característica importante do nitreto de alumínio é a sua alta resistência à corrosão e ao desgaste [1,17].

Devido a estas propriedades, o nitreto de alumínio torna-se um material com um grande potencial para aplicações industriais. Na forma de filme fino, apresenta interessantes propriedades ópticas quando depositado sobre safira ou substratos de silício [1, 24, 25, 26]. O AlN também pode ser empregado como um material isolante para embalagens de circuitos integrados [18]. Devido a alta velocidade da onda acústica no AlN, este pode ser utilizado como filtros de baixa frequência, os quais são empregados em equipamentos de comunicações móveis [1,27, 28].

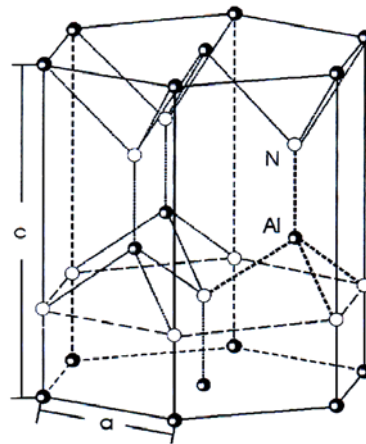


Figura 2.1-1 – Estrutura do AlN com parâmetros de rede $a \approx 0,311$ nm e $c \approx 0,498$ nm [1].

O diagrama de fase binário para o AlN está representado na figura 2.1-2.

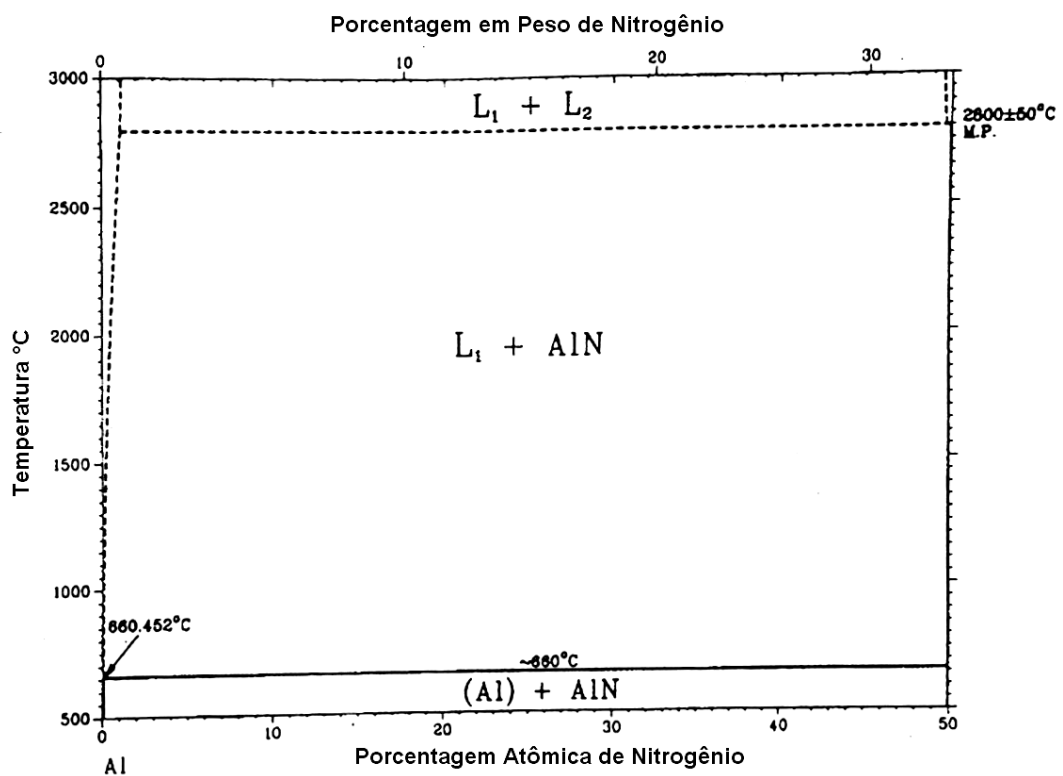


Figura 2.1-2 – Diagrama de fase binário do Al-N [15].

No diagrama de fases das ligações entre Al-N (figura 2.1-2), verifica-se que de 0 à 50% em percentagem atômica de N e para temperaturas abaixo de 660 °C, existe a presença do AlN juntamente com o Al em fase sólida. Para temperaturas entre 660 °C e 2800 °C, o Al torna-se líquido enquanto que o AlN permanece em estado sólido. A fusão do AlN ocorrerá somente em temperaturas acima de 2800 °C.

2.1.1) MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE AlN POR DEPOSIÇÃO E POR IMPLANTAÇÃO.

As técnicas que são utilizadas para a formação das camadas de AlN podem ser subdivididas em dois grupos principais: métodos de deposição e de implantação [1].

Os métodos de deposição podem ser classificados em deposição química por vapor (CVD) e deposição física por vapor (PVD). No processo CVD, a fase de vapor dispersa sobre o material é criada através de reações químicas, devido a um efeito térmico entre a fase de vapor e o substrato. Geralmente, o uso desta técnica depende de substâncias químicas voláteis, que podem ser convertidas em algum tipo de reação química dentro do sólido [1]. Filmes de AlN podem ser produzidos pela reação de compostos organometálicos, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ou por haletos de alumínio, AlCl_3 e AlBr_3 [29]. A formação de AlN pelo método CVD requer o uso de uma alta temperatura de deposição (1000 °C). Este inconveniente pode ser controlado usando plasma combinado com a técnica CVD, o qual reduz a temperatura de deposição [1,30]. A técnica CVD atualmente vem sendo empregada em laboratórios de pesquisas e praticamente ainda não é aplicada para propósitos industriais [1].

O método PVD consiste na produção de espécies atômicas, moleculares e iônicas, necessárias para a deposição através dos mecanismos da evaporação ou decaimento do alvo sólido. As espécies atômicas são transportadas para o substrato onde ocorre um agrupamento atômico. Para o

mecanismo de evaporação é necessária uma pressão suficientemente baixa para permitir uma livre propagação do vapor até a sua condensação sobre o substrato [1]. O método PVD inclui a técnica do feixe molecular epitaxial (MBE), utilizada para iniciar o crescimento de cristais de AlN e aumentar a textura dos filmes de AlN [1,23]. A formação epitaxial das camadas de AlN, necessita do uso de temperaturas acima de 800 °C [1]. Para contornar este problema, utiliza-se uma fonte de plasma com a técnica MBE, o qual reduz a temperatura de 800 °C para 600 °C. O método PVD também pode incluir a técnica de deposição por pulsos de laser (PLD), para produzir filmes de AlN com baixa contaminação de oxigênio [1,24]. Contudo, a aplicação da PLD para aplicações industriais é limitada devido à necessidade de equipamentos sofisticados para a formação de camadas com uma espessura uniforme [1]. Os filmes depositados por processos PVD são geralmente porosos, apresentando trincas e buracos colunares, limitando a resistência do material contra a corrosão [16].

A implantação corresponde a métodos os quais íons de nitrogênio são implantados em substratos de alumínio ou em ligas a base de alumínio [4, 5, 9, 10, 11, 31-43]. Este segundo grupo pode ser subdividido em: implantação iônica (II), implantação iônica por imersão em plasma (PIII) e nitretação por plasma (PN).

A implantação iônica (II) é uma ferramenta poderosa para a modificação das propriedades superficiais de um material (semicondutor, metais, não-metais, etc). Esta técnica permite o controle sobre espécimes implantados, energia e fluência dos íons incidentes e profundidade da camada modificada no material alvo. Quando íons de nitrogênio são implantados em alumínio, ocorre a formação de precipitados de AlN. Estes precipitados dispersos na matriz atuam como barreiras ao movimento de discordâncias, cujo mecanismo provoca um aumento da dureza na superfície do alumínio [10]. Além disso, a implantação de íons de nitrogênio em metais também pode diminuir a espessura da camada natural de óxido presente na superfície. Desta forma, a camada de óxido pode vir a atuar como um sólido lubrificante, reduzindo o valor do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do metal implantado [11, 32].

A técnica PIII é uma combinação da técnica da implantação iônica (II)

com elementos de imersão em plasma. Neste processo, a amostra é imersa em um plasma e recebe a aplicação de pulsos de alta tensão negativa (10 a 40 kV), fazendo com que íons positivos sejam extraídos do plasma e acelerados em direção a sua superfície [1,44]. Estes íons com suas respectivas energias distribuem-se uniformemente sobre a superfície da amostra.

O processo PIII pode apresentar as seguintes vantagens em relação às técnicas convencionais de implantação (II) [44]: capacidade de tratar grandes áreas simultaneamente, as amostras não precisam ter uma superfície plana, processo rápido de implantação e baixo custo financeiro envolvido.

A PIII também pode ser combinada com técnicas de deposição, sendo então chamada de método de deposição auxiliado pela implantação iônica por plasma (PIIAD). Durante o PIIAD, o plasma, normalmente produzido por um arco catódico, é combinado com o substrato através de altos pulsos de tensão [1].

Uma outra técnica bastante empregada para modificar superfícies de materiais, conservando as suas propriedades de volume, é a nitretação por plasma (PN). A PN convencional utiliza-se de uma descarga luminosa do tipo diodo em pressão de nitrogênio (100-1000 Pa). Uma diferença de potencial (entre 0,3 e 1keV) é aplicada entre o cátodo (onde a amostra é colocada) e as paredes da câmara (o ânodo). Nestas condições, uma descarga luminosa anômala forma-se ao redor da amostra. Um fluxo de íons bombardeia a superfície da amostra fornecendo a energia de ativação necessária para produzir à reação química [1]. As principais vantagens oferecidas por esta técnica são [45]: (a) uso de baixas energias, (b) controle da espessura das camadas nitretadas, (c) camada com espessura uniforme.

2.2) PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARBETO DE ALUMÍNIO (Al_4C_3)

O carbeta de alumínio (Al_4C_3) possui uma estrutura romboédrica, equivalente a estrutura hexagonal compacta ($a \approx 0,855$ nm, $\alpha \approx 22^\circ 28'$), como mostra a figura 2.2-1 [15]. O Al_4C_3 possui uma densidade de aproximadamente

2960 kg/m³ e o seu calor de formação situa-se entre os valores de 90 a 280 kJ/mol [15]. O carbeto de alumínio apresenta uma cor amarelada e a sua dureza é similar à do topázio (≈ 16 GPa) [15].

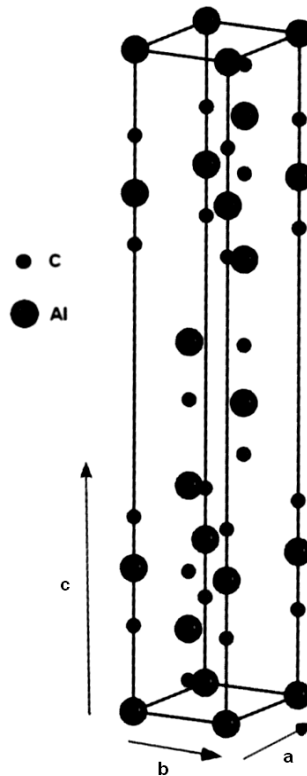


Figura 2.2-1 – Estrutura do Al_4C_3 com os parâmetros de rede $a \approx 0,855$ nm e $\alpha \approx 22^\circ 28'$.

A figura 2.2-2 apresenta o diagrama de fase binário do carbeto de alumínio (Al_4C_3). Neste diagrama de fases, uma das características mais importantes é que a existência da fase Al_4C_3 é verificada até uma temperatura de aproximadamente 2500 °C e com uma porcentagem atômica de carbono de 42,9%. Acima desta temperatura de 2500 °C, ocorre a fusão do carbeto de alumínio.

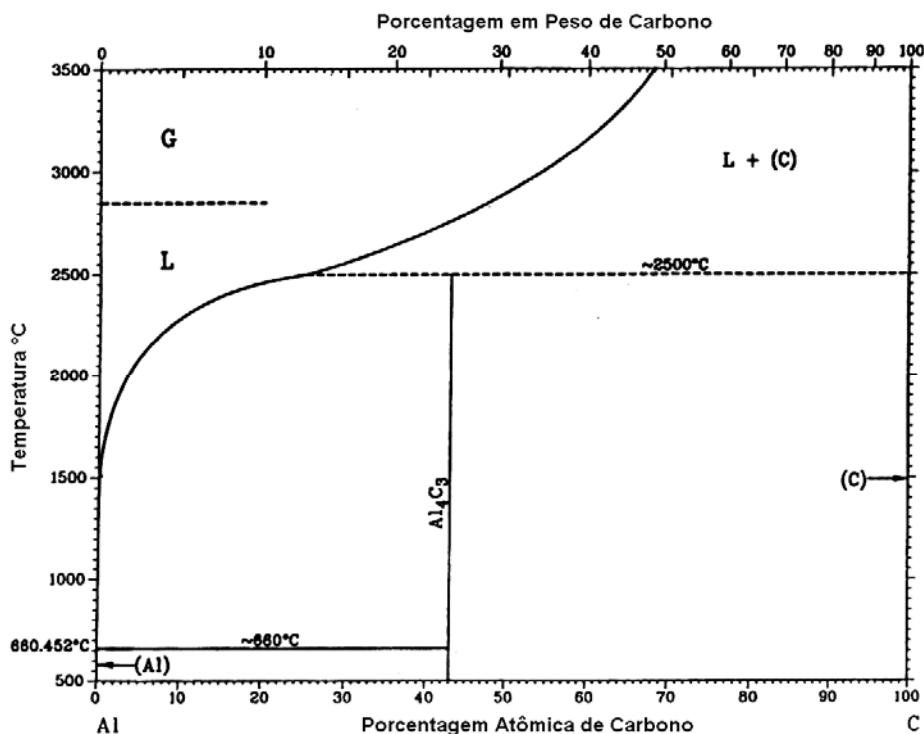


Figura 2.2-2 – Diagrama de fase binário do Al-C [16].

2.2.1) FORMAÇÃO DO CARBETO DE ALUMÍNIO (Al_4C_3)

Como descrito anteriormente, na literatura há apenas três trabalhos publicados quanto à formação e caracterização do carbeto de alumínio (Al_4C_3) e somente através da técnica de implantação iônica [7, 12, 13]. Uglov et al [12] descreveram um estudo sobre as mudanças na estrutura e composição do alumínio através da implantação de íons de carbono. A energia dos íons de carbono foi de 20 keV, nas fluências de 4×10^{20} e 4×10^{21} C^+/m^2 nas condições de temperatura ambiente. Estes autores observaram que a implantação de carbono conduz à formação de precipitados de Al_4C_3 somente após uma fluência de 2×10^{21} C^+/m^2 . Para altas fluências (4×10^{21} C^+/m^2), a concentração de carbono era 1,5 vez maior que o nível estequiométrico da fase Al_4C_3 . Os mesmos então sugeriram que além da síntese Al_4C_3 , o excesso de carbono verificado poderia estar na forma de aglomerados de carbono C-C em regiões

próximas a superfície. Porém, as técnicas experimentais que eles utilizaram não foram suficientes para verificar a formação dos aglomerados de carbono na camada implantada.

Foerster et al [7], mostraram que mesmo em baixas fluências de carbono (1×10^{21} e $2 \times 10^{21} \text{C}^+/\text{m}^2$) implantados tanto em temperatura ambiente (RT) como em alta temperatura (400 °C), precipitados de Al_4C_3 (tamanho médio de 4 à 40 nm) são formados na região próxima a superfície, os quais estão orientados aleatoriamente em relação a matriz de Al. Os autores verificaram que excesso de carbono não utilizado para a formação da fase Al_4C_3 , está presente na matriz de Al como aglomerados de C-C altamente desordenados. Os resultados indicaram também que as implantações realizadas em altas temperaturas (400 °C) provocam uma redução dos aglomerados de C-C e um crescimento dos precipitados de Al_4C_3 .

Uglov et al [13], pesquisaram a implantação sucessiva com íons de carbono e nitrogênio em alumínio, com energias de 40 keV e fluências de $3,3 \times 10^{21}$ a $6,5 \times 10^{21}$ íons/ m^2 . Os autores identificaram a formação de duas camadas na região modificada, após a implantação sucessiva com fluências de $5 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{m}^2 + 6,5 \times 10^{21} \text{N}^+/\text{m}^2$. A primeira camada (≈ 100 nm), como sendo a do composto AlNC_x ($0 < x < 0,5$), onde verificaram desvios na estrutura cristalográfica do AlN devido à presença de átomos de C. Na segunda camada, eles verificaram a presença dos precipitados de Al_4C_3 e dos átomos de carbono que migraram da primeira camada formada. Os resultados também demonstraram que a formação dos precipitados de AlN causam deformações na rede de Al, tornam-se obstáculos para a migração de carbono em regiões próximas a superfície. Segundo estes autores, isto ocorre devido à baixa difusão dos átomos de carbono em alumínio.

CAPÍTULO 3

IMPLANTAÇÃO IÔNICA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES

3.1) IMPLANTAÇÃO IÔNICA (II)

A implantação iônica é um processo que permite a introdução de diferentes espécimes iônicas em quaisquer tipos de substrato (metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores, isolantes) e acima dos limites de solubilidade [46]. Os íons injetados distribuem-se em profundidades em função da energia do íon, do ângulo de incidência e da composição do substrato [46, 47]. A distribuição do alcance dos íons é uma gaussiana, cujas flutuações estatísticas, principalmente decorrentes do processo de perda de energia dos íons incidentes, determinam a forma e a largura desta distribuição (função da energia e das massas envolvidas) [46].

A implantação iônica também pode ocasionar a formação de precipitados ou soluções sólidas, os quais podem atuar como barreiras ao movimento de discordâncias [47]. Desta maneira, estas mudanças microestruturais próximas à superfície podem resultar em um aprimoramento das propriedades mecânicas e tribológicas do sólido [48]. Isto se torna de fundamental importância no setor produtivo, visto que pode aumentar o tempo de vida de componentes ou ferramentas, reduzindo os gastos das empresas com a manutenção de equipamentos.

As principais vantagens apresentadas pela técnica da implantação iônica são [48, 49]:

- Pode ser realizada em temperatura ambiente;
- Não provoca mudanças significativas nas dimensões das amostras;
- Pode exceder o limite de solubilidade sólida;
- Permite controlar a distribuição de profundidade dos íons implantados;
- Não há a contaminação da amostra, visto que o vácuo utilizado é da ordem de 10^{-4} Pa;

- Não apresenta problemas de adesão, como é o caso da deposição em filmes finos.

Em contrapartida, as desvantagens do uso desta técnica são: a baixa profundidade de penetração dos íons implantados, a limitada concentração de picos por processos de decapeamento e o alto custo financeiro envolvido no sistema [48].

3.1.1) PODER DE FREAMENTO

O processo físico envolvido na implantação iônica está relacionado com os eventos colisionais entre os íons incidentes e os átomos do material alvo. Durante tais colisões, ocorrem perdas sucessivas de energia cinética, descritas por duas etapas distintas e não correlacionadas [46,49]:

- Choques Balísticos: ocorre entre os íons implantados e os átomos do material alvo como um todo, determinando o poder de freamento nuclear.
- Choques Inelásticos: provenientes de excitações, ionizações e interações com fônons da rede, determinando o poder de freamento eletrônico.

As interações eletrônicas causam a perda de energia cinética dos íons incidentes, mas não provocam mudanças em sua trajetória dentro da amostra. Porém, as colisões com o núcleo dos átomos do material alvo, provocam alterações na trajetória dos íons incidentes e em casos extremos pode causar o seu retroespalhamento. Se a quantidade de energia transferida aos átomos do substrato for muito elevada, eles são deslocados de suas posições originais e iniciam um processo de colisão em cascata. A colisão em cascata cessa quando a energia cinética do íon e dos átomos espalhados, não for suficiente para deslocar qualquer outro átomo constituinte da rede cristalina [48]. Devido

a este mecanismo de perda de energia, os íons são incorporados pelo substrato, modificando a sua estrutura e composição [48].

A figura 3.1-1 mostra uma representação esquemática do processo de implantação iônica. A colisão primária acontece após a colisão dos íons incidentes com os átomos da amostra. Estes átomos espalham outros átomos do substrato causando uma colisão secundária. Os sucessivos eventos levam à colisão em cascata que progride enquanto houver energia suficiente para deslocar átomos da rede cristalina [48].

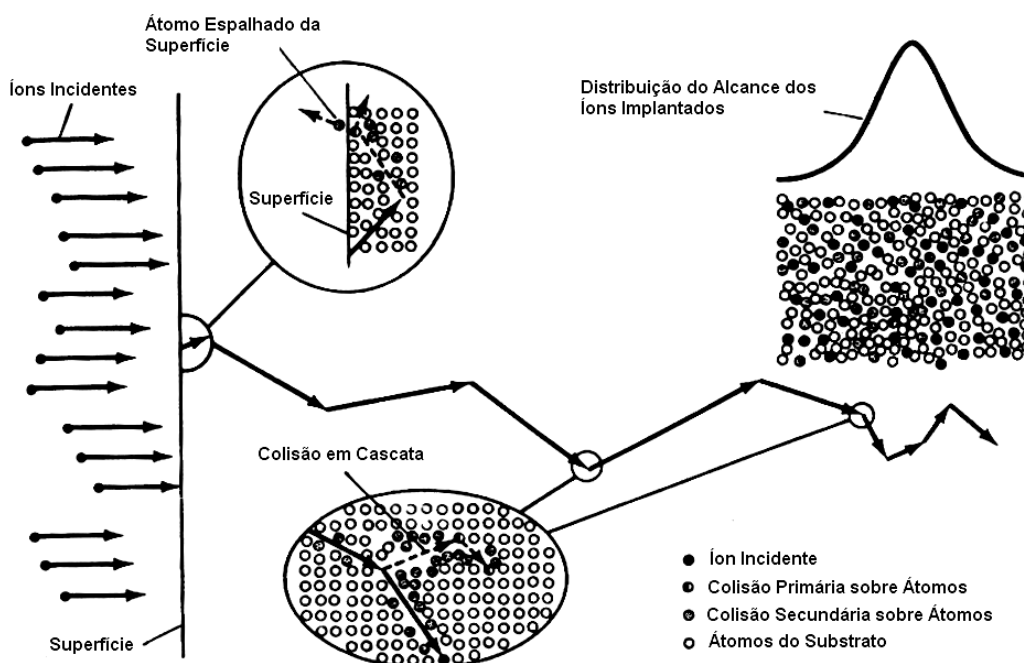


Figura 3.1-1 – Representação esquemática do fenômeno da implantação iônica [48].

De modo geral, a perda de energia ou poder de freamento é definido como [46, 50]:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE(E)}{dx} \quad (3.1)$$

Onde Δx é a distância percorrida pelo íon no meio material e ΔE é a variação de energia ao longo de Δx .

Dentro da aproximação mais utilizada, não existe uma correlação entre os dois processos de perda de energia, e podemos escrever a equação 3.1 como [50]:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \frac{dE}{dx}(E)\Big|_n + \frac{dE}{dx}(E)\Big|_{el} \quad (3.2)$$

Onde os índices n e el referem-se ao poder de freamento nuclear e eletrônico, respectivamente.

3.1.1.1) PODER DE FREAMENTO NUCLEAR

Para determinar o poder de freamento nuclear proveniente do processo de colisão entre os íons incidentes e os átomos do material alvo, é necessário conhecer o potencial de interação entre os mesmos. Normalmente, isto pode ser descrito por um potencial de blindagem Coulombiano do tipo [1,46, 51]:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} \Phi(R) \quad (3.3)$$

Onde Z_1 corresponde ao número atômico do íon incidente, Z_2 corresponde ao número atômico dos átomos do material alvo, R é a distância de separação entre as cargas e $\Phi(R)$ é uma função de blindagem.

Na equação 3.3 a forma da função $\Phi(R)$, depende de quanto cada núcleo é blindado pela sua própria carga eletrônica. Ziegler, Biersack e Litmark [51], encontraram uma função de blindagem que melhor se ajustava em relação às situações experimentais, o qual foi descrita por eles como [51]:

$$\begin{aligned} \Phi_U = & 0,1818 \exp(-3,2 R_U) + 0,5099 \exp(-0,9423 R_U) + \\ & + 0,2802 \exp(-0,4028 R_U) + 0,2817 \exp(-0,2016 R_U) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Onde $R_U = \frac{R}{a_U}$ e $a_U = 0,8854 \frac{a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$. Sendo R_U a distância universal reduzida, a_U o comprimento de blindagem universal e a_0 o raio de Bohr.

Segundo as leis clássicas de conservação de energia, a energia transferida por um íon em movimento a um átomo estando inicialmente em repouso, após uma colisão elástica, pode ser expresso por [51]:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \cdot E_0 \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\theta_{CM}}{2}\right) \quad (3.5)$$

Onde T corresponde à energia transferida ao átomo alvo, E_0 é a energia inicial do íon incidente, M_1 é a massa do íon incidente, M_2 é a massa dos átomos do material alvo e θ_{CM} é o ângulo de espalhamento no referencial de centro de massa (CM).

A perda de energia do projétil por unidade de deslocamento dentro do material alvo, $dE(E)/dx$ (equação 3.1), pode ser descrito através da seção de choque diferencial como [51]:

$$\frac{dE(E)}{dx} \Big|_n = N \left(\int_0^\infty T d\sigma \right)_{E=E_0} \quad (3.6)$$

Onde N é a densidade atômica do material alvo, T é a energia transferida ao átomo alvo e $d\sigma$ seção de choque diferencial.

3.1.1.2) PODER DE FREAMENTO ELETRÔNICO

Os primeiro cálculos do poder de freamento eletrônico foram realizados por Lindhard [51], o qual fez uma aproximação da interação de uma partícula com um gás de elétrons livres. Neste modelo, o gás de elétrons possuía uma densidade constante e as velocidades das partículas incidentes eram não

relativísticas. A determinação da interação média de um íon com um gás de cargas permitiu obter a seguinte expressão para o poder de freamento eletrônico [51]:

$$S_{el} = \int I(v, \rho) Z_1^2 \rho dV \quad (3.7)$$

Onde S_{el} é a seção eficaz de freamento eletrônico, $I(v, \rho)$ é a função que descreve a interação do íon com velocidade v e o gás de densidade ρ , Z_1 é o número atômico do íon incidente e dV é a diferencial de volume.

Para as regiões de baixa energia, supõe-se que os íons incidentes possuem velocidades menores que a dos elétrons de Fermi no material. Deste modo, Firsov [51], propôs um modelo baseado no tipo de Thomas-Fermi para o íon alvo, na qual a troca de fluxo eletrônico entre estes ocorre de modo integral, resultando em um freamento eletrônico proporcional à velocidade do íon incidente. Segundo Lindhard et al [51], tal dependência é dada pela expressão:

$$S_{el} = \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{2/3}} \frac{v}{v_0} \quad (3.8)$$

Onde N é a densidade atômica do material alvo, a_0 é o raio de Bohr, M_2 corresponde à massa dos átomos do material alvo, Z_1 é o número atômico do íon incidente, Z_2 é o número atômico dos átomos do material alvo, v_0 é a velocidade orbital do elétron do átomo de hidrogênio e v é a velocidade do íon incidente.

Para as demais condições de energia de implantação as referências 46 e 51 devem ser consultadas.

3.1.2) ALCANCE E PERFIS DOS ÍONS IMPLANTADOS

O alcance da distribuição dos projéteis é dado pela probabilidade $P(x)$, de um íon ser incorporado pelo substrato, a uma distância x a partir da

superfície. Este parâmetro é uma função que depende do número atômico, massa, energia e ângulo do íon incidente e dos números atômicos, massas e densidade dos elementos constituintes do substrato [48]. Neste caso, o perfil de concentração, ou densidade atômica dos íons implantados é descrito pela seguinte relação [48]:

$$N(x) = \phi \frac{\exp\left\{-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right\}}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \quad (3.9)$$

Onde $N(x)$ corresponde à densidade atômica dos íons implantados, ϕ é a fluência dos íons implantados, N é a densidade do material alvo, R_p é o alcance médio dos íons implantados e ΔR_p é o desvio padrão longitudinal.

3.2) PROPRIEDADES MECÂNICAS

O estudo das propriedades mecânicas é de fundamental importância para a seleção e classificação de um material para uma destinada aplicação tecnológica. As propriedades mecânicas mais importantes são: o módulo de elasticidade, a dureza, a tensão de escoamento e a tensão de ruptura. Desta maneira, aperfeiçoar os materiais e também conhecer a sua microestrutura e as suas propriedades mecânicas, principalmente sob condições de trabalho, é de suma importância, para evitar que peças ou componentes mecânicos sofram níveis excessivos de deformação e/ou falhas mecânicas. Podemos citar como exemplo a indústria aeroespacial, onde as asas dos aviões são geralmente construídas com ligas de alumínio para impedir que qualquer deformação, proveniente da constante ação de forças ou tensões, resulte em fraturas [52].

3.2.1) DUREZA

A dureza é uma propriedade mecânica apresentada pelos materiais, cujo significado é atribuído pelo interesse de diversos profissionais de acordo com a área em que atuam. Sendo assim, um metalurgista define a dureza como a resistência à deformação plástica, enquanto que para o mineralogista significa resistência ao risco, já o técnico em lubrificação expressa a dureza como a resistência ao desgaste. [45, 49, 53]. De uma forma geral, pode-se definir a dureza como uma medida de resistência à deformação plástica da superfície de um material, seja por um ensaio de indentação ou de risco [45, 54, 55, 56].

Mohs em 1822 elaborou uma escala qualitativa para estimar a dureza de minerais utilizando a técnica do risco. Nesta escala proposta, estão dispostos 10 minerais em ordem crescente, onde o mineral mais duro risca o seu antecessor. Na escala Mohs, o talco apresenta dureza 1 (mineral com menor valor de dureza), enquanto que o diamante possui dureza 10 (mineral com maior valor de dureza) [45, 49, 53].

A maneira convencional de se medir a dureza é através da resistência oferecida pelo material à penetração de uma ponta (indentador). Esta ponta geralmente é feita de diamante ou aço e possui diversas geometrias (cônicas, esféricas, piramidais) [56].

Para estes tipos de ensaios a dureza é obtida pela relação [45, 49]:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.10)$$

Sendo que H é a dureza, P corresponde à carga aplicada e A é a área da impressão deixada pelo indentador na superfície do material.

Na equação 3.10, a área A é um parâmetro fundamental, visto que ela varia de acordo com a geometria do tipo de indentador [49].

Para determinar a dureza de um material, podem ser utilizadas as seguintes técnicas: macroindentação, microindentação e nanoindentação. Os ensaios de macroindentação são utilizados para estimar a dureza de peças e

componentes de grandes dimensões [45, 55]. Os principais ensaios de macroindentação são: o Brinell, o Meyer e o Rockwell [52, 55, 57].

Os ensaios de microindentação utilizam cargas aplicadas menores que 2 N e as impressões deixadas nas superfícies dos materiais são muito pequenas (da ordem de micrometros). Por isto, estes tipos de ensaios são empregados para obter a dureza de dispositivos de pequenas dimensões ou de materiais que possuem fases secundárias (carbeto, nitreto, etc) em sua matriz [52, 55]. Os principais ensaios de microindentação são: o Knoop e o Vickers [52, 55, 57].

O teste de nanoindentação é discutido na seção 3.2.3 deste capítulo.

3.2.2) MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo elástico ou módulo de Young E é uma grandeza que mede o grau de elasticidade de um material. Quanto maior for o valor de E , menor será a deformação elástica resultante da aplicação da tensão, portanto mais rígido será o material [49]. Os principais fatores que influenciam no comportamento do módulo elástico são: a composição, estrutura cristalográfica e natureza das forças de ligação entre os átomos constituintes do material [45, 54].

Robert Hook em 1678 demonstrou experimentalmente que a relação entre a tensão e a deformação de um material é descrita pela seguinte equação [45, 49, 52, 53, 55, 58]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_m} \quad (3.11)$$

A constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young, σ é a tensão aplicada e ε_m é a deformação apresentada pelo material.

O módulo elástico de um material pode ser estimado através de testes de tensão, medidas da velocidade de propagação do som no material e também por ensaios de nanoindentação [52, 55, 56].

3.2.3) NANOINDENTAÇÃO

Grandes avanços foram feitos na caracterização das propriedades mecânicas de materiais em escala nanométrica, com o desenvolvimento de uma técnica experimental adequada e relativamente simples chamada de nanoindentação. A nanoindentação é um termo usado para designar experimentos de indentação onde cargas aplicadas são usadas para pressionar um indentador contra a superfície de um material em profundidades controladas de penetração, na ordem de nanômetros [56, 59].

Durante os testes de nanoindentação o indentador penetra na superfície do material deformando-o plasticamente. Após a remoção da carga, o sólido recupera a parte relativa à componente elástica [56].

A técnica de nanoindentação pode ser amplamente empregada para [59]:

- Determinar a dureza e módulo elástico de filmes finos e revestimentos;
- Determinar propriedades mecânicas de materiais modificados por irradiação (II, PN, PIII);
- Estudar a tenacidade à fratura em materiais frágeis;
- Analisar propriedades viscoelásticas de polímeros;

Um teste de nanoindentação consiste em realizar-se ciclos (curvas) de carregamento e descarregamento através da carga aplicada em função da profundidade de penetração. Estas curvas podem apresentar diferenças, dependendo do tipo de material, tais como: mudanças na profundidade, comportamento da recuperação elástica do material após o descarregamento. Por meio destas informações, podem-se determinar as propriedades mecânicas do material [59].

Doerner e Nix [60] elaboraram um método para determinar a dureza e conseqüentemente o módulo elástico através de dados da carga aplicada por deslocamento. Neste método, as curvas de descarregamento eram governadas somente pelas propriedades elásticas. Além disto, verificaram que as recuperações elásticas eram similares às obtidas com indentadores cilíndricos de ponta plana, onde a área de contato permanecia constante durante os ciclos

de descarregamento. Desta forma, estes autores extrapolaram a parte inicial das curvas de descarregamento através de um ajuste linear, obtendo a profundidade de contato, o qual fornece melhores resultados do que a profundidade máxima ou a profundidade residual quando utilizada na função de área. Com este método, o módulo elástico das superfícies dos materiais pode ser obtido através dos dados de descarregamento e carregamento.

Brotzen [61] verificou o módulo de elasticidade para diversos filmes, fazendo penetrar uma ponta de formato piramidal na superfície das amostras. O módulo elástico foi calculado a partir da curva de descarregamento, onde eram feitas várias comparações com os testes de tensão convencionais.

O método desenvolvido por Oliver e Pharr [14], descrito na próxima seção, é atualmente considerado padrão para obter a dureza e o módulo elástico a partir de curvas de carregamento e descarregamento, sob uma forma controlada em escala nanométrica.

Bobji e Biswas [62, 63] analisaram o efeito da rugosidade sobre os valores de dureza obtidos pela técnica de nanoindentação. Para isto, apresentaram um modelo que estabelecia a relação entre a profundidade de penetração e o grau de rugosidade de uma superfície. Este modelo foi verificado através de simulações numéricas de nanoindentações em superfícies fractais. Os mesmos observaram que quanto maior era rugosidade de um material, maior era o desvio na medida de dureza. Concluíram então que conhecendo a geometria do indentador, a rugosidade da superfície do material e a profundidade de penetração, é possível minimizar o efeito da rugosidade nas medidas de dureza através de uma equação algébrica.

Estudos adicionais de Odo [64], Malzbender et al [65] e de Souza et al [66] baseados em métodos da rigidez ou do trabalho, procuraram contornar os efeitos da rugosidade sobre a obtenção dos perfis de dureza e módulo de elasticidade nos mais diferentes tipos de materiais.

Em testes de nanoindentação de materiais, também é comum observar o fenômeno do empilhamento (“pileup”) (figura 3.2-1a) e do afundamento (“sinking”) (figura 3.2-1b). Ambos os efeitos podem influenciar nos resultados de dureza e módulo elástico de um material [59]. Bolshakov e Pharr [67]

através da análise de elementos finitos para um teste de indentação, concluíram que o efeito do empilhamento depende da razão h_f/h , onde h_f é a profundidade final e h é a profundidade máxima. Quando $h_f/h > 0,7$, o efeito do empilhamento é bastante significativo. Se o empilhamento não for considerado, haverá uma subestimação da área de contato e conseqüentes desvios ocorrerão nos resultados obtidos para a dureza e o módulo elástico. Para $h_f/h < 0,7$ o empilhamento não é significativo e o método de Oliver e Pharr [14] pode ser utilizado com melhores resultados.

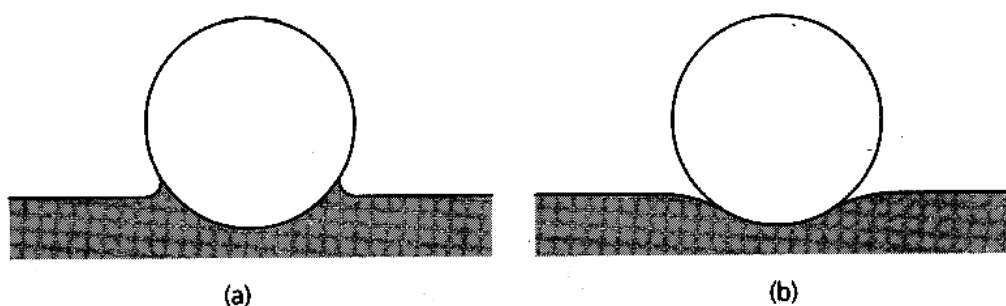


Figura 3.2-1 – (a) Empilhamento (“pileup”) e (b) Afundamento (“sinking”) [57].

O fenômeno do empilhamento lateral também pode ser verificado em indentações de filmes finos. Neste caso, as propriedades elásticas e plásticas tornam-se bastante complexas de serem determinadas devido ao fato do filme de maior dureza poder contrair-se para dentro do substrato de menor dureza. [56, 68, 69].

Para evitar que isto aconteça, é necessário que cargas pequenas sejam aplicadas e que o tamanho da impressão residual seja menor que a espessura do filme, para que o campo de deformações plásticas não atinja o substrato. Uma regra estabelece que a profundidade de indentação não ultrapasse 1/10 da espessura da camada a ser medida [61].

Conforme o tipo de material, algumas vezes é observado um fenômeno não muito comum em testes de nanoindentação, ou seja, a incursão da ponta de diamante nas curvas de carregamento. Os pesquisadores Wright e Page [70] estudaram as propriedades mecânicas de revestimentos de carbono depositados sobre substratos de aço inoxidável 304, e verificaram a presença

de tal fenômeno. Eles atribuíram a causa deste efeito, devido à espessura e ao aparecimento de trincas interfaciais durante a flexão do revestimento dentro do substrato.

Ohmura et al [71] realizaram testes de nanoindentação em filmes de alumínio, ouro e platina depositados sobre cristais de safira. Eles relataram que o fenômeno da incursão ocorre quando há um súbito aumento na profundidade de penetração sob uma carga aplicada controlada. Neste caso, isto está relacionado com um decréscimo da resistência à deformação plástica do material. Para o caso de filmes de Al, os mesmos relatam que o fenômeno da incursão pode estar associado com a camada natural de óxido na superfície.

3.2.4) MÉTODO DE OLIVER-PHARR

A figura 3.2-2 mostra uma representação esquemática da deformação apresentada por um material durante um teste de nanoindentação. Com a carga aplicada sobre o material, passam a existir componentes de deformações plásticas e após a retirada da carga, a superfície do material responde elasticamente.

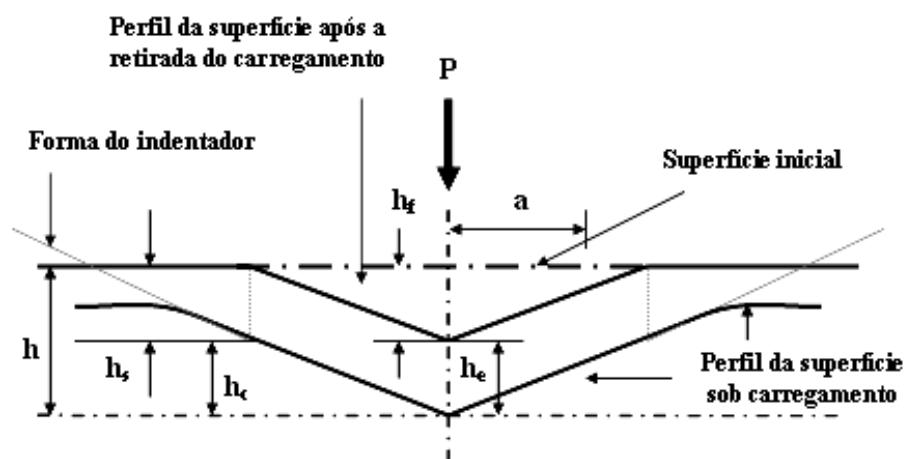


Figura 3.2-2 – Representação esquemática de uma seção de um teste de nanoindentação durante e após a retirada da carga de um material com característica elasto-plástico [14].

Em qualquer instante de tempo, o deslocamento total do indentador h é dado por [14]:

$$h = h_c + h_s \quad (3.12)$$

Onde h_c é a profundidade de contato entre a ponta e a amostra, e h_s o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Após a remoção da carga, as deformações elásticas h_e são recuperadas, ficando uma impressão residual h_f .

Portanto, sob carga máxima $P_{máx}$ a profundidade máxima h alcançada pelo indentador será [14]:

$$h = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (3.13)$$

A figura 3.2-3 apresenta um ciclo completo de carregamento e descarregamento obtido de um ensaio de nanoindentação para materiais de característica elasto-plástico.

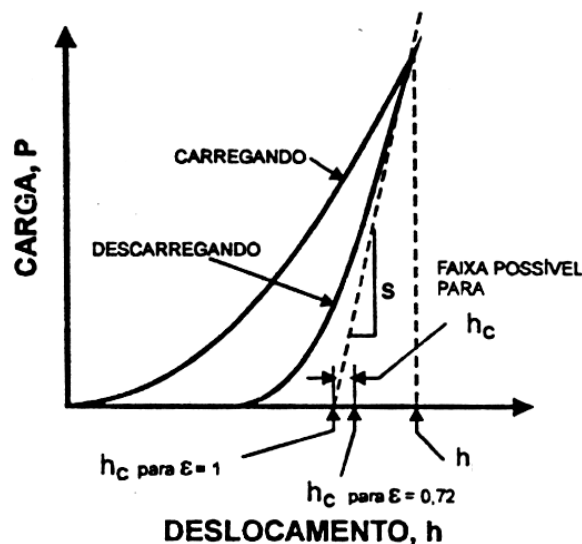


Figura 3.2-3 - Curva de carregamento e descarregamento, mostrando os parâmetros da penetração máxima da ponta, profundidade de contato h_c , profundidade final h_f , a rigidez S e a recuperação elástica [14].

Foi verificado por Sneddon [14] que para deformações elásticas a relação entre carga e deslocamento para punções de geometria simples, comporta-se de acordo com:

$$P = \alpha_m h_e^m \quad (3.14)$$

Onde P é a carga aplicada, h_e é o deslocamento elástico, α_m é uma constante que depende do material e m é uma constante que depende da geometria do indentador.

Na equação 3.14, os valores do expoente m para algumas punções são: $m = 1$ para cilindros, $m = 2$ para cones e $m = 1,5$ para esferas.

Os efeitos de indentadores não rígidos no comportamento da curva de carga em função do deslocamento, leva em conta a definição de um módulo reduzido E_r , descrita pela seguinte equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.15)$$

Onde E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra, respectivamente. E_i e ν_i são os mesmos parâmetros para o indentador.

Pela curva de descarregamento, pode-se determinar uma grandeza chamada de rigidez S , obtida pela inclinação da parte linear da curva de descarregamento, dada por [14]:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.16)$$

Segundo Oliver e Pharr [14], a rigidez (S) definida na equação 3.16 está relacionada com o módulo reduzido E_r por:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3.17)$$

Onde A é a área de contato projetada na amostra sob carga máxima e E_r é o módulo reduzido;

Admitindo-se que não há uma deformação significativa do indentador, então A pode ser descrito por [14]:

$$A = F(h_c) \quad (3.18)$$

Onde $F(h_c)$ é uma função matemática que é obtida durante a calibração da ponta.

Para um indentador Berkovich¹ ideal, temos que:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (3.19)$$

Da equação 3.13, temos que a profundidade de contato h_c é dada pela relação:

$$h_c = h - h_s \quad (3.20)$$

Onde h é a profundidade máxima e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato;

O deslocamento do perímetro de contato h_s , devido à deflexão, depende da geometria do indentador:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.21)$$

Onde ε é uma constante que depende da geometria do indentador, P_{max} é a carga máxima aplicada e S é a rigidez.

Na equação 3.21 o valor de ε para algumas geometrias de indentadores podem ser: 1 para plana, 0,75 para o parabolóide de revolução, 0,72 para cônicos e 0,75 para a ponta Berkovich.

Extraindo-se os valores de P_{max} , h e S de uma curva de carregamento e descarregamento como o da figura 3.2-3, obtida experimentalmente, calcula-se o módulo elástico E do material a partir das equações 3.15 e 3.17. A dureza H é dada pela equação 3.10, onde para uma carga máxima aplicada, temos que:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.22)$$

Onde H é a dureza, P_{max} é a carga máxima aplicada e A é a área de contato projetada.

Nos testes de nanoindentação com pontas Berkovich, à medida que se realiza uma grande quantidade de indentações (principalmente em superfícies com elevada dureza), verifica-se que há a necessidade de fazer uma calibração deste indentador, devido ao surgimento de alterações em sua geometria. Desta maneira, o processo de calibração consiste em fazer uma série de indentações em uma amostra de sílica ou alumínio, verificando se os valores de dureza e módulo elástico destes estão em concordância com os valores descritos na literatura. Segundo Oliver e Pharr [14], a calibração é ajustada através da área de contato projetada A em função da profundidade de contato h_c . Então para o indentador Berkovich, esta calibração é descrita por:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (3.23)$$

Onde de C_1 à C_8 são constantes determinadas pelo ajuste na curva de dureza versus a profundidade de penetração [63].

3.3) PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

A palavra “tribologia” provém do vocábulo grego “tribos”, que significa fricção. Por isto, a tribologia pode ser definida como a ciência que compreende o estudo de todos os tipos de atrito, desgaste, lubrificação e as técnicas de sua aplicação [72, 73].

Nas últimas décadas, houve um crescente interesse nas técnicas que modificam as propriedades de superfícies (implantação iônica, imersão por plasma, filmes finos) com o objetivo de protegê-las de ações externas destrutivas e conservar as suas propriedades de volume [45]. Por isto, atualmente, existe um grande interesse no desenvolvimento de filmes finos e revestimentos com baixo coeficiente de atrito e grande proteção ao desgaste [74]. Outro ponto de grande relevância da tribologia na indústria é o de estimar o tempo de vida de máquinas ou componentes de sistemas de produção mais precisamente, para evitar falhas mecânicas (pelo atrito e desgaste) que possam colocar em risco a vida de pessoas ou provocar uma queda na produção e prejudicar o faturamento da empresa [75].

3.3.1) ATRITO

O atrito ou a fricção é definido como a resistência ao movimento relativo entre dois corpos em contato [72, 76, 77]. Por isto, o atrito é considerado um processo de dissipação de energia. Na História, o atrito está relacionado com duas das principais descobertas do homem: o fogo e a roda [45, 73]. Já as antigas civilizações sumérias e egípcias apresentam indícios de conhecimento sobre substâncias lubrificantes (graxa, óleo, lama) para facilitar o transporte de blocos de pedra ou de toras em suas construções [73]. Nos dias de hoje, sabe-se que o atrito é de fundamental importância, tanto nas simples tarefas do cotidiano (caminhar, dirigir um carro, escrever), quanto nos processos industriais (dissipação de energia, falhas no desempenho de máquinas). Dependendo da condição de aplicação, algumas vezes é desejável um baixo

coeficiente de atrito (caixa de marchas, sistemas por meio de engrenagens) e em outras se faz necessário o uso de um valor mais alto do coeficiente de atrito (freios, embreagens) [78].

3.3.1.1) ATRITO POR DESLIZAMENTO

O primeiro estudo sistemático no campo da tribologia foi desenvolvido por Leonardo da Vinci em 1487, o qual realizou diversos experimentos sobre a fricção e o desgaste no comportamento de materiais. Ele também estabeleceu duas das principais leis do atrito [73].

A primeira lei descreve que a força de atrito F_{at} necessária para iniciar ou sustentar o deslizamento é proporcional à força normal F_N aplicada sobre as superfícies em contato, ou seja [45, 76]:

$$F_{at} \propto F_N \quad (3.24)$$

$$F_{at} = \mu F_N \quad (3.25)$$

Onde μ é o coeficiente de atrito.

A segunda lei estabelece que a força de atrito independe da área de contato. Sendo assim, objetos com áreas de contato grandes ou pequenas possuirão o mesmo valor de coeficiente de atrito [76, 77].

As investigações de Charles Augustin Coulomb no campo da tribologia foram de fundamental importância para estabelecer a terceira lei do atrito, o qual relata que a força atrito independe da velocidade de deslizamento. Isto implica que a força necessária para iniciar o deslizamento de um corpo será a mesma para mantê-lo em qualquer velocidade [76, 77].

As duas primeiras leis são geralmente bem obedecidas, mas apresentam algumas exceções. Desvios para a primeira lei podem acontecer em superfícies muito duras ou com baixa dureza e também quando a carga

aplicada F_N é muito baixa. A figura 3.3-1 mostra o caso entre o atrito do aço em alumínio, onde após uma seqüência de vários valores de carga aplicada, o coeficiente de atrito apresenta-se praticamente constante [77].

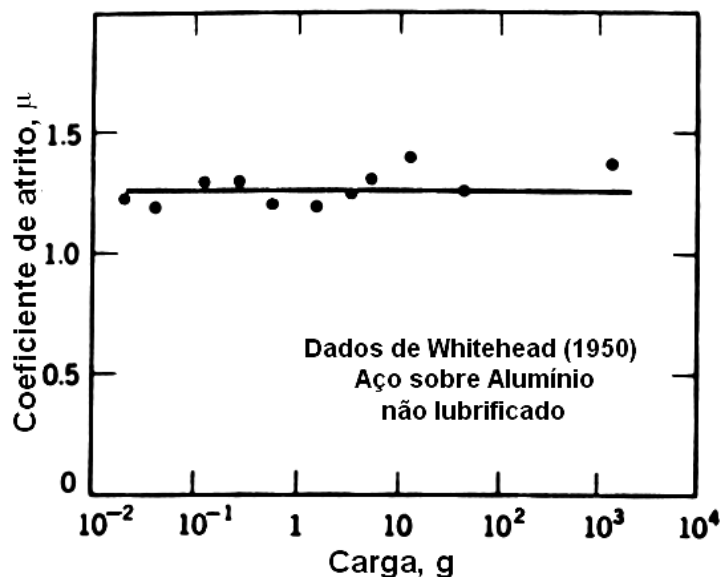


Figura 3.3-1 - Atrito de aço sobre o alumínio, onde o coeficiente de atrito independente da carga aplicada [77].

As divergências para a segunda lei surgem devido ao atrito entre superfícies lisas ou com um alto grau de limpeza. Nestas condições, há uma interação muito forte entre as superfícies em contato e a força de atrito torna-se independente da carga, mas inteiramente dependente da área aparente de contato [77].

Quando dois materiais estão em contato, em escala microscópica, observam-se regiões unidas e outras separadas na interface entre as duas superfícies. As pequenas regiões de interação entre estas superfícies constituem a área real de contato A_r , o qual depende da distribuição das irregularidades da superfície, da força de contato e da tensão de escoamento do material de menor dureza. Uma característica da área real de contato é de ser muito maior no deslizamento do que em estado estático [72, 77]. A área total interfacial, que consiste de regiões onde existe a área real de contato e

regiões onde um contato parece ter acontecido é denotado de área aparente de contato A_a [77]. A figura 3.3-2 mostra o contato real e aparente de duas superfícies em contato.

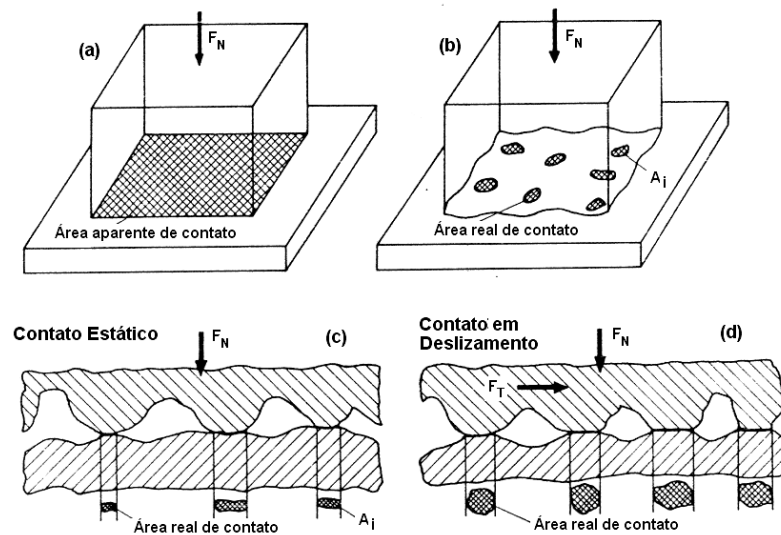


Figura 3.3-2 – Representações esquemáticas: (a) Área aparente de contato: considera como se todos os pontos estivessem em contato entre os materiais; (b) Área real de contato: restringe-se a poucos pontos em contato entre os corpos sólidos; (c) Contato estático: quando somente uma força normal F_N é aplicada, provocando o surgimento de pequenas áreas reais de contato; (d) Contato em deslizamento: além da força normal F_N , uma força tangencial também é aplicada e as áreas de contato são maiores do que (c) [72].

No deslizamento entre corpos em contato, sabe-se que o coeficiente de atrito depende de vários fatores, tais como: interação Coulombiana entre as superfícies, propriedades dos materiais em contato, natureza das superfícies, condições de medição, velocidade de deslizamento, carga aplicada, ação de lubrificantes. Por isto, é difícil de obter resultados exatos sobre o coeficiente de atrito para uma combinação de materiais [76].

Vejamos a seguir outros fatores, que combinados, podem influenciar nos resultados do coeficiente de atrito:

- Adesão: acontece devido à formação de ligações interfaciais. Estas ligações são resultantes de forças interatômicas que dependem do grau de interpenetração entre as asperezas e da composição das superfícies em contato [76].
- Formação de Sulcamentos: Quando duas superfícies em contato deslizam, e uma delas é mais dura do que a outra, as asperezas da superfície de maior dureza podem penetrar e formar sulcos na superfície de dureza mais baixa [76]. Como resultado temos a formação de ranhuras com deslocamento de material da trilha para as bordas na superfície, no formato de “ondas” (figuras 3.3-3a e 3.3-3b) [77]. Para um material que passou por um processo de endurecimento, o sulcamento tem o formato da figura 3.3-3a, possivelmente devido a tensões residuais presentes na superfície. No caso de materiais que passaram por um tratamento térmico, os sulcamentos apresentam-se mais espalhados (figura 3.3-3b), provavelmente devido a uma relaxação das tensões residuais devido à temperatura de tratamento térmico.

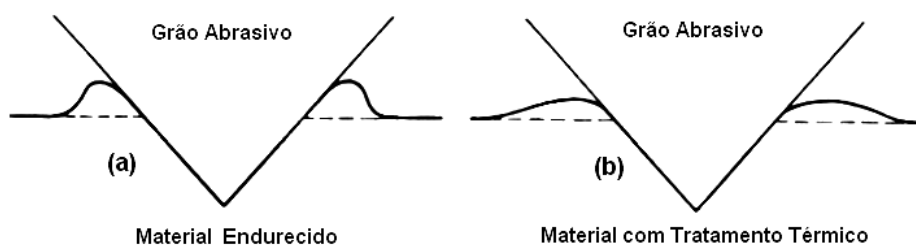


Figura 3.3-3 – Formação de sulcamento em um material duro e em um outro com tratamento térmico [77]. Os grãos abrasivos são asperezas existentes nas superfícies dos materiais. Um grão abrasivo pode indentar a superfície de um material provocando os sulcamentos no formato de “onda”, como no caso (a) e (b). No caso (a) verifica-se que o sulcamento apresenta-se mais espalhado do que em (a).

- Partículas Desgastadas: As aglomerações de pequenas partículas provenientes do desgaste atuam como um terceiro corpo na fricção.

Estas partículas podem rolar ou agir como indentadores na interface de contato, deformando plasticamente as superfícies dos materiais em contato [78].

- Vácuo: Em superfícies muito limpas (principalmente metálicas) e em vácuo, o coeficiente de atrito é muito elevado devido à ocorrência de uma grande adesão entre as superfícies em contato, de modo que durante o deslizamento surgem fortes tensões de cisalhamento [77, 79].
- Presença de Óxidos: Os metais apresentam uma camada natural de óxido na superfície, cuja espessura depende da reatividade do metal com o ambiente [77, 80]. Esta camada de óxido, em algumas situações, pode reduzir as forças de adesão na interface de contato entre os materiais. Se a dureza da camada de óxido possuir um valor menor que a do metal, ele atuará como um filme lubrificante, reduzindo o atrito e o desgaste [78, 80].
- Termodinâmica: quando dois corpos deslizam entre si, uma grande quantidade de energia é dissipada sob a forma de calor na interface das superfícies em contato. Este calor devido ao atrito pode provocar uma redução na dureza dos materiais em contato, favorecendo o processo de deformações plásticas. O aumento na temperatura também pode elevar a taxa de oxidação bem como o tipo de óxido formado, o que resulta em mudanças no comportamento da fricção. Desta maneira, o valor do coeficiente de atrito poderá ser maior ou menor, dependendo do tipo de óxido que irá predominar no deslizamento [77].

3.3.1.2) ESTÁGIOS DO COMPORTAMENTO FRICCIONAL

Os estágios cronológicos do deslizamento das superfícies em contato podem influenciar o comportamento do atrito. A figura 3.3-4 mostra uma curva

típica de fricção versus tempo ou fricção versus distância no deslizamento de metal/metal, sem a ação de lubrificante, na qual são observados quatro estágios do coeficiente de atrito μ [81].

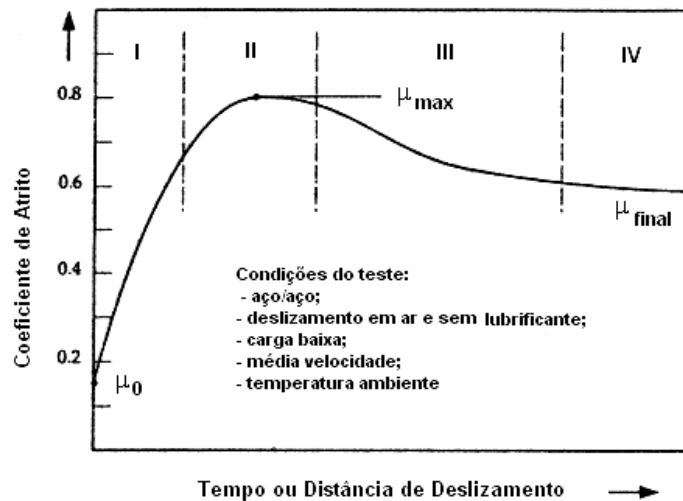


Figura 3.3-4 – Curva típica do coeficiente de atrito x tempo ou coeficiente de atrito x distância em metais [81].

- Estágio I: O valor do coeficiente de atrito é baixo ($\approx 0,1$). Este estágio depende da ação de baixas cargas aplicadas F_N e da resistência de cisalhamento dos contaminantes na superfície e independe das combinações de materiais. Ocorre a remoção da camada superficial e um aumento da adesão devido ao acréscimo na limpeza das áreas interfaciais. Há também um aumento nas interações entre as asperezas e as partículas desgastadas, podendo elevar gradualmente o valor do coeficiente de atrito.
- Estágio II: Produz um valor máximo para o coeficiente de atrito (de aproximadamente 0,3 a 1 para a maioria dos pares de metais em contato), o qual está relacionado com a máxima adesão, deformação das asperezas e um crescimento no número de partículas residuais que elevam a taxa de desgaste das superfícies em deslizamento.

- Estágio III: Ocorre um decréscimo do coeficiente de atrito, talvez devido à formação de uma camada superficial protetora triboquímica ou por um decréscimo nos processos de sulcamento e deformação de asperezas.
- Estágio IV: É caracterizado pelo estado estacionário interfacial das condições tribológicas, conduzindo a valores quase constantes do coeficiente de atrito, à medida que a superfície torna-se polida.

3.3.2) DESGASTE

O desgaste é definido como a remoção de material de superfícies sólidas como resultado da ação mecânica [76, 77, 80]. Na maioria das aplicações, o desgaste pode provocar alterações nas geometrias/dimensões de componentes [75]. Estes fatores podem causar vibrações e/ou movimentos irregulares que comprometem o desempenho dos equipamentos [72]. Porém em alguns casos, utiliza-se o estudo do desgaste para avaliar o progresso de um evento que ocorre em uma certa condição de operação [77]. Por exemplo, as indústrias de pneus (utilizam o desgaste para aperfeiçoar a composição dos seus pneus) e de calçados (através do desgaste podem estimar o solado apropriado para caminhar ou correr).

Os principais tipos existentes de desgaste são: adesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo, por fadiga e por cavitação. No entanto, iremos nos limitar apenas as formas de desgaste por contato, ou seja, o abrasivo e o adesivo, devido ao interesse deste trabalho.

3.3.2.1) DESGASTE ADESIVO

O desgaste adesivo ocorre quando dois corpos lisos deslizam um sobre o outro. Os fragmentos de materiais saem de uma superfície e são aderidas

pela outra. A adesão é um fenômeno que resulta de forças atrativas existentes entre os átomos das superfícies entre dois materiais em contato [72, 76, 77]. O processo adesivo é favorecido pela deformação plástica e pelo grau de limpeza, ou seja, o processo pelo qual as asperezas sobre as superfícies em contato formam junções adesivas. O cisalhamento das junções pode acontecer dentro de um ou outro material em contato e em ambos, se as ligações na interface forem muito resistentes [72]. Bowden e Tabor [82], estudaram o mecanismo de cisalhamento de junções em metais e observaram que:

a) Em junções mais frágeis do que os metais em contato, o cisalhamento ocorrerá na interface. A quantidade de material removido será muito pequena, mesmo com um atrito relativamente alto.

b) Em junções mais resistentes do que um dos metais em contato, o cisalhamento ocorrerá no sólido de baixa dureza e os fragmentos deste serão aderidos pelo metal de maior dureza. Neste mecanismo, pode ocorrer uma grande quantidade de material removido.

c) Em junções mais resistentes do que ambos os metais em contato, o cisalhamento ocorrerá dentro do material de baixa dureza, mas pode ocorrer em uma menor percentagem, dentro do material de dureza mais elevada. Nesta situação, ocorre uma considerável remoção de material da superfície de menor dureza e uma pequena remoção de material na superfície mais dura.

d) Quando as junções são formadas a partir de metais similares, os processos de deformação e de “soldagem” entre as junções sofrem um tipo de encruamento, provocando um conseqüente aumento na resistência ao cisalhamento. O cisalhamento raramente ocorrerá na interface, mas atuará dentro de ambos os metais, provocando grandes danos na superfície durante o deslizamento.

As propriedades adesivas não dependem somente das propriedades de volume dos materiais, mas também devido à ação de contaminantes e das

condições ambiente. Além disto, há alguns fatores que podem influenciar no comportamento do desgaste adesivo [76]:

- A ligação de adesão metálica interfacial depende da estrutura eletrônica dos corpos em contato;
- As estruturas cristalinas de materiais hexagonais (como Ti) apresentam um menor desgaste adesivo do que metais cúbicos de face centrada (como Al). Esta diferença deve-se aos diferentes modos de deformação das asperezas em contato e ao número de planos de deslizamento (HCP – 5 planos de deslizamento e FCC – 12 planos de deslizamento);
- A orientação cristalina também influencia no comportamento do desgaste adesivo. Geralmente, o desgaste adesivo será baixo para altas densidades atômicas e para baixas energias de superfície.
- Para dois materiais diferentes em contato, o desgaste adesivo resultará na transferência de partículas do material de menor para o de maior ação coesiva.

O desgaste resultante em um processo adesivo foi descrito por Archard [76], pela seguinte equação:

$$W_{ad} = \frac{V}{L} = k \frac{F_N}{H} \quad (3.26)$$

Onde W_{ad} é a taxa de desgaste, k é o coeficiente de desgaste, V é o volume desgastado, L é a distância de deslizamento, F_N é a força normal e H é a dureza do material desgastado.

A equação 3.26 leva somente em consideração a dureza entre as propriedades do material e o coeficiente k é uma constante que depende das características físico-química dos materiais que estão em contato.

3.3.2.2) DESGASTE ABRASIVO

O desgaste abrasivo ocorre quando um material duro e rugoso desliza em contato com um outro de dureza relativamente mais baixa [76, 77, 80, 83]. Neste mecanismo, as asperezas do material duro penetram e causam uma deformação plástica na superfície do material de menor dureza. Quando um movimento tangencial é imposto, a superfície de maior dureza pode remover material da superfície de menor dureza através dos seguintes mecanismos: a) microsulcamento, b) microcorte, c) microfadiga, d) microtrincas (figura 3.3-5) [76]. No microsulcamento, não ocorre perda de material, mas apenas o deslocamento de material dos sulcos para a superfície [83]. O microcorte resulta em uma perda de material igual ao volume desgastado no sulco. A microfadiga surge devido à repetição do contato de deslizamento entre as asperezas sobre as superfícies dos sólidos em relativo movimento. As microtrincas podem acontecer quando tensões altamente concentradas são provocadas por partículas abrasivas, principalmente no caso de materiais frágeis [72].

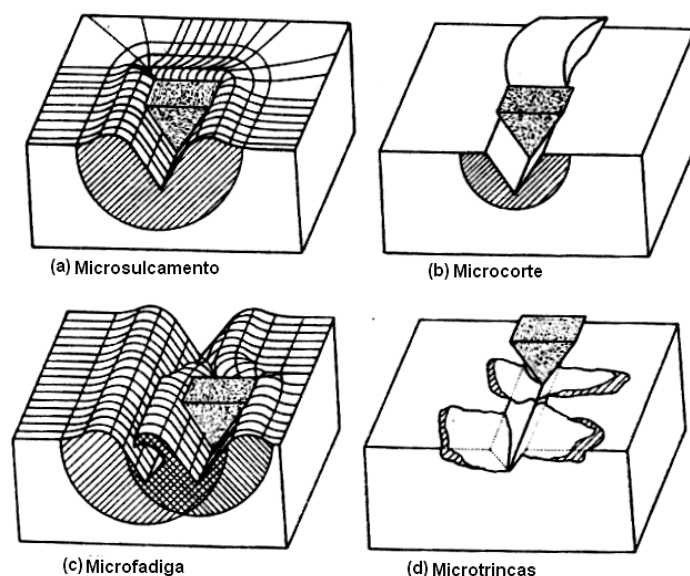


Figura 3.3-5 – Interações físicas entre partículas abrasivas e superfícies de materiais. (a) Microsulcamento, (b) microcorte, (c) microfadiga e (d) microtrincas [72].

Rabinowicz [76, 77] obteve uma expressão quantitativa para o desgaste abrasivo, considerando um modelo em que as asperezas da superfície de maior dureza são cônicas (figura 3.3-6):

$$W_{ab} = \frac{V}{L} = \frac{kF_N}{\pi H} \overline{\tan \theta} \quad (3.27)$$

Onde W_{ad} é a taxa de desgaste, k é o coeficiente de desgaste, V é o volume desgastado, L é a distância de deslizamento, F_N é a força normal, H é a dureza do material desgastado e $\overline{\tan \theta}$ é a influência média dos valores da $\tan \theta$ de todas as asperezas cônicas individuais.

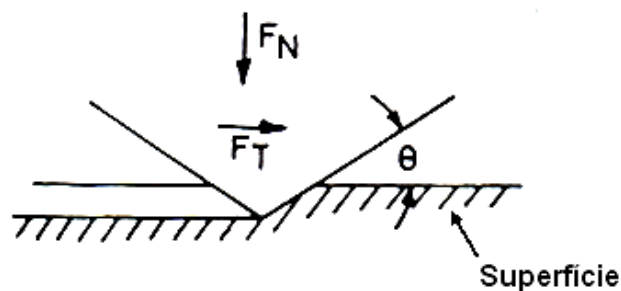


Figura 3.3.6 – Modelo muito simplificado do desgaste abrasivo, mostrando como uma aspereza cônica remove material de uma superfície [77]. Onde F_T é a força tangencial, F_N é a força normal ou carga aplicada e θ é o ângulo de inclinação das asperezas cônicas.

Num processo de desgaste abrasivo, vários fatores podem influenciar no seu comportamento, tais como:

- Dureza: a taxa de desgaste abrasivo de uma superfície pode ser considerada inversamente proporcional à dureza do material, num meio abrasivo em particular. Porém, quando o meio abrasivo (material que irá provocar o desgaste da superfície de um outro), apresenta uma dureza de mesma ordem do material a ser desgastado, o processo de desgaste abrasivo ocorrerá em ambos os materiais. Se o material a ser

desgastado apresentar uma dureza relativamente mais elevada do que o meio abrasivo, ele sofrerá um pequeno efeito do desgaste [77].

- Estrutura Cristalina: o desgaste abrasivo de metais cúbicos é duas vezes maior do que metais hexagonais. A explicação para este fato pode talvez estar relacionada com a baixa taxa de encruamento dos metais hexagonais [77].
- Velocidade de Contato: o aumento na velocidade de contato pode provocar um aquecimento friccional, o qual pode elevar suavemente a taxa de desgaste abrasivo. O efeito é pequeno, visto que a ação abrasiva é equivalente a um processo adiabático [83].
- Carga Aplicada: o desgaste abrasivo pode ser considerado proporcional à carga aplicada. Porém, se a carga for muito elevada, pode causar fraturas das partículas abrasivas. As forças que provocam as fraturas nas partículas abrasivas criam novos pontos pontiagudos que provocam um aumento do desgaste. Se as partículas abrasivas ficarem cercadas por estes pontos, haverá um decréscimo no desgaste [83].

Atualmente é muito comum modificar as propriedades de um material através da formação de uma segunda fase (precipitados). Os tratamentos que levam à formação destes precipitados podem resultar em um aumento na dureza de um material. Porém, se as partículas são coerentes, conseqüentemente elas poderão ser cisalhadas durante o processo de deformação plástica.

Os precipitados grandes e incoerentes possuindo uma elevada dureza, como os carbetos, podem atuar no decréscimo do desgaste abrasivo. Sob a ação de uma carga aplicada, um material de baixa dureza com a presença de uma segunda fase, pode transferir parte da carga aplicada para os precipitados dispersos em sua matriz. Desta maneira, poderá ocorrer um mecanismo de desgaste por abrasão ou uma separação de algumas partículas da matriz [83].

No caso de materiais com a presença de uma segunda fase, os fatores que podem influenciar no desgaste abrasivo são: a orientação, o tamanho, o módulo de elasticidade, a dureza e a fragilidade do componente de reforço (precipitados) [83]. Estes fatores são mostrados na figura 3.3-7.

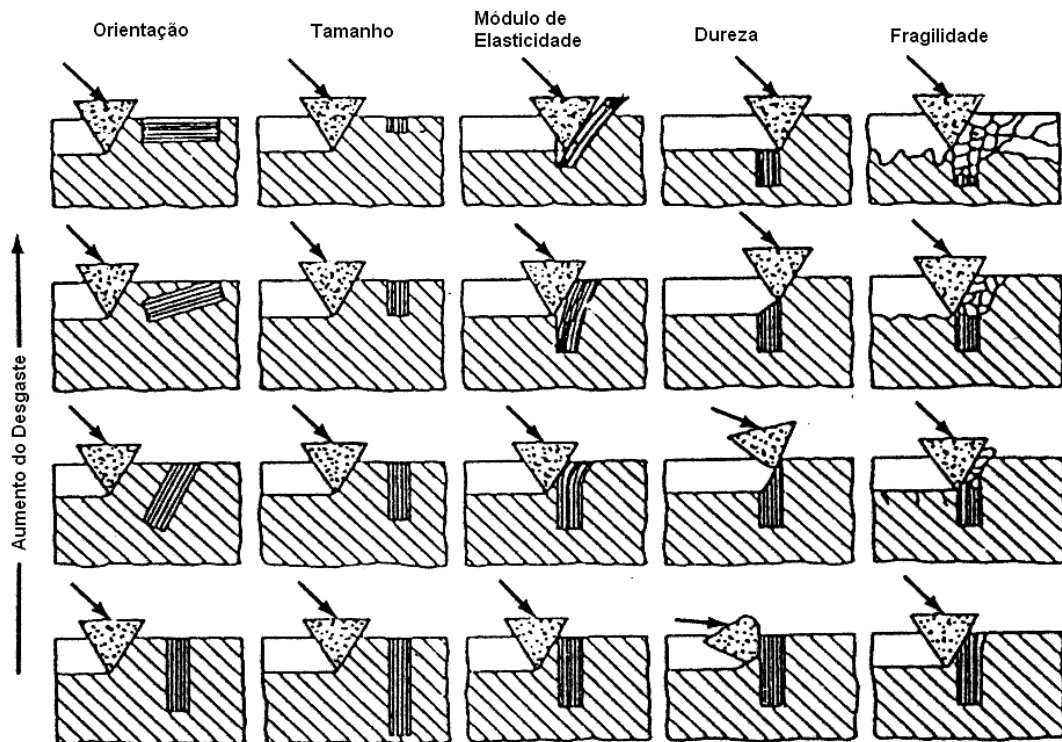


Figura 3.3-7 – Efeito da orientação, tamanho, módulo de elasticidade, dureza e fragilidade da segunda fase sobre um desgaste abrasivo [83].

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Discos de alumínio policristalino com 20 mm de diâmetro e com um alto grau de pureza (99,99%) foram cortados em fatias com 2 mm de espessura. O acabamento final foi feito por meio de polimento mecânico até pasta de diamante de 1/4 μm . A limpeza das amostras foi realizada com ultra-som em solução de acetona durante 15 minutos. A seqüência destes procedimentos permitiu obter amostras limpas, planas (com baixo nível de rugosidades) e especulares.

4.2) IMPLANTAÇÃO IÔNICA

As amostras foram implantadas no Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf (FZR), situado em Dresden, na Alemanha.

A energia dos íons de carbono foi de 25 keV e para os de nitrogênio foi de 30 keV. As fluências de ambos os íons foram de 4×10^{21} íons/m². A densidade de corrente foi de 0,03 A/m² e o vácuo durante a implantação foi mantido em aproximadamente 3×10^{-4} Pa. As temperaturas de implantação foram realizadas nas condições de temperatura ambiente (RT \rightarrow \approx 50°C) e 500 °C.

Para as implantações, a amostra de Al foi primeiramente colocada em um porta-amostras dentro da câmara de implantação. Neste porta-amostras, existe um sistema manipulador, o qual é capaz de transladar nas direções x, y, z e rotacionar no plano horizontal a amostra que está dentro da câmara. O objetivo deste sistema é posicionar a amostra com o feixe de íons. Após estes ajustes, os íons provenientes do feixe são implantados para dentro do

substrato e distribuindo-se em profundidades de poucos nanômetros (≈ 300 nm).

Para a implantação iônica realizada na temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de substrato, a amostra de Al também foi fixada em um porta-amostras contendo um sistema manipulador. Porém, para estas condições de implantação iônica, utilizou-se um aquecedor constituído de nitreto de boro montado atrás do porta-amostras e separado por uma distância de 1mm do substrato de Al. Pelo ajuste da potência aplicada a este aquecedor, o substrato de Al é aquecido até atingir a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Um termopar (EUROTHERM 2000) faz a monitoração da temperatura da amostra e da câmara de implantação. Finalmente, as regiões selecionadas na amostra pelo sistema manipulador serão implantadas quando posicionadas na direção do feixe de íons.

Os resultados obtidos pela simulação do SRIM & TRIM [84] para a implantação de íons de carbono e nitrogênio em uma matriz de Al, desconsiderando a presença da camada natural de óxido, estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos pela simulação do SRIM & TRIM 2003 [84].

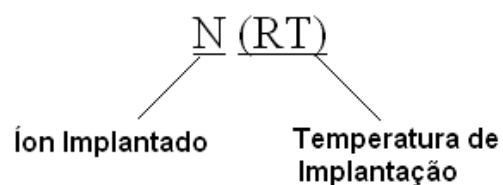
Íon	Carbono (C)	Nitrogênio (N)
Energia	25 keV	30 keV
Alcance Projetado dos Íons (R_p)	70 nm	70 nm
Desvio Padrão Longitudinal R_p	31nm	30 nm
Poder de Freamento Eletrônico (S_e)	19,7 eV	23,5 eV
Poder de Freamento Nuclear (S_n)	9,3 eV	12 eV

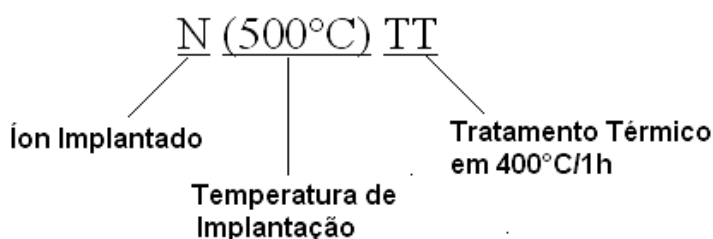
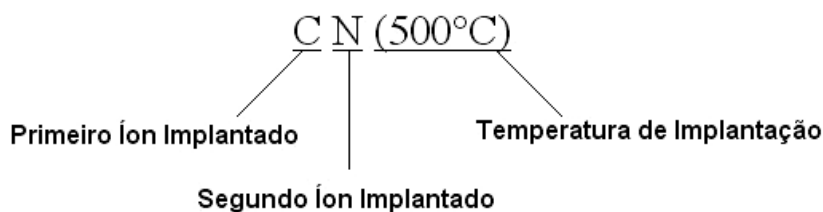
A tabela 4.2 apresenta as características de cada uma das amostras em termos dos parâmetros utilizados na implantação.

Tabela 4.2 - Características das amostras implantadas

Nome da Amostra	Íon(s)	Energia (keV)	Fluência	Temperatura de Implantação
N(500°C)	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	500°C
N(RT)	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	RT
CN(RT)	C	30	$4 \times 10^{21} \text{ C}^+/\text{m}^2$	RT
	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	RT
NC(RT)	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	RT
	C	30	$4 \times 10^{21} \text{ C}^+/\text{m}^2$	RT
CN(500°C)	C	30	$4 \times 10^{21} \text{ C}^+/\text{m}^2$	500°C
	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	500°C
NC(500°C)	N	25	$4 \times 10^{21} \text{ N}^+/\text{m}^2$	500°C
	C	30	$4 \times 10^{21} \text{ C}^+/\text{m}^2$	500°C

A nomenclatura utilizada para as amostras está demonstrada nos exemplos abaixo:





Para o estudo da estabilidade térmica dos precipitados formados pela implantação iônica foi estabelecida a temperatura de 400 °C por um tempo de uma hora e em vácuo da ordem de 10^{-4} Pa.

4.3) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ÂNGULO RASANTE (GIXRD)

Os espectros de raios-X em ângulo rasante foram obtidos com $\text{CuK}\alpha$ (0,1542 nm) em ângulo incidente de $0,5^\circ$ e 2° . O feixe foi direcionado com um pequeno ângulo incidente ($0,5^\circ$ e 2°) para limitar a profundidade de penetração do feixe de raios-X, já que a camada implantada é de aproximadamente 300 nm. O ângulo de espalhamento (2θ) foi ajustado para valores compreendidos entre 30° e 65° , visto que nesta região estão os picos mais intensos do alumínio e dos carbonitreto.

Os picos de difração foram identificados através do banco de dados do programa computacional "PCPDFWIN". Os arquivos utilizados deste programa foram: 25-1495 (Aln_{fcc}), 79-2477 (Al_{hex}), 03-0932 (Al), 35-0700 (Al₄C₃).

4.4) DETECÇÃO POR RECUO ELÁSTICO (ERDA)

Nas medidas do ERDA, a superfície da amostra foi exposta a um feixe de Cl^{+7} . O feixe analisador foi direcionado em um ângulo de incidência de $17,5^\circ$. Os átomos espalhados da amostra eram detectados por um ângulo de espalhamento a 35° . A câmara foi preenchida com gás isobutano em uma pressão de 4×10^{-3} Pa e à frente do detector foi colocado um filtro de Mylar com uma espessura de $1,2 \mu\text{m}$, para bloquear os íons provenientes do feixe incidente. Dentro da câmara de ionização, era aplicado um campo elétrico perpendicular à trajetória do feixe, possibilitando estimar a energia perdida por distância ΔE e a energia cinética E_K dos átomos recuados.

4.5) ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF/UFRGS). As medidas foram feitas em temperatura ambiente através de um laser de hélio neônio (HeNe) que possuía as seguintes características: 10 mW de potência, diâmetro do feixe da ordem de $2 \mu\text{m}$ e comprimento de onda de 632,9 nm. O feixe espalhado era registrado por um monocromador Jobin Yvon, modelo HR320, equipado com uma grade holográfica de 1800 linhas/mm. O tempo de medida da espectroscopia Raman para cada amostra foi de aproximadamente 20 segundos. A varredura foi de 450 até 2400 cm^{-1} .

4.6) NANOINDENTAÇÃO

Os testes de nanoindentação foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (DEFIS/UFPR), através de um Nano Indenter XP. As propriedades

mecânicas de dureza e de módulo elástico foram calculadas em acordo com o método descrito por Oliver-Pharr [15].

A ponta utilizada foi a Berkovich com carga máxima aplicada de 100 mN (≈ 10 gf). Em todo ciclo de carregamento, a carga máxima era mantida por 10s e aliviada até 90% do seu valor máximo. Foram realizados dez ciclos de carregamento e descarregamento, contendo em média 20 indentações distribuídas em uma matriz 4 x 5 e separadas por uma distância de 50 μ m uma da outra (figura 4.6-1).

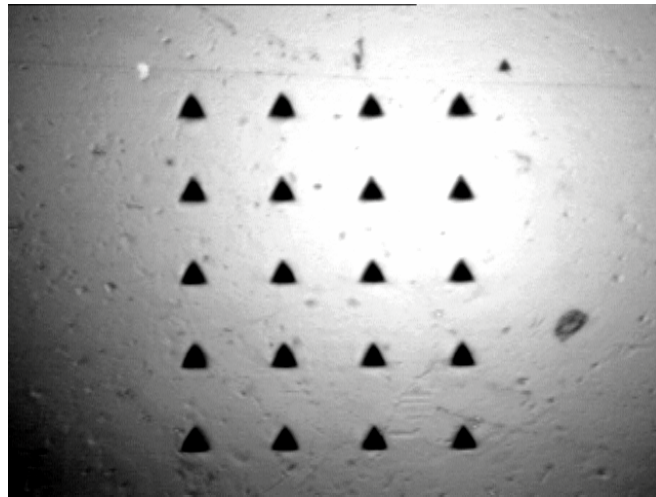


Figura 4.6-1 – Matriz típica de indentações feitas nas superfícies modificadas. Distância de 50 μ m entre as indentações e carga aplicada de 100 mN.

4.7) COEFICIENTE DE ATRITO E DESGASTE

As medidas do coeficiente de atrito foram realizadas no Laboratório de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (DEMEC/UFPR). O equipamento utilizado foi um tribômetro linear recíproco fabricado pela CSM Instruments. O coeficiente de atrito foi obtido de acordo com a norma ASTM G-133 [85].

Para o teste utilizou-se na base do pino, uma esfera de aço inoxidável (100Cr6) com um diâmetro de 6 mm. Os parâmetros selecionados para o teste

de tribologia foram: carga aplicada de 1 N (≈ 102 gf), velocidade linear de 1cm/s e comprimento da trilha de 2 mm. Nestas condições, cada teste durou 900 s com uma distância percorrida de 6 m.

Durante os testes de fricção, as amostras ficaram expostas ao ar sob as seguintes condições de temperatura e umidade:

- $\approx 22,8$ °C e $\approx 52\%$ de umidade para as amostras sem tratamento térmico;
- $\approx 23,5$ °C e $\approx 64\%$ de umidade para as amostras com tratamento térmico.

O coeficiente de atrito foi determinado na região central da trilha desgastada. Este procedimento foi adotado, porque que no teste com um tribômetro linear recíproco a velocidade mantém-se constante apenas na parte central da trilha desgastada.

4.8) PERFILOMETRIA

O Nano Indenter XP foi utilizado para estimar o perfil da trilha desgastada. O perfil foi mapeado na região central da trilha desgastada para estabelecer uma coerência com os resultados de coeficiente de atrito.

A figura 4.8-1 mostra perfil obtido para a amostra CN(500°C), onde A_1 e A_2 são áreas dos sulcamentos e A_3 é a área da trilha desgastada. Uma observação importante é que dependendo da amostra, pode ocorrer a ausência de sulcamentos em apenas um lado ou em ambos os lados da trilha desgastada.

Para calcular a área total desgastada foi utilizada a seguinte relação:

$$A_{TD} = |A_3| - (A_1 + A_2) \quad (4.1)$$

Com A_{TD} sendo a área total desgastada, A_1 como sendo a área do sulcamento esquerdo, A_2 como sendo área do sulcamento direito e A_3 como a área da trilha desgastada, definidas conforme a figura 4.8.1.

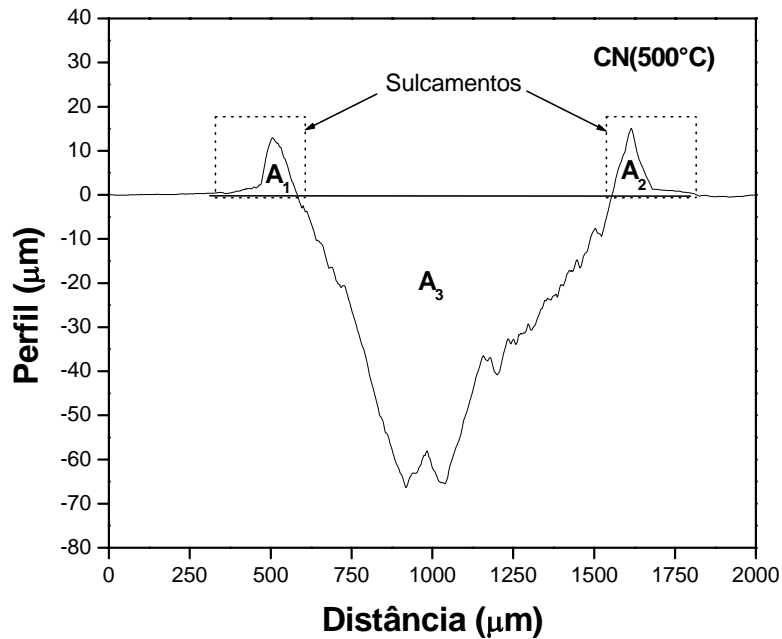


Figura 4.8.1 – Perfil obtido de uma seção transversal da trilha desgastada para a amostra CN(500°C).

4.9) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta poderosa que oferece uma faixa de ampliação de 10 a 80.000 vezes, muito maior que a espectroscopia óptica, entre 1 a 1500 vezes. Esta técnica é empregada para verificar a morfologia de uma superfície ou medir o tamanho de partículas [1, 45, 86].

No MEV, um feixe de elétrons com energias entre 30 e 40 keV interage com os átomos da superfície da amostra, perdendo energia através de colisões inelásticas. Elétrons secundários com energias entre 50 e 100 MeV são

gerados como resultado da interação, e aqueles próximos à superfície saem da amostra e são coletados por um detector. O sinal do detector é analisado em fase com o feixe de varredura, para formar a imagem da topografia da superfície [45, 86].

As imagens de MEV foram realizadas no laboratório Microscopia Eletrônica da UFPR, para verificar o perfil das trilhas desgastadas nas superfícies modificadas, após o ensaio de tribologia. O equipamento de MEV utilizado foi o modelo JSM-6360 LV fabricado pela JEOL Serving Advanced Technology.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados experimentais obtidos através das técnicas de difração de raios-X em ângulo rasante (GIXRD), detecção por recuo elástico (ERDA), espectroscopia Raman, nanoindentação (dureza e módulo elástico) e tribômetro linear recíproco (atrimento e desgaste) em superfícies de alumínio modificadas pela implantação iônica de carbono e nitrogênio, nas diferentes condições de temperatura de substrato e tratamento térmico. As simbologias das amostras apresentadas neste capítulo estão identificadas na tabela 4.2.

5.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ÂNGULO RASANTE (GIXRD)

A figura 5.1-1 mostra os padrões de difração obtidos para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT a um ângulo de incidência de 2°. O padrão de difração destas duas amostras é típico para as demais amostras de Al modificadas pela implantação iônica de C e N, independente da temperatura de substrato. A CN(500°C) e CN(500°C)TT apenas foram escolhidas pelo fato de melhor apresentar o efeito do tratamento térmico posterior no comportamento das fases de AlN e Al₄C₃. Na situação correspondente a CN(500°C), verifica-se que em função da fluência de carbono e nitrogênio utilizada na implantação, ocorre um processo sucessivo de nucleação, dissolução e reprecipitação das diferentes fases de nitretos e carbeto de alumínio. Isto se reflete na predominância dos picos de alumínio e na tênue presença dos picos referentes às fases Al₄C₃ e AlN. Neste caso, supõe-se que a rede policristalina de Al esteja altamente danificada (devido aos danos provocados pela implantação em alta fluência) e que os precipitados de Al₄C₃ e AlN sejam pequenos e aleatoriamente dispersos (incoerentes) na matriz de Al, resultando em uma

estrutura amorfa que não permite uma identificação precisa em 2θ dos picos correspondentes aos diferentes precipitados [7].

Tratamento térmico posterior (400 °C/1h) causa modificações no padrão de difração, amostra CN(500°C)TT (figura 5.1-1). Neste caso, além dos picos de Al é possível identificar mais nitidamente os picos referentes às fases de Al_4C_3 e do AlN. Isto indica que o tratamento térmico leva a um crescimento dos pequenos precipitados (Al_4C_3 e AlN) inicialmente presentes na matriz, por “coalescência” [5, 7]. Observa-se também que os picos das fases Al_4C_3 e AlN apresentam-se largos e um pouco deslocados de suas posições em 2θ , segundo os arquivos “PCDFWIN” (seção 4.3). Quanto ao alargamento dos picos, há indicativos de que pode ser devido a três aspectos: pequenos tamanhos dos cristalitos e incoerência destes, deformações microscópicas, e/ou pelo aparato experimental [87]. Os pequenos deslocamentos dos picos de Al_4C_3 e AlN em 2θ , podem estar associados a uma possível expansão da rede cristalina provocada pela presença dos precipitados ou talvez devido a uma compressão da rede cristalina ocasionada pela solução sólida [87].

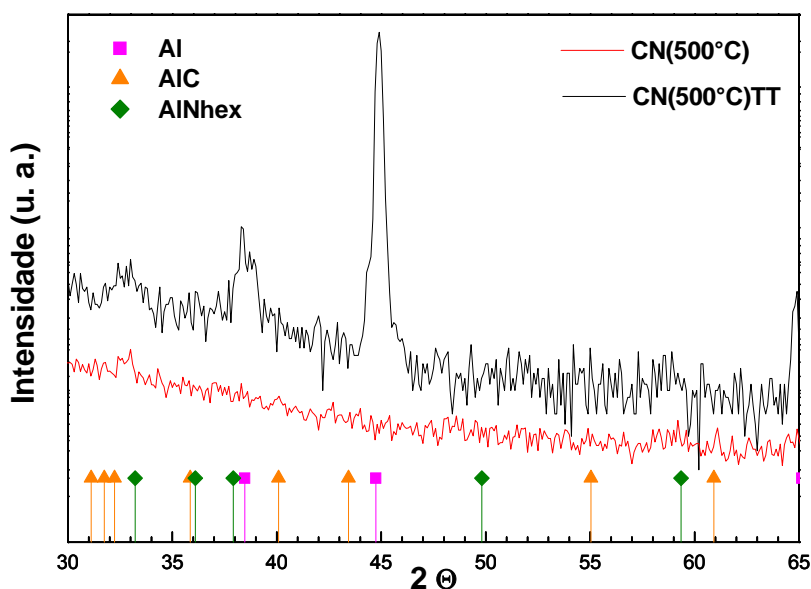


Figura 5.1-1 – Padrões de difração de raios-X em ângulo de incidência rasante de 2° para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT. Os quadrados () indicam a posição dos picos do alumínio, os triângulos (▲) indicam as posições dos picos do Al_4C_3 e os losangos (◊) indicam a posição dos picos do AlN com estrutura hexagonal compacta.

Em relação à fase metaestável do AlN de estrutura cúbica de face centrada (AlN_{fcc}), sabe-se que segundo Fitz [1], existe a dificuldade de identificar a presença desta fase por GIXRD. Isto porque os picos de AlN_{fcc} estão em sobreposição com os picos do alumínio (AlN_{fcc} com $a = 0,4055$ nm e Al com $a = 0,4049$ nm).

As condições experimentais utilizadas na GIXRD, não demonstraram qualquer indício de picos referentes às fases dos nitretos de carbono (CN) nas amostras implantadas.

5.2) DETECÇÃO POR RECUO ELÁSTICO (ERDA)

Os perfis de distribuição do alumínio, oxigênio e nitrogênio obtido pelo ERDA para as amostras implantadas com N nas condições de temperatura RT e 500 °C estão mostrados na figura 5.2-1. Na amostra N(RT) verifica-se que o perfil de N possui a forma típica de uma distribuição gaussiana, como previsto pela simulação do SRIM & TRIM [84] (tabela 4.1). Comparando-se os perfis de nitrogênio entre estas duas superfícies modificadas, verifica-se que na amostra N(RT) o nitrogênio mantém-se próximo ao R_p , enquanto que na N(500°C) o N difunde-se para regiões mais próximas à superfície. Este deslocamento do N para a superfície na amostra N(500°C), ainda é um mecanismo não muito bem compreendido. No entanto, o perfil de N para a N(500°C), difere dos resultados obtidos por Lucas et al [8]. Estes pesquisadores observaram a presença de picos de N em regiões próximas a superfície nas amostras de Al modificadas pela implantação de N em temperaturas acima de 200 °C. Resultado semelhante ao comportamento da amostra N(500°C) foi obtido por Foerster et al [7] através da implantação de C (25keV, fluências de 1×10^{21} e 2×10^{21} C⁺/m²) em Al na temperatura de 400 °C, onde é verificado que o perfil de C desloca-se para regiões mais próximas à superfície.

Em relação à área sob o perfil de N implantado em RT e 500 °C é observado que existe uma diferença. Para a amostra N(RT) a área sob a curva é aproximadamente 21% maior do a N(500°C). Isto é um indicativo de que a

N(RT) possui uma maior quantidade de nitrogênio retido em relação à N(500°C). Provavelmente a perda de N na amostra N(500°C) pode estar relacionado com os mecanismos de difusão de N para a superfície [1].

Quanto aos perfis de oxigênio, é verificado que na amostra N(RT) o oxigênio está distribuído mais próximo à superfície e a sua concentração é aproximadamente 25% menor do que na N(500°C). Porém, a sua presença limita-se a aproximadamente 60 nm com o pico situado entre 10 a 20 nm.

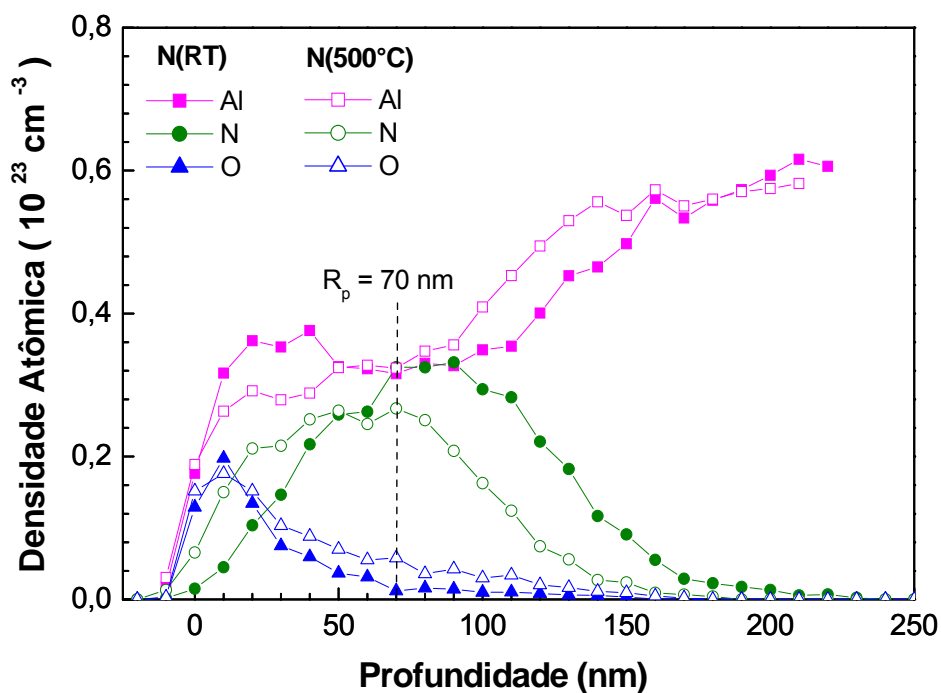


Figura 5.2-1 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(RT) e N(500°C) Os quadrados (■, □) mostram os perfis do alumínio, os círculos (●, ○) mostram os perfis do nitrogênio e os triângulos (▲, △) mostram os perfis de oxigênio. As simbologias cheias indicam que são os perfis dos elementos correspondentes à amostra N(RT), enquanto que as vazias são para a amostra N(500°C).

O efeito balístico do C sobre o N em RT é mostrado na figura 5.2-2. Primeiramente o perfil de N apresenta uma distribuição gaussiana e ocupa uma região próxima ao R_p . Na seqüência, devido à pós-implantação com íons de C, observa-se que estes passam a situarem-se próximos ao R_p , deslocando

balisticamente o N que ali estava inicialmente para regiões mais profundas na matriz de Al.

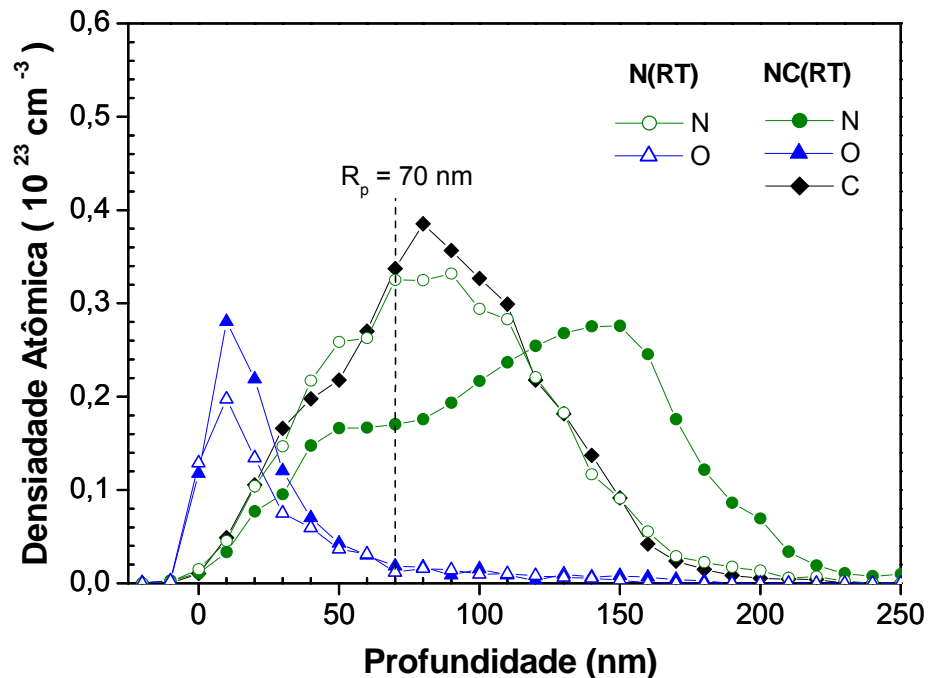


Figura 5.2-2 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(RT) e NC(RT). Onde os círculos (●,○) mostram os perfis do nitrogênio, os triângulos (▲,△) indicam os perfis de oxigênio e o losango (◆) mostra o perfil de carbono. As simbologias vazias indicam que são os perfis dos elementos correspondentes à amostra N(RT), enquanto que as cheias são para a amostra NC(RT).

A condição inversa da seqüência de implantação dos íons de C e N na condição de temperatura ambiente está representada na figura 5.2-3, amostra CN(RT). Agora, são os íons de N pós-implantados que passam a deslocar balisticamente o C para regiões mais profundas na matriz de Al e a ocupar a região próxima ao R_p .

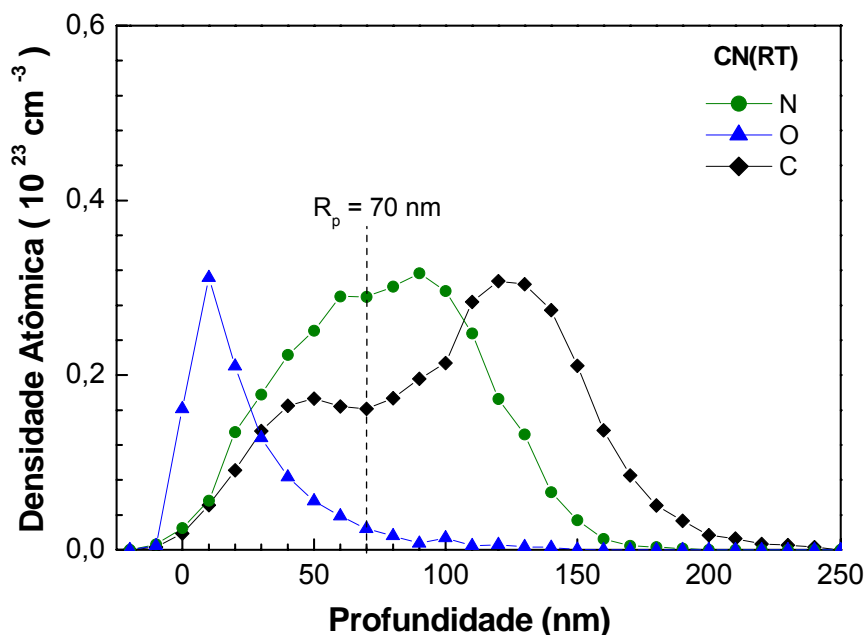


Figura 5.2-3 – Perfis ERDA obtidos para a amostra CN(RT). Onde o círculo (●) mostra o perfil do nitrogênio, o triângulo (▲) mostra o perfil de oxigênio e o losango (◆) mostra o perfil de carbono.

Comparando-se os perfis do C e do N correspondentes às amostras NC(RT) (figura 5.2-2) e CN(RT) (figura 5.2-3), é verificado que na técnica de implantação sucessiva em RT, o íon pré-implantado na matriz de Al é deslocado balisticamente para regiões mais profundas pelos íons provenientes da pós-implantação.

O mecanismo competitivo existente entre o efeito balístico e a temperatura de implantação em 500 °C é mostrado na figura 5.2-4. Inicialmente a amostra de Al é pré-implantada com N, distribuindo-se como uma gaussiana no R_p . Com a pós-implantação dos íons C, estes passam a ocupar a região no R_p e deslocam balisticamente o N que ali estava para regiões mais profundas na matriz. Porém, a elevada temperatura de implantação passa a favorecer uma cinética de deslocamento do N para próximo do R_p . Como resultado deste mecanismo competitivo, tanto o perfil do C quanto o do N passam a situarem-se próximos do R_p , com diferenças apenas na forma do perfil. Neste caso, o C

apresenta um perfil gaussiano, enquanto que o N apresenta um perfil na forma de patamar.

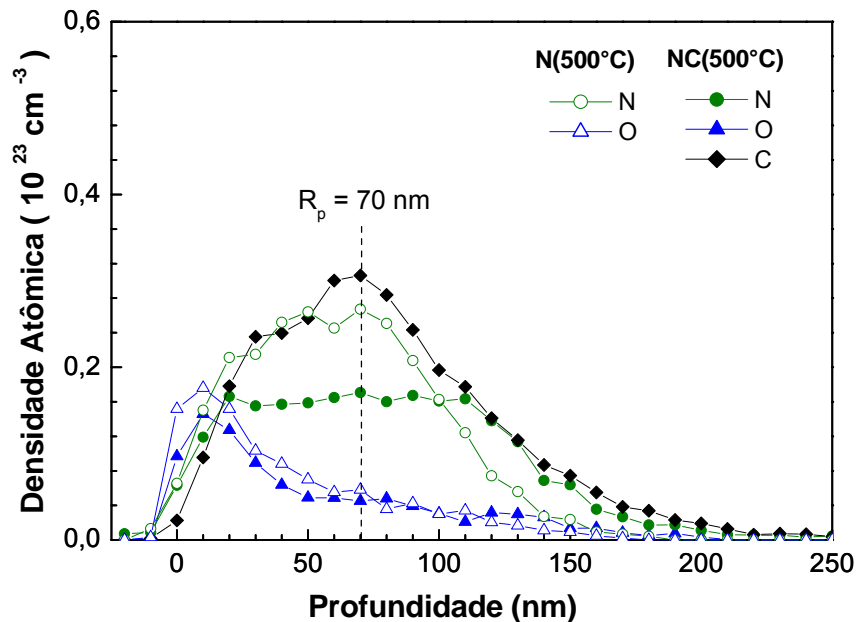


Figura 5.2-4 – Perfis ERDA obtidos para as amostras N(500°C) e NC(500°C). Onde os círculos (●,○) mostram os perfis do nitrogênio, os triângulos (▲,△) indicam os perfis de oxigênio e o losango (◆) mostra o perfil de carbono. As simbologias vazias indicam que são os perfis dos elementos correspondentes à amostra N(RT), enquanto que as cheias são para a amostra NC(RT).

O efeito da inversão da ordem de implantação dos íons de C e N em 500°C está representado na figura 5.2-5, amostra CN(500°C). Verifica-se que também existe um mecanismo competitivo entre a temperatura e o efeito balístico. Porém, agora os íons de N “empurram” balisticamente o C para maiores profundidades na matriz de Al. No entanto, a elevada temperatura de implantação (500 °C) conduz a um deslocamento do C para regiões próximas ao R_p . Nesta situação, o perfil de N aproxima-se de uma distribuição gaussiana, enquanto que o perfil de C apresenta uma distribuição no formato de patamar.

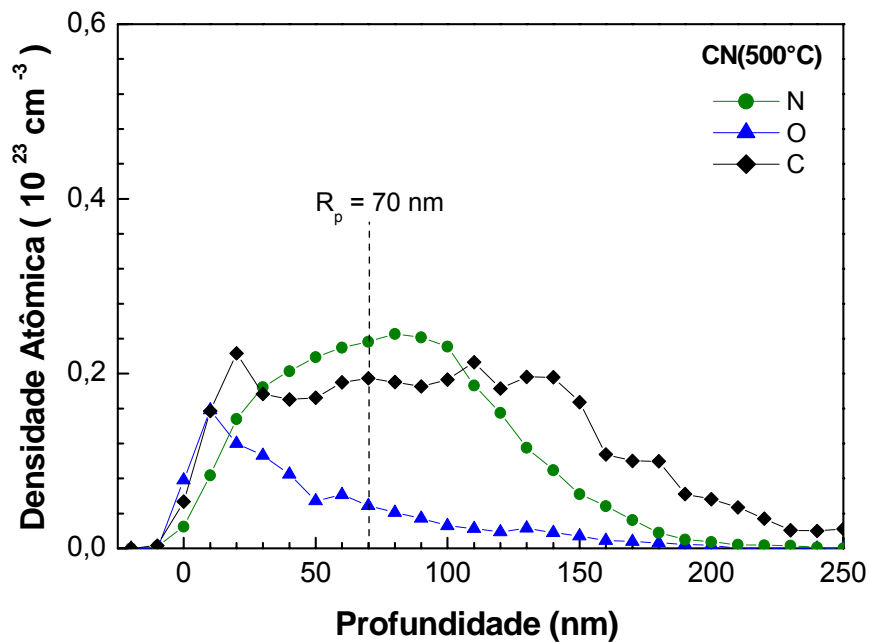


Figura 5.2-5 – Perfis ERDA obtidos para a amostra CN(500°C). Onde o círculo (●) mostra o perfil do nitrogênio, o triângulo (▲) mostra o perfil de oxigênio e o losango (◆) mostra o perfil de carbono.

Nas implantações sucessivas com íons de C e N nas diferentes condições de temperatura (RT e 500 °C) é verificado que existe uma diferença quanto aos perfis de oxigênio (figuras de 5.2-2 a 5.2-5). Nas implantações em RT, o perfil de oxigênio exibe uma grande concentração em regiões próximas a superfície, enquanto que nas implantações em 500 °C, distribui-se em regiões mais profundas na matriz de Al.

Outra característica importante observada na análise ERDA é que na região próxima a superfície, os perfis dos elementos (C, N, O) estão significativamente afetados pela resolução de profundidade. Neste caso, os perfis estão deslocados de 10 a 20 nm da sua posição de origem (0 nm). Isto pode levar a possíveis desvios quanto à profundidade máxima atingida pelos perfis dos elementos. Possivelmente estes desvios, ocasionados pela resolução de profundidade, possam estar associados com a limitação da

resolução do detector e/ou com as não uniformidades na espessura da camada de Mylar.

Nas figuras de 5.2-1 a 5.2-5 é observado que há diferenças na concentração dos elementos (C, N, O), os quais dependem da ordem de implantação dos íons de C e N e também da temperatura de substrato (RT ou 500°C). Porém não foi possível estimar a concentração de cada elemento, devido à falta de alguns parâmetros experimentais que foram utilizados no ERDA, tais como a espessura da camada de Mylar e a distância percorrida pelos íons após o espalhamento elástico.

5.3) ESPECTROSCOPIA RAMAN

Segundo Uglov et al [12], o excesso de carbono não utilizado para a formação dos precipitados de Al_4C_3 , deve existir na forma de aglomerados de carbono dentro da matriz de Al. Foerster et al [7] mostraram a existência destes através da espectroscopia Raman.

Os resultados de espectroscopia Raman obtidos para as superfícies modificadas com N e C nas diferentes condições de temperatura de substrato (RT e 500°C) e após tratamento térmico (400°C/1h) estão apresentados nas figuras 5.3-1 e 5.3-2. Com a finalidade de comparação entre os diferentes espectros, a fluorescência foi eliminada através de uma “linha base” entre 900 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} . As análises dos resultados de espectroscopia Raman aqui apresentados, foram feitas de forma qualitativa e não quantitativa.

Nos espectros Raman das figuras 5.3-1 e 5.3-2 é possível identificar a presença de duas regiões distintas. Uma situada em altas energias (1000 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}), à qual corresponde às ligações altamente desordenadas de C-C com hibridização sp^2 , sendo referidas na literatura como picos D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) [88-92]. Uma outra, localizada em baixas energias (600 a 900 cm^{-1}), onde de acordo com a literatura [7, 93], temos a presença das ligações de Al-C, Al-N e Al-O.

O espectro Raman obtido para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT estão apresentados na figura 5.3-1. Para a amostra NC(RT), verificou-se que o pico G está levemente deslocado para uma região de menor energia ($\approx 1520 \text{ cm}^{-1}$) e que existe uma predominância da intensidade do pico D sobre a do pico G. Estes fatores são indicativos de que os aglomerados de carbono estão altamente desordenados dentro da matriz de Al.

Após o tratamento térmico é observado que a contribuição dos picos D e G apresentam um aumento de aproximadamente 60% em intensidade relativa à implantação em RT. Os picos correspondentes à região de baixa energia (600 a 900 cm^{-1}), também apresentam um aumento de intensidade. Provavelmente a elevada temperatura de tratamento térmico pode ter favorecido a cinética de crescimento dos diversos tipos de ligações (Al-C, Al-N e Al-O) em concordância com a GIXRD (figura 5.1-1).

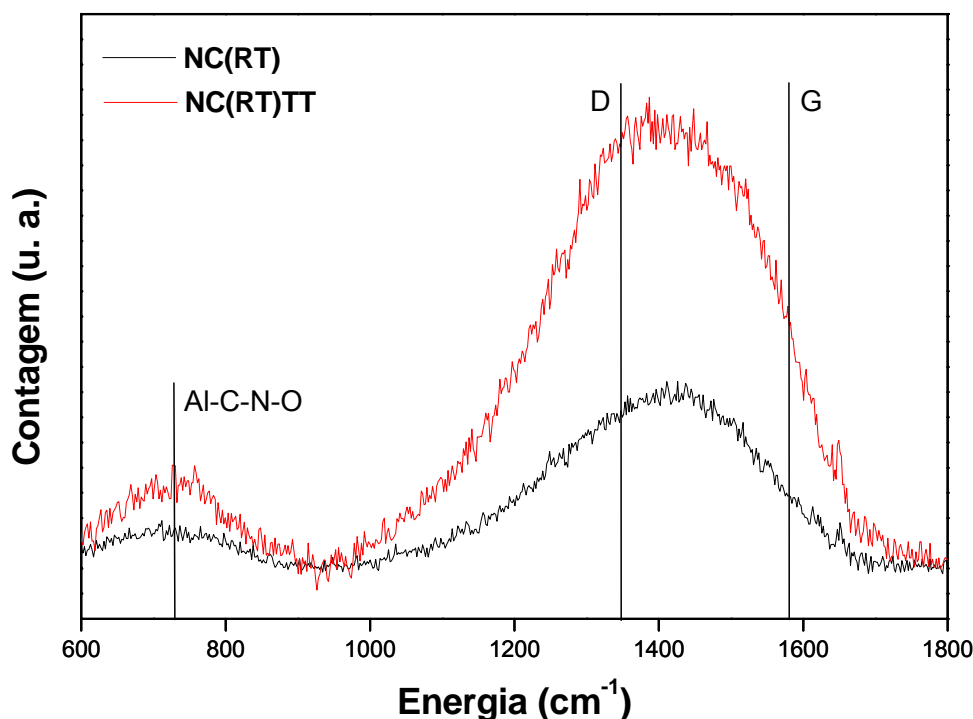


Figura 5.3-1 – Espectro Raman para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT. As linhas retas indicam as posições do pico D e G e das ligações entre Al-C-N-O.

A figura 5.3-2 mostra os espectros Raman para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT. No caso da amostra NC(500°C), verifica-se ainda a predominância da intensidade do pico D sobre a do pico G. Porém, existe um ligeiro aumento da intensidade do pico G em relação a amostra NC(RT) (figura 5.3-1). Isto indica que na amostra NC(500°C) ocorreu um pequeno aumento do tamanho dos aglomerados de carbono, estes possuindo agora um menor grau de desordem dentro da matriz de Al.

Na amostra NC(500°C)TT (figura 5.3-2) também é observado um aumento de aproximadamente 60% na intensidade relativa dos picos D e G em relação a amostra NC(500°C). Entretanto, após o tratamento térmico é observado que não existe aumento na intensidade relativa dos picos presentes na região de 600 a 900 cm^{-1} . Talvez isto seja um indicativo de que não houve um aumento significativo das fases correspondentes as possíveis ligações de Al-C, Al-N e Al-O.

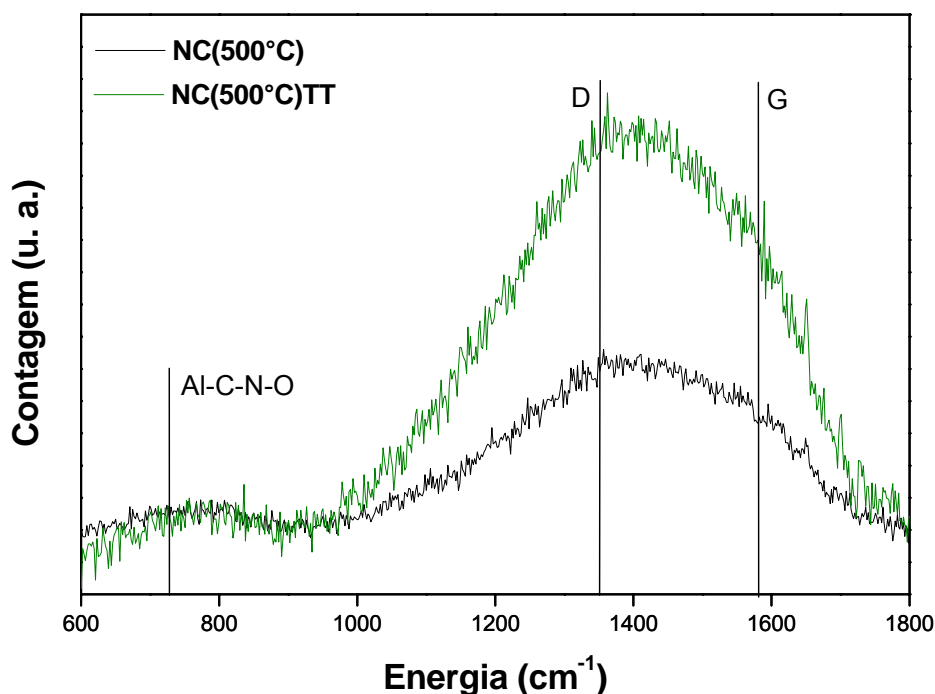


Figura 5.3-2 – Espectro Raman para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT. As linhas retas indicam as posições do pico D e G e das ligações entre Al-C-N-O.

Para as amostras de CN(RT), CN(RT)TT, CN(500°C) e CN(500°)TT foi verificado que o comportamento dos espectros Raman para este conjunto de amostras eram semelhantes aos resultados obtidos para as amostras representadas nas figuras 5.3-1 e 5.3-2, ou seja, também observou-se um aumento significativo ($\approx 60\%$) nas contribuições dos picos D e G.

Apesar da varredura da espectroscopia Raman ter sido realizada de 450 até 2400 cm^{-1} , não foi verificado a presença de nenhum modo Raman ativo correspondente à ligação de $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\approx 2200\text{ cm}^{-1}$). Neste caso, pode ser que este tipo de ligação apresente uma baixa seção de espalhamento, o que impossibilita o espalhamento inelástico de feixes com comprimentos de onda da ordem de $632,9\text{ nm}$ [94].

Nas amostras de Al implantadas com N em RT e $500\text{ }^\circ\text{C}$, não foi realizada nenhuma medida com a espectroscopia Raman. O motivo se deve ao fato de que as possíveis ligações entre Al-N e Al-O apresentariam um baixo sinal, não sendo possível fazer qualquer tipo de análise sobre o comportamento destas ligações.

5.4) CURVAS DE CARREGAMENTO E DESCARREGAMENTO

A figura 5.4-1, apresenta curvas típicas de carga máxima aplicada (100 mN) em função da profundidade de penetração do indentador para as amostras Al, NC(RT) e NC(RT)TT. Para a mesma carga máxima aplicada, as curvas apresentam variações na máxima profundidade atingida. Para a amostra NC(RT) a máxima profundidade alcançada é estimada em aproximadamente $3895 \pm 62,4\text{ nm}$, enquanto que para o Al e para a amostra NC(RT)TT é de aproximadamente $4304 \pm 65,6\text{ nm}$. Portanto, isto indica que a amostra NC(RT) teve um aumento na dureza de sua superfície. Com o tratamento término posterior, verificou-se que a amostra NC(RT)TT apresentou um decréscimo em sua dureza, devido ao fato da profundidade alcançada pelo indentador aproximar-se novamente à do alumínio.

Através das curvas de carregamento e descarregamento das amostras Al, NC(RT) e NC(RT)TT, verifica-se que elas são típicas de materiais predominantemente plásticos. Neste caso, as superfícies das amostras deformam-se plasticamente quando colocadas sob a ação de uma carga aplicada. Após a remoção da carga, a superfície apresenta uma baixa recuperação das suas componentes elásticas [14].

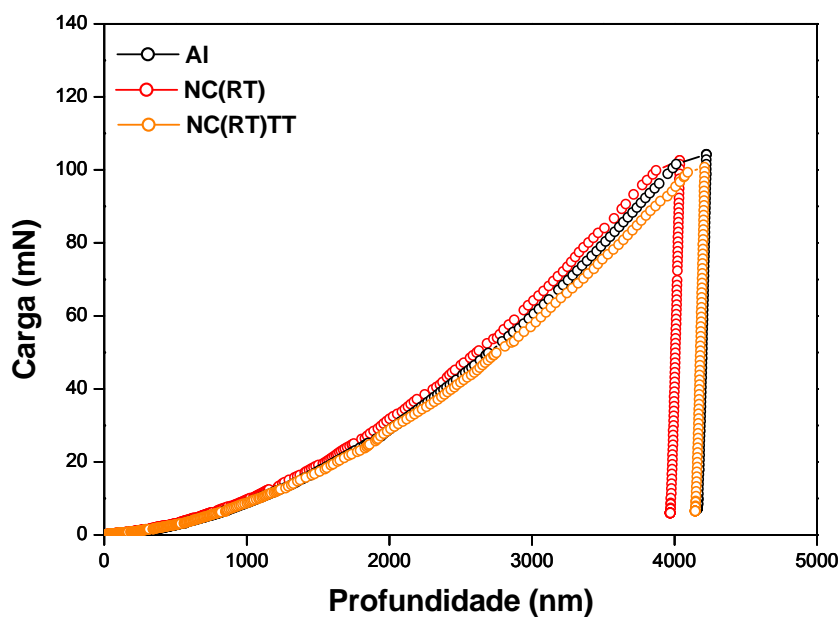


Figura 5.4-1 - Curvas de carregamento e descarregamento para as amostras Al, NC(RT) e NC(RT)TT.

Situações particulares nas curvas de carregamento e descarregamento foram observadas somente para as amostras N(RT)TT e NC(RT)TT em profundidades menores que 300 nm (figura 5.4-2 e 5.4-3). Nesta região é observado que ocorre a chamada incursão do indentador. Estatisticamente, de um total de 20 testes de nanoindentação realizados sobre cada amostra, este fenômeno foi verificado em 14 testes, tanto na N(RT)TT como na NC(RT)TT. Para as demais superfícies modificadas, isto ocorreu em média de 2 à 5 testes de nanoindentação.

Neste caso, a incursão de um indentador pode estar associada com: (a) emissão de uma “superdiscordância” devido ao “relaxamento” (redução das

tensões residuais) da matriz de Al após o tratamento térmico (400 °C/1h), (b) mecanismo de cisalhamento dos precipitados de AlN e Al₄C₃ por discordâncias, (c) presença de buracos na matriz de Al.

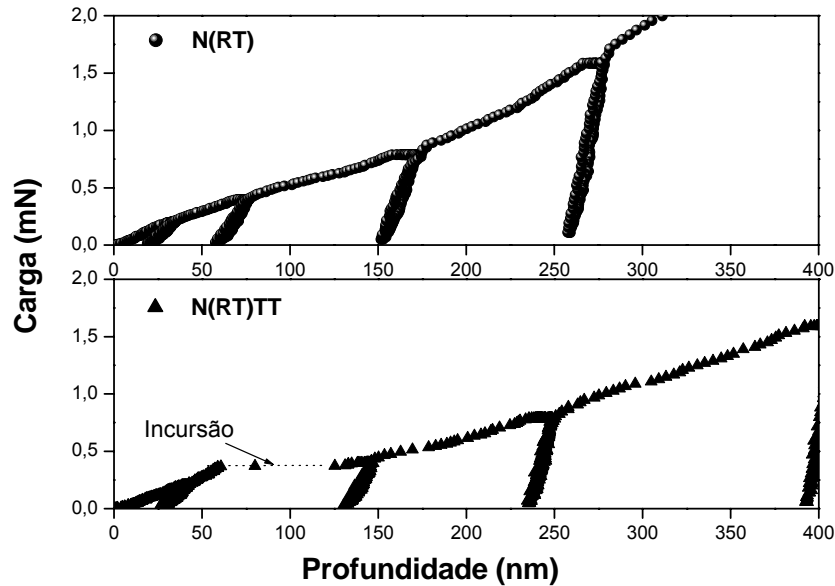


Figura 5.4-2 – Comparação entre as curvas de carregamento, até a profundidade de 400 nm, para as amostras N(RT) e N(RT)TT.

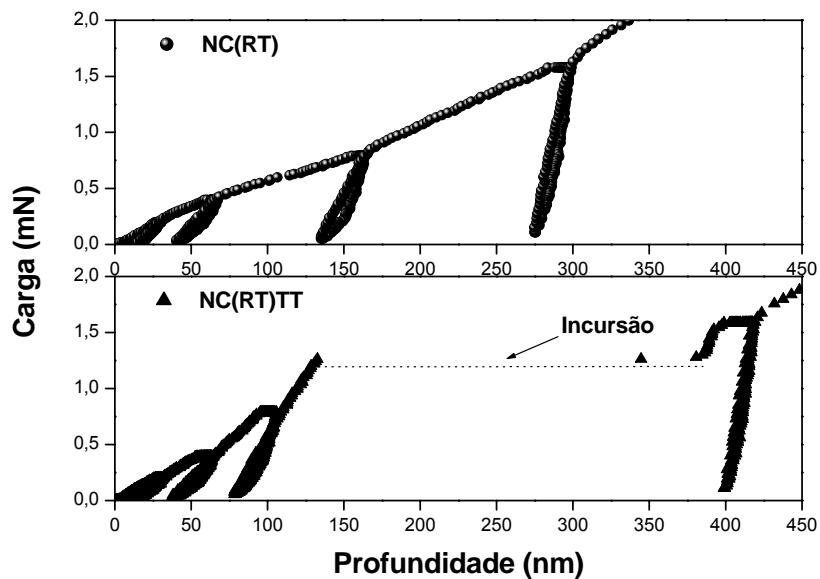


Figura 5.4-3 – Comparação entre as curvas de carregamento, até a profundidade de 450 nm, para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT

5.5) DUREZA

A implantação de C e N em substratos de Al em temperatura ambiente ou em 500 °C, resultou em superfícies com baixa rugosidade média (figura 5.5-1). A figura 5.5-1 mostra um típico perfil de rugosidade de uma superfície modificada, onde R_a é a rugosidade média e R_q é o desvio padrão da rugosidade. Os perfis de rugosidade foram medidos com o Nano Indenter XP.

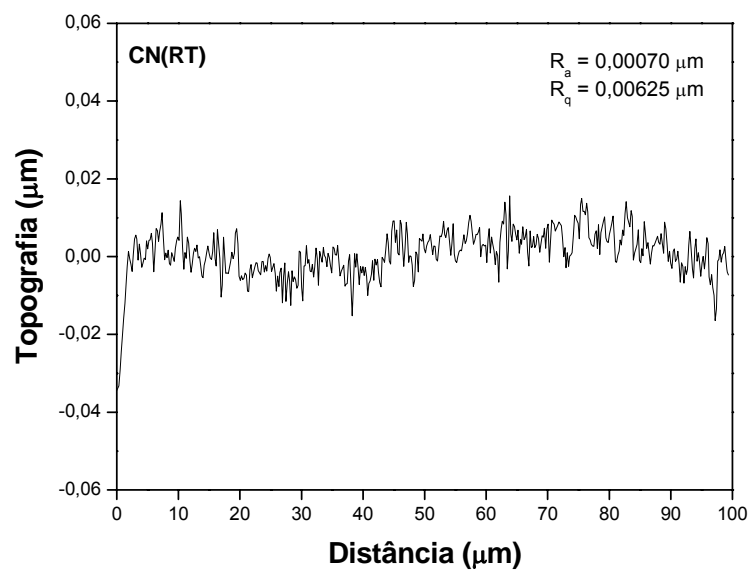


Figura 5.5-1 – Perfil de rugosidade obtida para a amostra CN(RT).

Os resultados das curvas de dureza em função da profundidade de contato para as amostras implantadas com nitrogênio e carbono nas condições de temperatura ambiente e 500 °C, estão representados nas figuras de 5.5-2 a 5.5-4. Nestas figuras é observado que a dureza do Al (H_{Al}) é de aproximadamente 0,95 GPa em regiões próximas a superfície. Enquanto que em profundidades maiores ($> 1000 \text{ nm}$), a dureza converge para 0,3 GPa [6]. Portanto, a dureza de 0,95 GPa será adotada como referência quando comparada com a dureza superficial das amostras modificadas pela implantação iônica.

Comparando-se a dureza nas regiões próximas à superfície, verifica-se que os maiores valores encontrados são para as amostras implantadas em RT

do que em 500 °C (figura de 5.5-2 a 5.5-4). A maior dureza na superfície é observada para a amostra NC(RT), cujo valor é da ordem de $10,6 \pm 1,46$ GPa (11,1 vezes H_{Al}) (figura 5.5-3). O menor valor de dureza superficial é da amostra N(500°C) com aproximadamente $0,8 \pm 0,2$ GPa (equivalente a H_{Al}) (figura 5.5-2). Para as demais amostras implantadas nas condições de temperatura ambiente, é observada uma dureza superficial de aproximadamente $8,2 \pm 1,58$ GPa (8,6 vezes H_{Al}) para a CN(RT) (figura 5.5-4) e de $6,4 \pm 0,83$ GPa (6,7 vezes H_{Al}) para a N(RT) (figura 5.5-2).

Nas implantações sucessivas com N e C, é observado que existe diferenças no valor da dureza em termos das condições da temperatura de implantação (RT e 500 °C). A maior diferença é verificada entre as amostras NC(RT) e NC(500 °C) (figura 5.5-3). Para a amostra NC(RT) a dureza é de aproximadamente $10,6 \pm 1,46$ GPa, enquanto que na NC(500°C) é de $1,9 \pm 0,87$ GPa. Portanto, houve uma redução de 5,5 vezes na dureza superficial.

Já para as amostras CN(RT) e CN(500°C) é observado uma dureza de aproximadamente $8,2 \pm 1,58$ GPa e $2,2 \pm 0,68$ GPa, respectivamente (figura 5.5-4), cuja redução verificada é de aproximadamente 3,7 vezes.

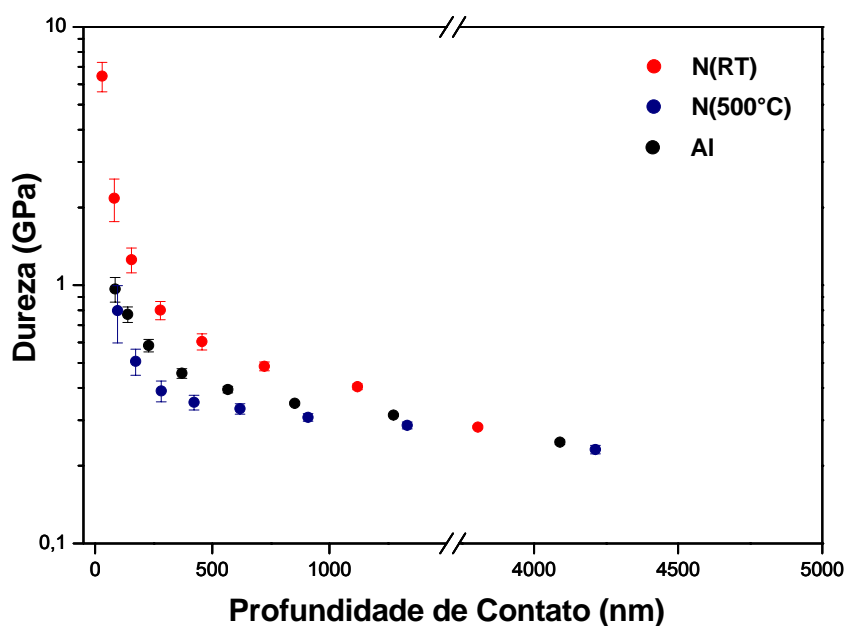


Figura 5.5-2 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, N(RT) e N(500°C).

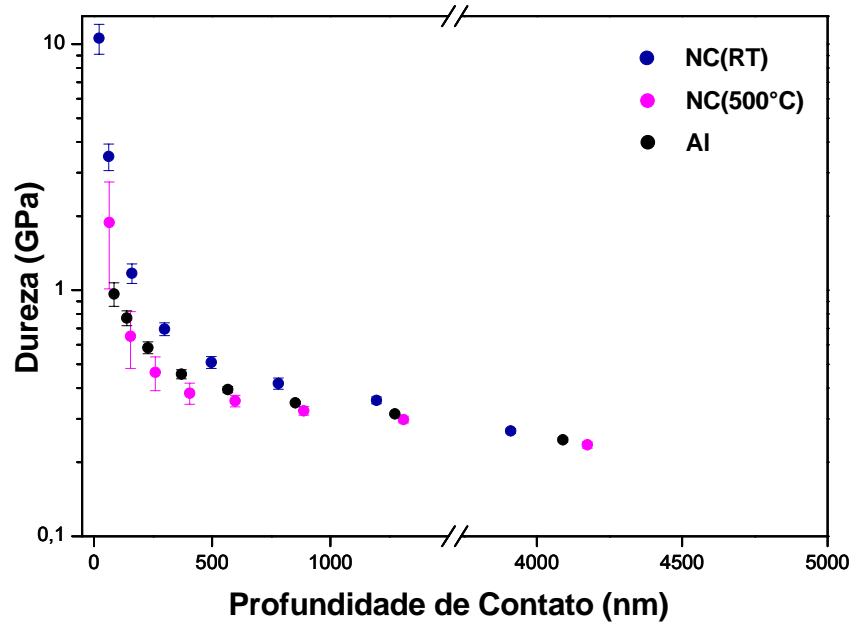


Figura 5.5-3 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, NC(RT) e NC(500°C).

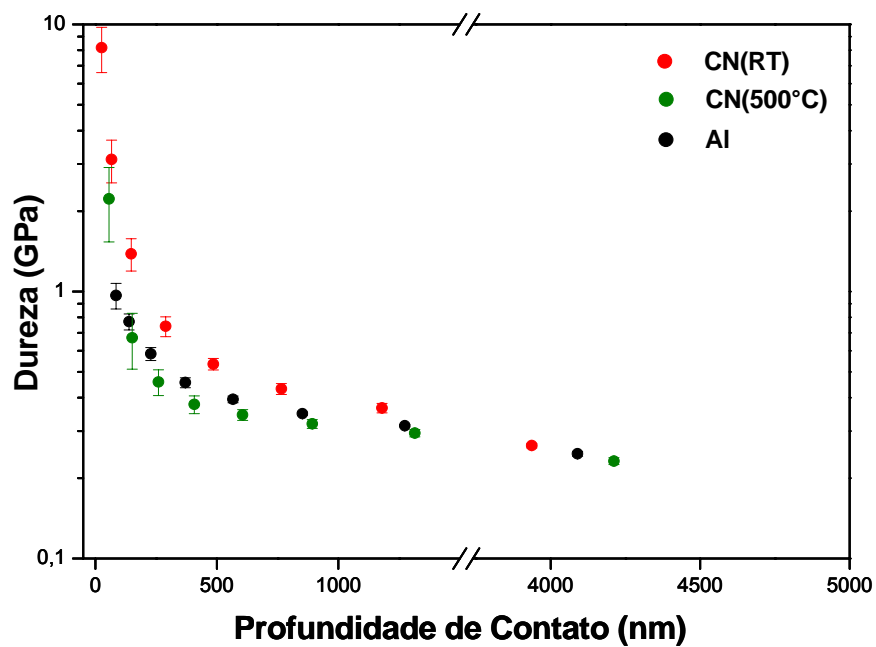


Figura 5.5-4 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, CN(RT) e CN(500°C).

O efeito do tratamento térmico posterior sobre a dureza em função da profundidade de contato está mostrado nas figuras de 5.5-5 à 5.5-7. Através dos resultados obtidos nestas figuras, é observado que o tratamento térmico é um mecanismo que leva a uma redução da dureza superficial das amostras modificadas.

Mesmo após o tratamento térmico, as amostras implantadas em RT exibem uma dureza mais elevada em relação as que foram implantadas em 500 °C. Sendo que a maior dureza, após o tratamento térmico, é verificado para a amostra NC(RT)TT, com um valor de aproximadamente 7 ± 2 GPa (7,3 vezes H_{AI}) (figura 5.5-6). O menor valor obtido é da N(500°C)TT, cuja dureza é de aproximadamente $0,63 \pm 0,3$ GPa (equivalente a H_{AI}) (figura 5.5-5).

Nas amostras implantadas sucessivamente com N e C é observado uma redução significativa na dureza após o tratamento térmico posterior. Comparando a dureza entre a NC(RT) ($\approx 10,6 \pm 1,46$ GPa) e a NC(RT)TT ($\approx 7 \pm 2$ GPa) é verificado uma redução de aproximadamente 1,5 vezes na dureza (figuras 5.5-3 e 5.5-6). Para as amostras o qual correspondem ao processo inverso de implantação dos íons (C e N), ou seja, CN(RT) ($\approx 8,2 \pm 1,58$ GPa) e CN(RT)TT ($\approx 4,8 \pm 1,14$ GPa) a redução na dureza é de aproximadamente 1,7 vezes (figuras 5.5-4 e 5.5-7).

Para as amostras implantadas somente com nitrogênio em RT e 500°C após o tratamento térmico, também é verificado que a dureza diminui. Fazendo um comparativo entre a N(RT) ($\approx 6,4 \pm 0,83$ GPa) e a N(RT)TT ($\approx 3,47 \pm 1,48$ GPa) é verificado uma redução equivalente a 1,8 vezes na dureza (figuras 5.5-2 e 5.5-5). Para as amostras N(500°C) ($\approx 0,8 \pm 0,2$ GPa) e N(500°C)TT ($\approx 0,63 \pm 0,3$ GPa) esta redução é de 1,7 vezes (figuras 5.5-2 e 5.5-5).

Nas curvas de dureza em função da profundidade de contato é observado que as barras de erro são maiores nas regiões próximas à superfície e diminuem gradativamente com a profundidade (figuras de 5.5-2 a 5.5-7). Isto talvez pode estar relacionado com a presença de tensões residuais provenientes da implantação iônica, ou pela alta concentração de precipitados de Al_4C_3 e AlN na matriz de Al. Outra característica verificada é que a partir de

aproximadamente 300 nm as amostras apresentam uma dureza de 0,3 GPa, o qual corresponde ao substrato de Al.

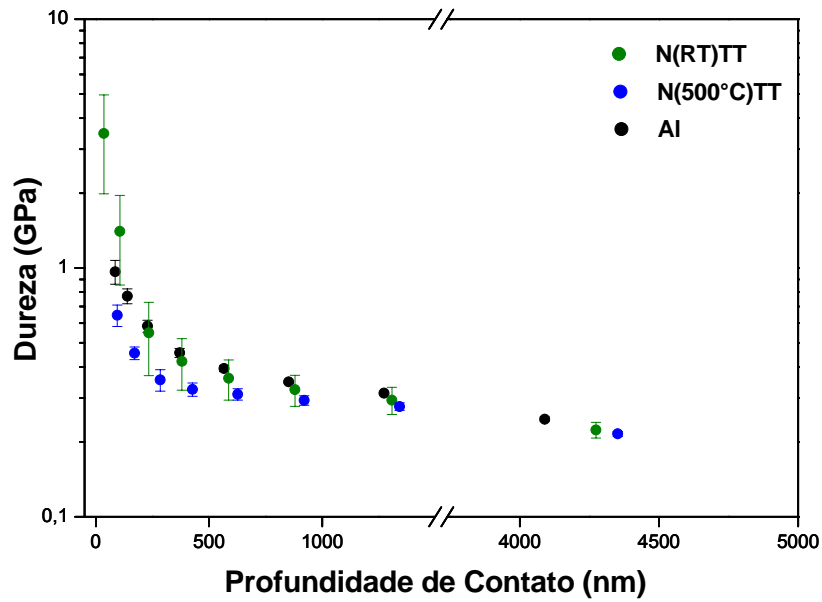


Figura 5.5-5 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, N(RT)TT e N(500°C)TT.

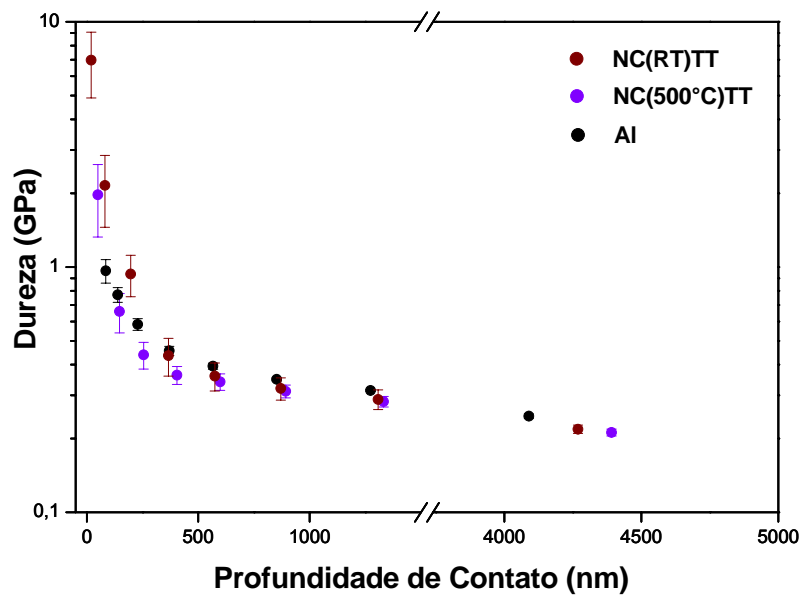


Figura 5.5-6 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, NC(RT)TT e NC(500°C)TT.

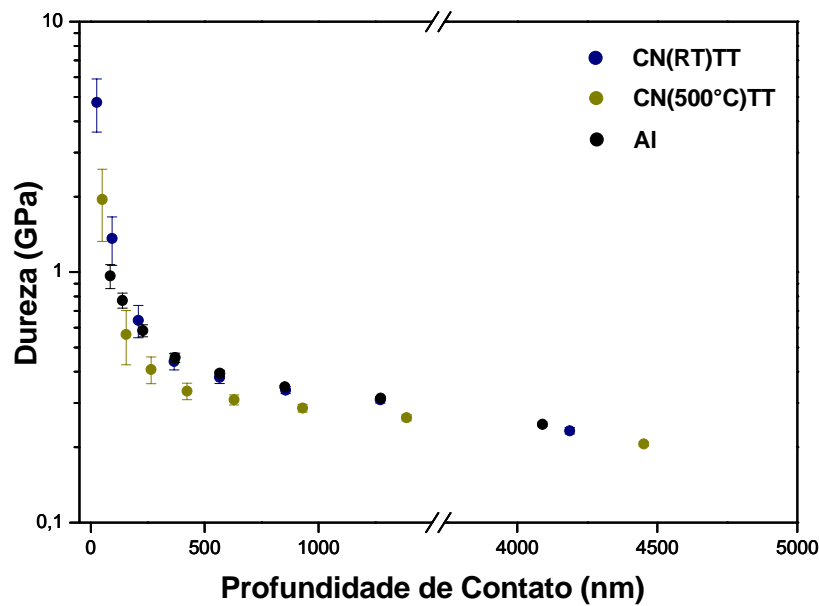


Figura 5.5-7 – Dureza x profundidade de contato para as amostras Al, CN(RT)TT e CN(500°C)TT.

5.6) MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade (E) pode ser determinado pela equação 3.15, o qual é obtida através de informações da parte inicial da curva de descarregamento (seção 3.2.4). O módulo elástico é definido como a medida de rigidez de um material, ou seja, a resposta elástica a uma tensão aplicada. Para o substrato de alumínio o valor de E é estimado em aproximadamente 70 GPa [14].

O comportamento típico do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato, para as amostras implantadas em temperatura ambiente e em 500 °C, antes e depois do tratamento térmico estão representados nas figuras 5.6-1 e 5.6-2.

Para a figura 5.6-1, os maiores valores de E são observados na região próxima a superfície da amostra NC(RT), cujo valor foi de aproximadamente 131 ± 19 GPa, ou seja, um aumento de aproximadamente 2,6 vezes em

relação ao módulo elástico do substrato de Al. Após o tratamento térmico, amostra NC(RT)TT, foi verificado que o valor do módulo elástico decaiu para 86 ± 16 GPa. Para a amostra de Al é verificado que nas regiões próximas a superfície, o módulo elástico tende a valores próximos de 80 ± 15 GPa, possivelmente isto acontece devido à presença da camada natural de óxido de alumínio [14, 61].

Nas amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT o valor de E é praticamente o mesmo, ou seja, de 53 ± 22 GPa (figura 5.6-2). Neste caso, verifica-se que próximo à superfície houve uma redução de 75% no módulo elástico em relação ao do substrato de Al. Outra característica observada são as diferenças existentes no comportamento das curvas de E do Al em relação ao da NC(500°C) e NC(500°C)TT, o qual também é típico para as demais amostras implantadas em 500 °C. Isto provavelmente pode estar associado ao efeito da elevada temperatura de implantação sobre a natureza das ligações entre Al-O-C-N.

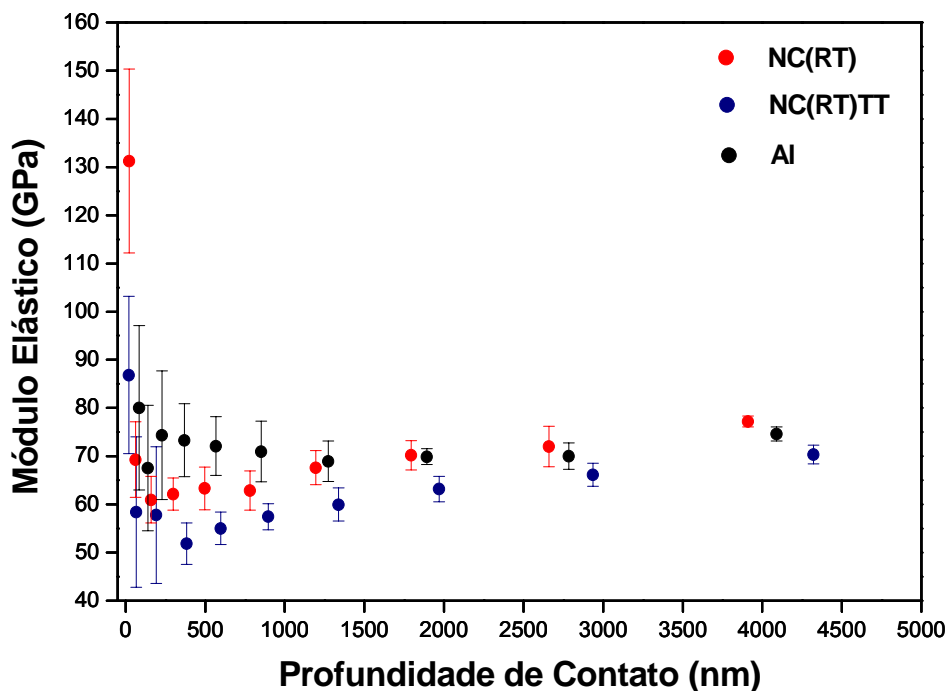


Figura 5.6-1 – Módulo de elasticidade x profundidade de contato para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.

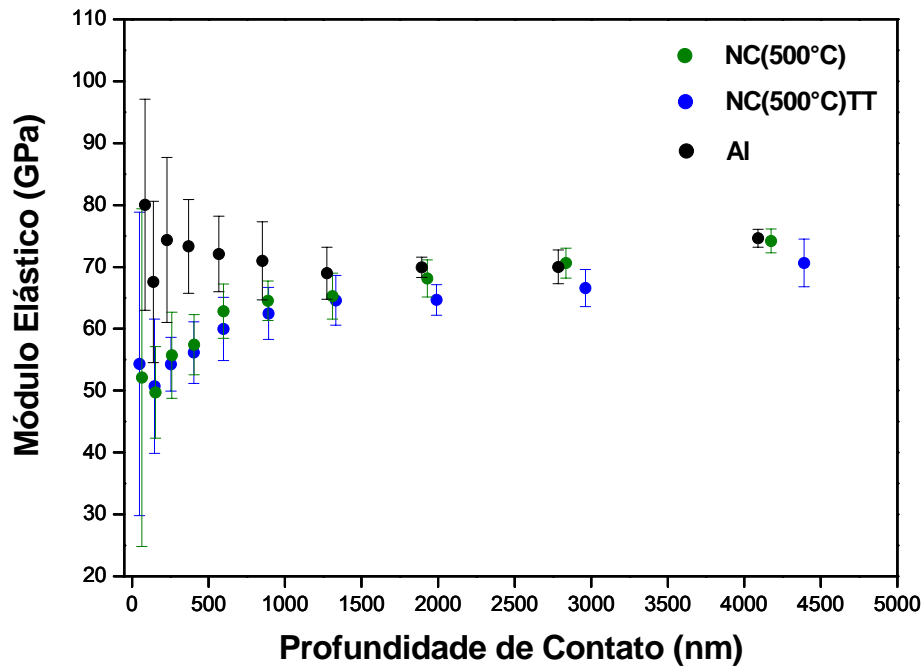


Figura 5.6-2 – Módulo de elasticidade x profundidade de contato para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT

Em regiões próximas à superfície (25 a 50 nm), os primeiros pontos das curvas do módulo de elasticidade exibem a presença de grandes barras de erro (figura 5.6-1 e 5.6-2). Pode ser que isto esteja associado com: presença da camada natural de óxido de Al, distribuição dos precipitados de Al_4C_3 e AlN em profundidades próximas a superfície, tensões induzidas pela técnica da implantação iônica [14, 61].

5.7) COEFICIENTE DE ATRITO

O coeficiente de atrito μ foi medido através de testes com um tribômetro linear recíproco e calculado através da equação 3.25. Por meio das curvas de μ em função da distância, é possível verificar as diferenças existentes no comportamento do atrito, durante os estágios de deslizamento em cada amostra. Através destes estágios de deslizamento é possível determinar: o

coeficiente de atrito estático μ_s (primeiro ponto da curva de atrito), região de maior desgaste (grandes picos ou irregularidades presentes na curva de μ), região de acomodação de material (“running-in”) e o regime estacionário (valores quase constantes do coeficiente de atrito) das superfícies modificadas.

Nas figuras 5.7-1 e 5.7-2 estão identificados os estágios de deslizamento para o alumínio policristalino, na qual é observado um coeficiente de atrito estático μ_s de aproximadamente 0,2 e um coeficiente de atrito cinético μ_K (no regime estacionário) da ordem de 0,8. As grandes flutuações que ocorrem para o valor do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento são características de um comportamento abrasivo [81].

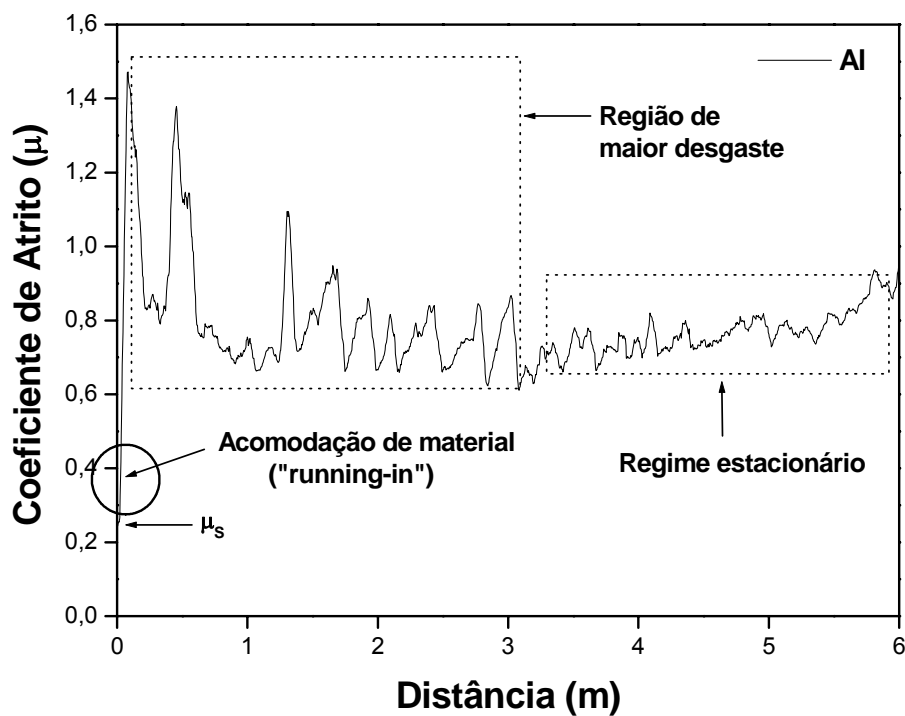


Figura 5.7-1– Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para a amostra de alumínio policristalino, na qual estão identificados os estágios de deslizamento.

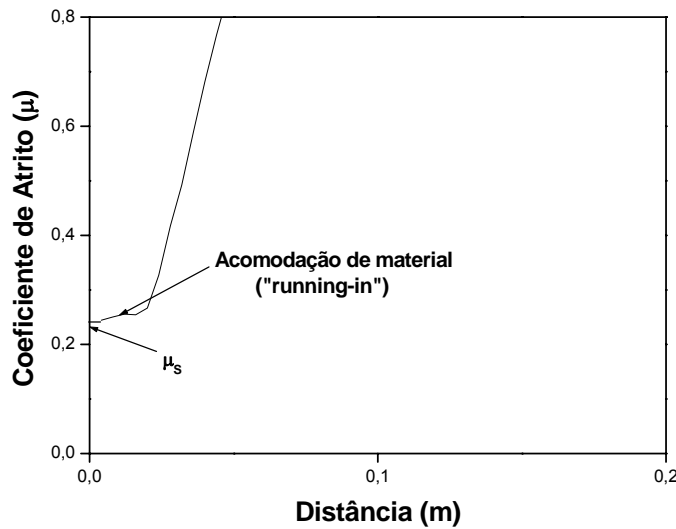


Figura 5.7-2 – Ampliação da região circular da figura 5.7-1, onde é possível identificar mais precisamente o regime de acomodação de material (“running-in”) e o coeficiente de atrito estático.

As curvas do coeficiente de atrito em função da distância para as superfícies modificadas com N em diferentes condições de temperatura (RT e 500 °C) e após tratamento térmico estão mostradas nas figuras 5.7-3 e 5.7-4.

Na amostra implantada com N em temperatura ambiente e submetida ao tratamento térmico (figura 5.7-3), verifica-se algumas diferenças no comportamento das curvas do coeficiente de atrito. Primeiramente, é observado que na amostra N(RT) o coeficiente de atrito estático é de aproximadamente 0,2, enquanto que na N(RT)TT este valor é mais baixo, ou seja, aproximadamente 0,16. Outra diferença é que na amostra N(RT) o valor do coeficiente de atrito cinético no regime estacionário apresenta um súbito aumento, o que não é verificado na amostra N(RT)TT. Quanto ao regime de acomodação de material (“running-in”), verifica-se que este se estendeu para uma distância um pouco maior na amostra N(RT)TT ($\approx 0,3$ m).

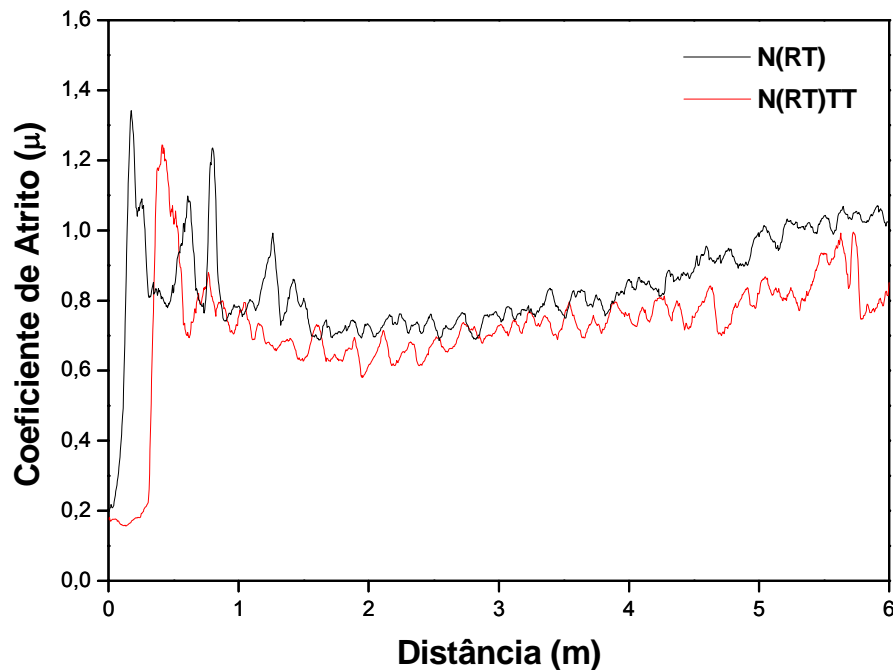


Figura 5.7-3 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras N(RT) e N(RT)TT.

Na implantação de N a 500 °C (figura 5.7-4), verifica-se que μ_S é de aproximadamente 0,23 e que existe diferenças nas curvas de atrito. Na amostra N(500°C), é observado um baixo regime de acomodação de material ($\approx 0,22$ m) e entre 0,3 a 2,7 m ocorre uma maior contribuição do desgaste. Depois de ultrapassada esta distância, μ_K tende a estabilizar-se em aproximadamente 0,86 para esta amostra. Com o tratamento térmico posterior, verifica-se que o regime de acomodação de material ainda é baixo. Além disso, observa-se que na distância de 0,45 a 1,6 m ocorre o surgimento de um regime estável de μ_K , cujo valor é de aproximadamente 0,52. Esta característica não foi observada nas demais amostras implantadas. Na amostra N(500°C)TT também é verificada que a componente de desgaste é baixa (picos mais elevados da curva de atrito) e que a partir da distância de 3,2 m ocorre um súbito aumento de μ_k ($\approx 1,06$).

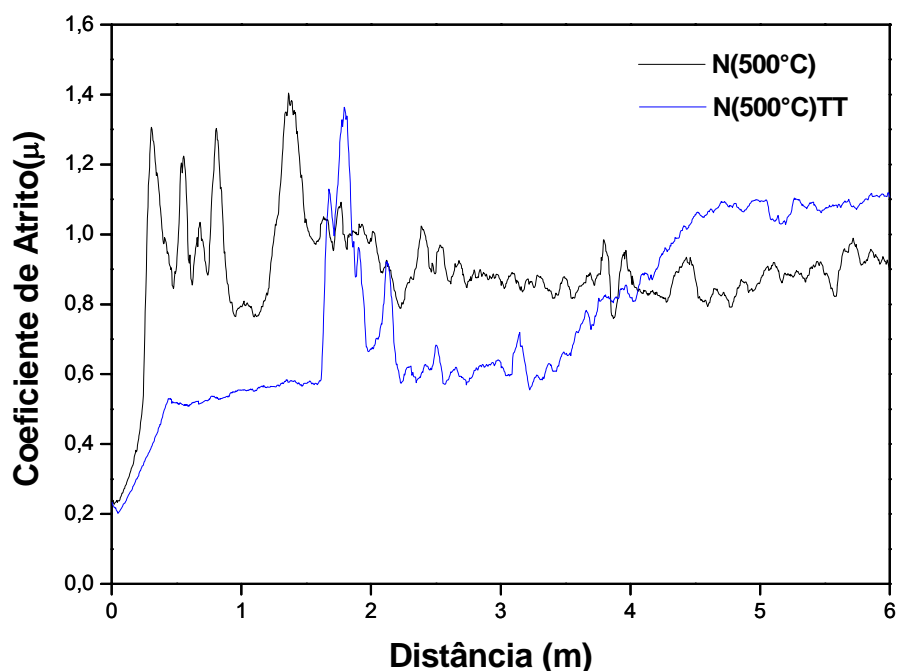


Figura 5.7-4 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras N(500°C) e N(500°C)TT.

O comportamento das curvas de atrito para as amostras de Al, pré-implantadas com N e pós-implantadas com C nas diferentes condições de temperatura (RT e 500 °C) e tratamento térmico posterior estão mostrados nas figuras 5.7-5 e 5.7-6.

Para a amostra NC(RT) (figura 5.7-5) é observado um μ_S de aproximadamente 0,2 e um baixo regime de acomodação de material. Porém, entre 0,15 m a 3,77 m, é verificado uma ampla região de desgaste de material, que depois de ultrapassada, μ_K tende a estabilizar-se em 0,7. Depois do tratamento térmico, a amostra NC(RT)TT (figura 5.7-5), apresenta um baixo valor de coeficiente de atrito estático ($\approx 0,14$) e um longo regime de acomodação de material ($\approx 0,48$ m). Além disso, ao contrário da amostra NC(RT) é observado um curto período de desgaste de material (1,52 a 3,58 m) e após esta distância o μ_K apresenta um súbito aumento, estabilizando em um valor próximo de 0,96 no regime estacionário.

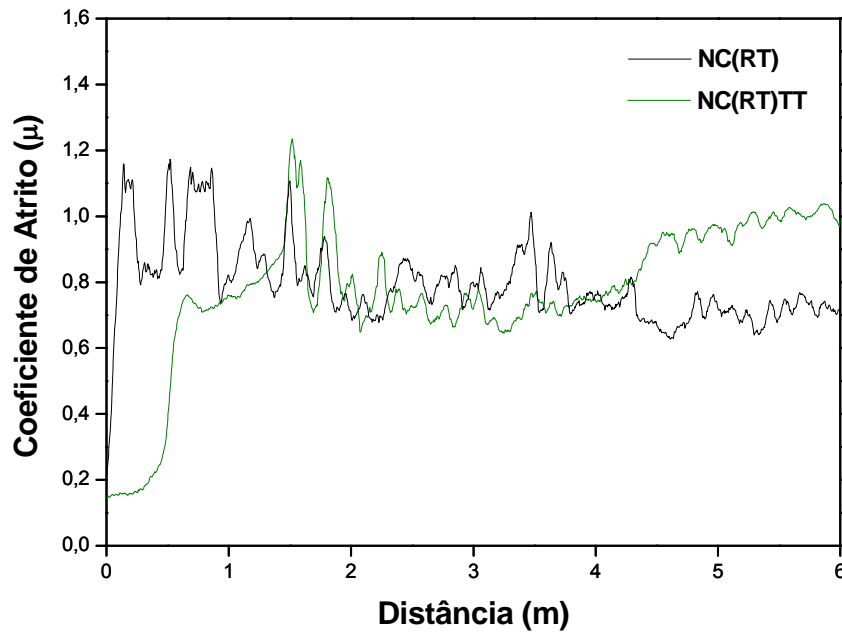


Figura 5.7-5 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.

Nas amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT (figura 5.7-6) as diferenças existentes nas curvas do coeficiente de atrito em função da profundidade são mais significativas nas distâncias iniciais. Na amostra NC(500°C) é observado o maior valor do coeficiente de atrito estático entre as amostras implantadas, sendo de aproximadamente 1,6. Também é verificado que esta amostra, atinge mais rapidamente o regime estacionário, cujo valor de μ_K nesta região é de aproximadamente 0,76. Com o tratamento térmico posterior, o valor do μ_S é de aproximadamente 0,2 e o regime de acomodação de material ainda é extremamente baixo. Outra característica observada é no comportamento anômalo do regime estacionário, onde a partir de 1,98 m o valor de μ_K tende a elevar-se até 1,02 e depois de 5,71 m a curva do coeficiente de atrito apresenta uma súbita queda. A partir desta distância não se pode estimar precisamente o valor e o comportamento de μ_K , já que as condições do teste de atrito foram realizadas até 6 m. Uma característica comum entre as amostras NC(500°C) e

NC(500°C)TT é com relação a região de desgaste de material, cuja distância de 0,9 a 2 m é equivalente para ambas as amostras.

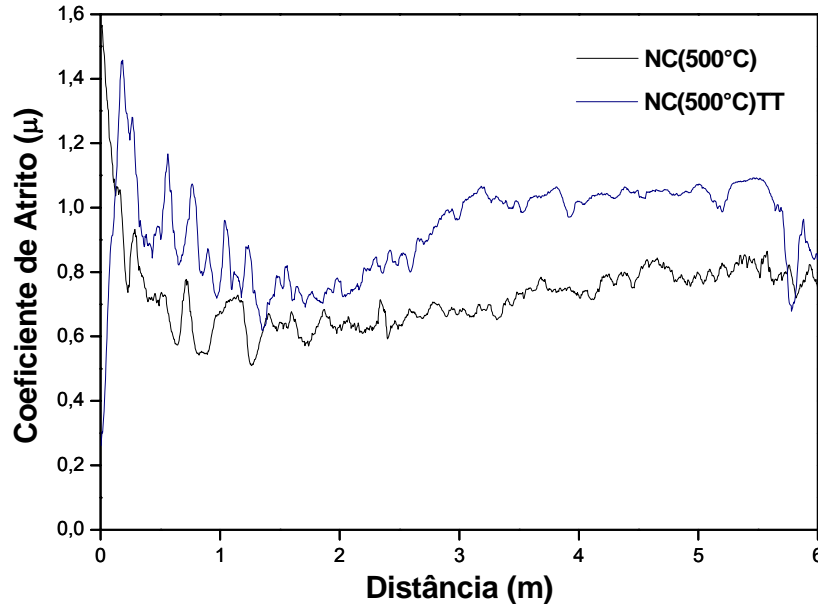


Figura 5.7-6 – Coeficiente de atrito x distância de deslizamento para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.

O comportamento do coeficiente de atrito em função da distância para as amostras de Al implantadas sucessivamente com C e N nas diferentes condições de temperatura (RT e 500 °C) e após o tratamento térmico, são semelhantes ao comportamento das curvas das amostras correspondentes às figuras 5.7-5 e 5.7-6. Isto é um indicativo de que o comportamento das curvas de atrito independe da ordem de implantação dos íons de C e N em Al, mas dependem da temperatura de implantação e de tratamento térmico.

5.8) DESGASTE

O estudo do desgaste permite fazer uma análise do comportamento de remoção de material durante o período de deslizamento entre as superfícies em contato. Para as amostras implantadas, o perfil de desgaste foi obtido

através de um equipamento Nano Indenter XP, considerando somente a região central das trilhas desgastadas.

Nas figuras 5.8-1 e 5.8-2 estão representados os perfis das trilhas desgastadas para as amostras implantadas com N em diferentes condições de temperatura de substrato (RT e 500 °C) e após o tratamento térmico. Independente da temperatura de implantação e de tratamento térmico posterior, verifica-se que estas amostras apresentam baixas componentes de sulcamento. Isto é indicativo de que uma grande quantidade de material é removido da trilha pela ação mecânica do teste de tribologia. Em termos de profundidade, observa-se que existe um comportamento diferente entre estas amostras. Inicialmente, para a N(RT) verifica-se uma profundidade média da ordem de 19 μm . Com o tratamento térmico posterior, amostra N(RT)TT, verifica-se que ocorre um ligeiro aumento de profundidade ($\approx 22 \mu\text{m}$). Neste caso, pode ser que estas sutis diferenças em profundidade, possam se refletir em pequenas variações na taxa de desgaste.

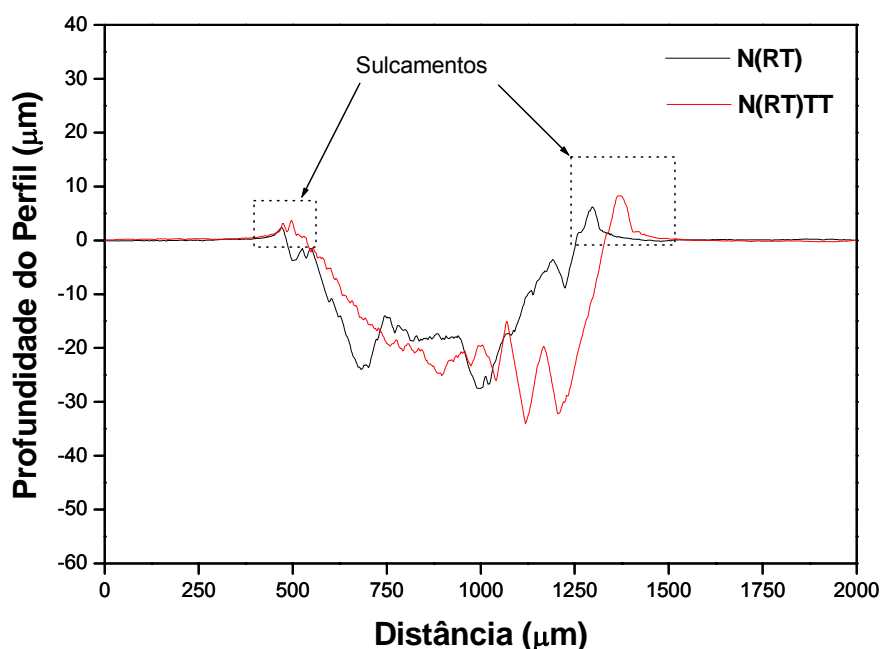


Figura 5.8-1 – Profundidade do perfil x distância para as amostras N(RT) e N(RT)TT.

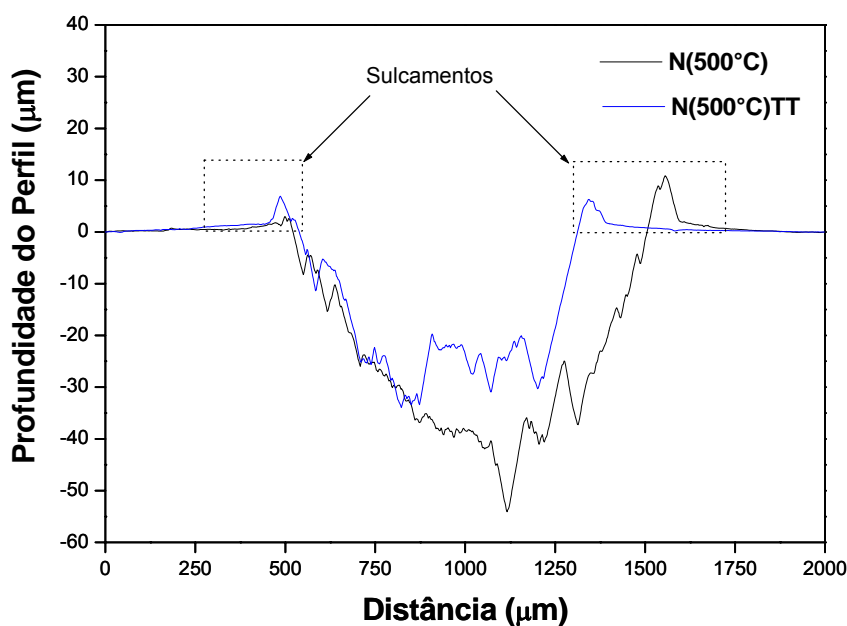


Figura 5.8-2 – Profundidade do perfil x distância para as amostras N(500°C) e N(500°C)TT.

A comparação entre os perfis das amostras N(500°C) e N(500°C)TT indicam que o tratamento térmico é um parâmetro que pode provocar uma diminuição significativa na profundidade das trilhas desgastadas. Onde para a N(500°C) é observada uma profundidade de aproximadamente 40 µm, enquanto que na N(500°C)TT é verificado um valor próximo de 25 µm.

O comportamento verificado para os perfis das trilhas desgastadas para as amostras pré-implantas com N e pós-implantadas com C em temperatura ambiente, tanto antes como depois do tratamento térmico, estão apresentados na figura 5.8-3. Nestas amostras é observado que os sulcamentos concentram-se mais acentuadamente em apenas um dos lados da trilha desgastada. Além disto, fazendo uma comparação entre os perfis destas amostras, é verificado que a NC(RT) apresenta a maior profundidade (≈ 50 µm). Enquanto que o perfil da trilha desgastada da amostra NC(RT)TT exhibe uma profundidade de aproximadamente 21 µm. Possivelmente estes resultados indicam que pode

haver diferenças no comportamento da taxa de desgaste entre estas amostras, sendo o tratamento térmico um dos parâmetros fundamentais.

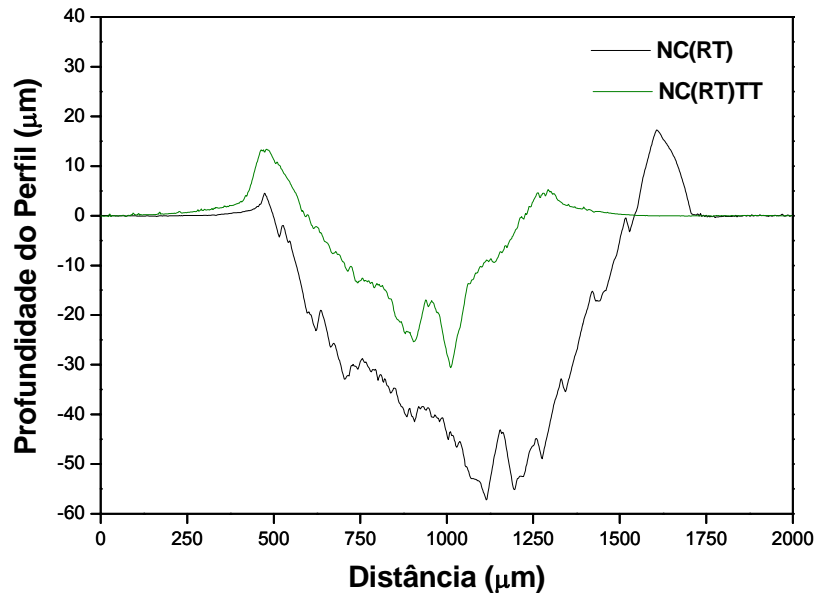


Figura 5.8-3 – Profundidade do perfil x distância para as amostras NC(RT) e NC(RT)TT.

Na figura 5.8-4 estão mostrados os resultados dos perfis de desgaste referentes às amostras implantadas com N e C em 500 °C, e com subsequente tratamento térmico. Verifica-se que a presença dos sulcamentos nestas amostras é bastante reduzida. Além disso, na amostra NC(500°C) é observado que a trilha desgastada apresenta uma baixa profundidade ($\approx 19 \mu\text{m}$). Com o tratamento térmico posterior, NC(500°C)TT, é verificado que ocorre um aumento significativo na profundidade ($\approx 34 \mu\text{m}$). Estas observações indicam que devido ao tratamento térmico, possivelmente uma grande quantidade de material pode ser removido da trilha durante o ensaio de desgaste.

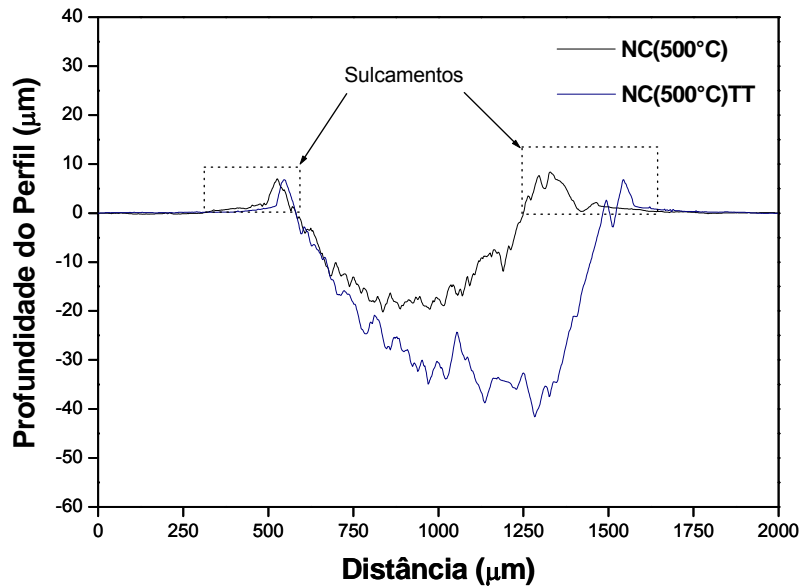


Figura 5.8-4 – Profundidade do perfil x distância para as amostras NC(500°C) e NC(500°C)TT.

Os resultados dos perfis de desgaste obtidos para as amostras de Al implantadas com C e N em RT e após tratamento térmico são mostrados na figura 5.8-5. Na amostra CN(RT) é verificado a existência dos sulcamentos e uma trilha um tanto profunda ($\approx 40 \mu\text{m}$). Após o tratamento térmico, amostra CN(RT)TT, a profundidade é reduzida para aproximadamente $20 \mu\text{m}$ e os sulcamentos apresentam um leve aumento em seu volume. Estas observações são indicativas de que a amostra CN(RT)TT possa apresentar uma melhor eficiência ao desgaste do que a CN(RT).

A figura 5.8-6 mostra os perfis de desgaste para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT. Nestas amostras é observado que os perfis da trilha desgastada apresentam o mesmo tipo de comportamento, ou seja, não existe diferenças em termos de profundidade ($\approx 64 \mu\text{m}$) e a quantidade de material deslocado da trilha para a superfície (sulcamentos) é praticamente a mesma. Neste caso, estima-se que a taxa de desgaste possa ser constante em ambas amostras.

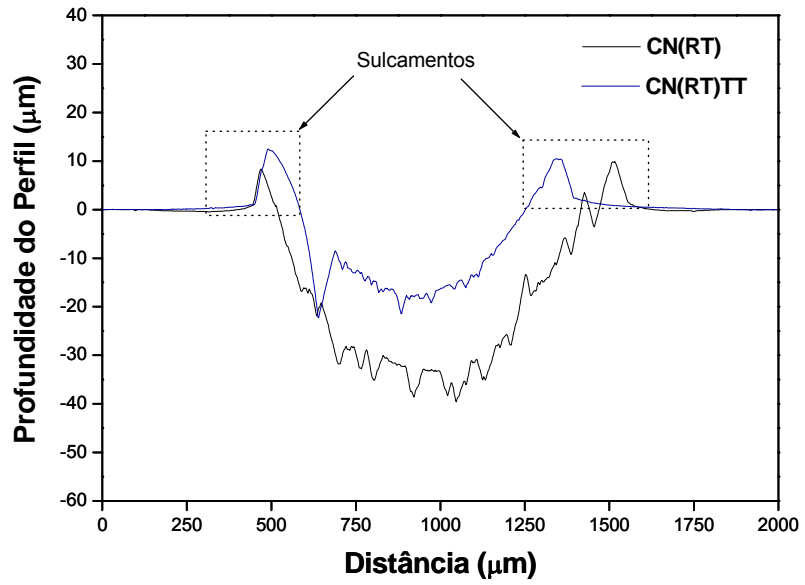


Figura 5.8-5 - Profundidade do perfil x distância para as amostras CN(RT) e CN(RT)TT.

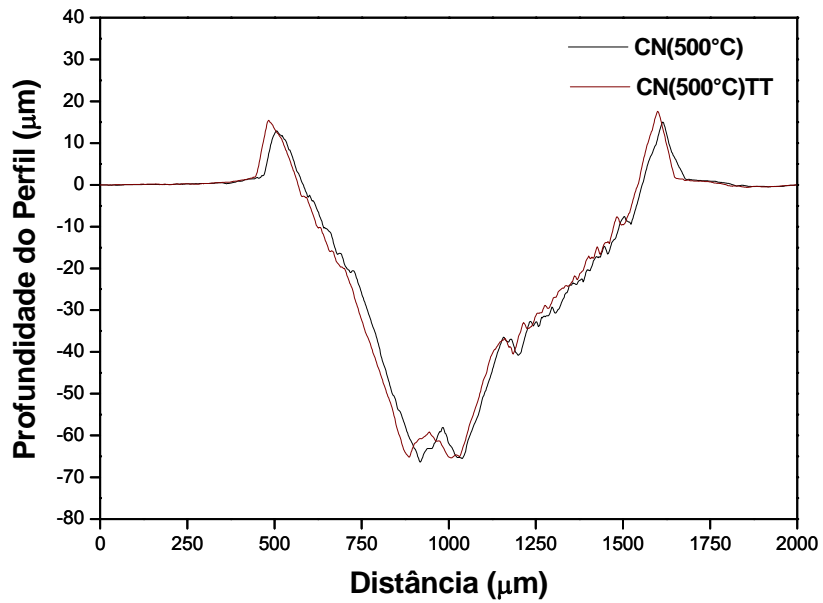


Figura 5.8-6 – Profundidade do perfil x distância para as amostras CN(500°C) e CN(500°C)TT.

Um outro ponto importante, é que os perfis obtidos para as amostras correspondentes às figuras 5.8-3, 5.8-4 e 5.8-6, revelaram que um dos lados da trilha apresenta uma maior remoção de material. Isto são possíveis indícios de que quando o pino (contendo a esfera 100Cr6) foi fixado no tribômetro, ele não se manteve em uma posição normal à superfície da amostra. Desta maneira, provavelmente ocorreu uma decomposição da carga aplicada sobre a superfície da amostra, de modo a favorecer o desgaste em apenas uma região da trilha.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO

A discussão dos resultados do Capítulo 5, será feita inicialmente através das técnicas de caracterização das fases de Al_4C_3 e AlN , visando explicar os mecanismos relacionados às propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico) e tribológicas (atrito e desgaste) das amostras de Al implantadas com C e N nas diferentes condições de temperatura.

6.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ÂNGULO RASANTE (GIXRD)

De acordo com o padrão de difração mostrado na figura 5.1-1 para a amostra CN(500°C) é verificado uma predominância dos picos de Al e uma tênue presença dos picos referentes aos precipitados de Al_4C_3 e AlN . Como descrito anteriormente, isto pode estar relacionado com a alta fluência (4×10^{21} íons/ m^2) dos íons de C e N implantados no Al, os quais conduzem a processos contínuos de nucleação, dissolução e reprecipitação das fases de nitretos e carbeto de alumínio. Nesta condição, o Al é pré-implantado com íons de C com 25 keV em 500 °C. Isto conduz a formação de pequenos precipitados de Al_4C_3 (nucleação) dentro da matriz de Al [1]. Na seqüência, é realizada uma pós-implantação sobre esta matriz (contendo átomos de C) com íons de N com 30 keV em RT. Os íons incidentes de N colidem com os precipitados de Al_4C_3 , provocando a dissolução destes e fazendo com que átomos de C fiquem livres novamente. Devido à afinidade química, tanto os átomos de nitrogênio como os de carbono tendem a ligar-se com os do Al. Isto conduz novamente a formação de pequenos precipitados de AlN e de Al_4C_3 (reprecipitação), os quais ficam dispersos e incoerentes na matriz de Al, resultando em uma estrutura amorfa [13]. Por estes motivos, não é possível fazer uma identificação dos picos correspondentes as fases do AlN e de Al_4C_3 em 2θ .

Outro fator que também contribui para a tênue presença dos picos de Al_4C_3 e AlN são os danos provocados pela radiação, os quais provocam deformações na matriz de Al . Estas deformações podem criar tensões microscópicas e provocar flutuações no espaçamento de rede e conseqüente alargamento dos picos de difração [87].

O difratograma de raios-X da amostra $\text{CN}(500^\circ\text{C})\text{TT}$ (figura 5.1-1) revela que o tratamento térmico posterior, ocasionou um aumento na intensidade dos picos correspondentes as fases do AlN e de Al_4C_3 . Isto ocorre em função da elevada temperatura de tratamento térmico, que favorece a cinética de crescimento dos precipitados de AlN e de Al_4C_3 por “coalescência” [5, 7]. A “coalescência” é um mecanismo que ocorre quando pequenos precipitados migram em direção aos precipitados maiores. Isto acontece, porque os precipitados maiores apresentam um baixo estado de energia e, portanto eles são termodinamicamente mais favorecidos [1].

6.2) PERFIS DOS ELEMENTOS

Os resultados do ERDA para o N (figura 5.2-1) mostram que os perfis deste elemento diferem para as condições de temperatura de implantação em RT e 500°C . Para as implantações em RT é verificado que o N apresenta uma distribuição gaussiana no alcance projetado de aproximadamente 70 nm, de acordo com a simulação do SRIM & TRIM [84]. Para a implantação do Al com N em 500°C (figura 5.2-1), é verificada que o perfil de nitrogênio é deslocado para próximo a superfície, isto possivelmente pode estar associado ao processo de difusão entre o alumínio e o nitrogênio.

Fitz [1] relata que na implantação de N com baixas energias (0,5 e 1,6 keV) e em diferentes condições de temperatura (250°C , 300°C , 350°C e 400°C), a difusão do Al é predominante sobre a do N durante a nitretação. Os seus resultados revelaram a formação de uma camada de nitretos em regiões próximas à superfície. A explicação para isto, é que ocorre um processo de difusão mais favorável do Al sobre a camada de nitretos, a qual foi inicialmente

formada. Este resultado é oposto do esperado, já que durante a nitretação do alumínio espera-se que ocorra à difusão dos átomos de nitrogênio em direção ao substrato.

No caso da figura 5.2-2, o Al é implantado sucessivamente com N e C em temperatura ambiente, onde se verifica que o N é deslocado balisticamente para regiões mais profundas na matriz, enquanto C situa-se no R_p . No caso inverso de implantação dos íons (figura 5.2-3), as amostras são pré-implantadas com C e pós-implantadas com N em RT. Agora, o C é deslocado balisticamente para regiões mais profundas na matriz, enquanto que o N situa-se no R_p . Este mecanismo do efeito balístico verificado para as amostras implantadas está em concordância com os resultados obtidos no trabalho publicado por Uglov et al.[13]. Onde eles verificaram que a pós-implantação de N leva a uma destruição dos precipitados de carbeto de alumínio (formados pela pré-implantação de C), provocando uma redução do seu tamanho e fazendo com que átomos de carbono migrem para maiores profundidades na matriz de Al. Com os precipitados de AlN formados, estes passam a atuar como obstáculos a migração do C em direção à superfície, devido a baixa mobilidade por difusão dos átomos de carbono. Também verificaram que o tamanho dos nitretos formados pela implantação sucessiva de C e N eram menores do que os formados somente pela implantação com N.

Para as implantações sucessivas de C e N em 500 °C (figuras 5.2-4 e 5.2-5) é verificado que há um mecanismo competitivo entre a temperatura e o efeito balístico. Neste caso, verifica-se que os átomos inicialmente implantados apresentam uma distribuição em forma de patamar enquanto que os formados pela pós-implantação apresentam uma forma gaussiana. Isto possivelmente pode ter acontecido, porque os átomos que foram deslocados balisticamente, conseguiram migrar para regiões próximas ao R_p , favorecidos pela elevada temperatura de implantação. Este possível mecanismo, ainda necessita de investigações futuras.

Foi também observado que existe diferenças na concentração do oxigênio e dos elementos implantados (C, N), os quais dependem da ordem de implantação e da temperatura de substrato (RT ou 500 °C) (5.2-1 a 5.2-5). A

redução de C pode estar associado com uma possível combinação do carbono com o oxigênio durante a implantação iônica. Isto leva a formação do gás de dióxido de carbono (CO_2) que não fica retido dentro da matriz de Al [7]. Quanto à redução na concentração do perfil de N, como este elemento não se combina com o oxigênio, mas pode ter acontecido a formação de N_2 , que também é um gás que não permanece retido na matriz de Al. Estas suposições ainda necessitam de investigações futuras.

Outro ponto verificado nos resultados do ERDA é que nas implantações sucessivas realizadas em 500 °C, o oxigênio distribui-se em regiões mais profundas na matriz de Al do que nas amostras implantadas em RT (figuras de 5.2-2 a 5.2-5). Estas diferenças verificadas podem possivelmente influenciar no comportamento do atrito, o qual será discutido mais adiante.

6.3) ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman (figuras 5.3-1 e 5.3-2) mostram uma ampla região entre 1000 a 1600 cm^{-1} , na qual é possível verificar o excesso de carbono não utilizado para a formação dos precipitados de Al_4C_3 . Esta região corresponde às ligações de carbono com hibridização sp^2 com um alto grau de desordenamento, sendo referidos na literatura como picos D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) [88-90, 92]. O pico G envolve um modo de vibração do tipo “estiramento” entre os pares de ligações de carbono com configuração sp^2 . O pico D é proibido para uma configuração gráfica perfeita e torna-se ativo somente na presença de desordem. Este pico apresenta um modo de vibração do tipo “respiração” entre as ligações de carbono [88-90, 92].

Fatores competitivos entre aglomeração e desordem das ligações C-C sp^2 podem ser extraídos da intensidade relativa dos espectros Raman (forma e posição dos picos D e G). Da literatura [88, 90], sabe-se que as intensidades dos picos D e G de um espectro Raman podem ser calculados através de um ajuste com funções gaussianas, o que possibilita estimar o tamanho e o grau de desordem dos aglomerados de carbono. Porém, nas figuras 5.3-1 e 5.3-2

não foi possível obter o melhor ajuste entre as funções gaussianas (uma correspondente à posição do pico D e a outra ao do pico G), resultando em valores não coerentes com as intensidades e posições de ambos os picos. Desta maneira, a intensidade dos picos e o tamanho dos aglomerados de carbono são discutidos em termos qualitativos e não quantitativos.

A partir dos espectros Raman para as superfícies modificadas em RT (figura 5.3-1), verificou-se duas características importantes na região de 1350 a 1600 cm^{-1} : (a) a intensidade do pico D é praticamente dominante sobre o pico G, (b) o pico G está deslocado para uma região de menor energia, aproximadamente 1520 cm^{-1} . Estas características indicam que existe um mecanismo competitivo entre a dissolução e reprecipitação dos aglomerados de carbono, o que resultam em alto grau de desordenamento destes, dentro da matriz de alumínio altamente danificada.

No caso das amostras implantadas em 500 °C (figura 5.3-2), observa-se ainda a predominância do pico D sobre o G, porém ocorreu um ligeiro aumento na intensidade do pico G em relação às amostras implantadas em RT (figura 5.3-1). Isto é um indicativo de que nestas amostras ocorreu um leve aumento do tamanho dos aglomerados de carbono, este possuindo um menor grau de desordem, devido à contribuição da temperatura.

Com o tratamento térmico posterior é verificado que a contribuição dos picos D e G apresentam um aumento de aproximadamente 60% em intensidade relativa para as implantações sucessivas de C e N em RT e em 500 °C (figuras 5.3-1 e 5.3-2). Isto pode ser um indicativo de que os átomos de carbono que estavam presentes na matriz de Al, na forma de solução sólida, migraram para os aglomerados de carbono pré-formados, aumentando a contribuição destes no espectro.

Para a região de baixa energia, entre 600 a 900 cm^{-1} , encontra-se a presença de picos correspondentes as possíveis ligações entre Al-C, Al-N e Al-O [7, 93] (figuras 5.3-1 e 5.3-2). Após o tratamento térmico, o espectro Raman mostra que este pico teve um leve aumento em intensidade para a amostra implantada em RT (figuras de 5.3-1). Isto indica que houve um crescimento dos precipitados de Al_4C_3 e AlN dentro do substrato de Al, possivelmente

ocasionado pelo tratamento térmico. Este crescimento verificado para as fases Al_4C_3 e AlN através dos espectros Raman, mostram-se em concordância com os resultados da GIXRD (figura 5.5-1). A ligação observada entre Al-O é devido à característica natural do alumínio em formar uma camada natural de óxido em sua superfície.

Na literatura é relatado por pesquisadores [91, 92, 95] que filmes de nitretos de carbono (CN) tem a presença de um modo Raman ativo correspondente a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ em uma região próxima de 2200 cm^{-1} . Ferrari et al [91] relatam que é possível verificar a presença de nitretos de carbono (CN) nesta região, por meio de fontes de luz com comprimentos de onda (λ) próximos ao do ultravioleta (UV) (224 nm). Isto porque os CN são praticamente imperceptíveis para λ da ordem de 514 nm. Segundo Ferrari e Robertson [91], o modo Raman quando é excitado por fótons na região visível do espectro eletromagnético é sensível somente às ligações sp^2 do que às ligações sp^3 . Isto ocorre pelo fato da luz visível não excitar os estados σ , sendo necessário para isto um feixe de luz com alta energia. No entanto, utilizando-se um λ de aproximadamente 224 nm, este fornece uma excitação dos estados σ tanto para as ligações sp^2 , quanto para as sp^3 . Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos com um feixe de luz de 632,9 nm, o que provavelmente não foi o suficiente para excitar os modos de vibração dos nitretos de carbono (CN). Portanto, não há informações suficiente para afirmar se ocorreu ou não a formação de CN na matriz de Al [13]. Da mesma maneira, os resultados de GIXRD também não forneceram qualquer indício sobre a existência da fase correspondente aos CN (figuras 5.1-1).

6.4) DUREZA

Através das curvas de carregamento e descarregamento (figura 5.4-1) verificou-se que a superfície do alumínio apresentou um processo de endurecimento quando foi submetida à implantação de íons de carbono e nitrogênio. Este aumento na dureza da superfície do Al pode também ser

comprovado através das figuras de 5.5-2 a 5.5-4, onde se observa que os maiores valores para esta propriedade mecânica foram obtidos para as amostras implantadas em RT do que em 500 °C.

Os possíveis mecanismos que levaram ao endurecimento das superfícies modificadas podem estar relacionados aos seguintes processos competitivos:

- **Mecanismo de Endurecimento devido a deformações causadas pelos danos da radiação:**

A implantação de C e N, pode conduzir a um encruamento da superfície de Al, devido aos danos provocados pela radiação. Estes danos provocam um aumento na densidade de discordâncias dentro do Al, por multiplicação e/ou formação de novas discordâncias. Conseqüentemente isto reduz a distância de separação entre as discordâncias. Porém, a interação entre discordâncias é de caráter repulsivo. Como resultado, o movimento de uma discordância é impedido pela presença das outras. Então, quanto maior for a densidade de discordâncias em um material, maior será a resistência ao movimento destas, acarretando em um aumento da dureza superficial do Al, ou seja, o seu encruamento [52].

As figuras 6.4-1 e 6.4-2 mostram a simulação do SRIM & TRIM [84], para os danos provocados pela radiação do C e N em Al. A análise dos perfis dos eventos de colisão (figuras 6.4-1 e 6.4-2) mostra que a quantidade de danos provocados na superfície do Al é maior para as implantações com N do que com C. Isto indica que as implantações feitas somente com N podem levar a uma maior criação de discordâncias e formação de pares de Frenkel (vacâncias e interstícios) do que as implantações feitas somente com C, contribuindo mais efetivamente para o endurecimento da superfície de Al [52, 55]. Como o programa de simulação não possibilita o mecanismo de implantações sucessivas de C e N, então poderia-se acreditar que a quantidade de danos na matriz de Al seria a soma isolada dos perfis dos eventos de colisão do C e do N (figuras 6.4-1 e 6.4-2). Porém, verifica-se que a quantidade de danos provocados na matriz de Al pela pré-implantação de N

seguida pela pós-implantação de C seria igual à condição inversa de implantação destes íons, o que resultaria na prática uma dureza superficial equivalente em ambas superfícies modificadas. No entanto, os resultados experimentais mostram, por exemplo, que a amostra NC(RT) (figura 5.5-3) apresenta uma dureza mais elevada do que a CN(RT) (figura 5.5-4), indicando que a dureza é influenciada pela ordem de implantação dos íons de C e N.

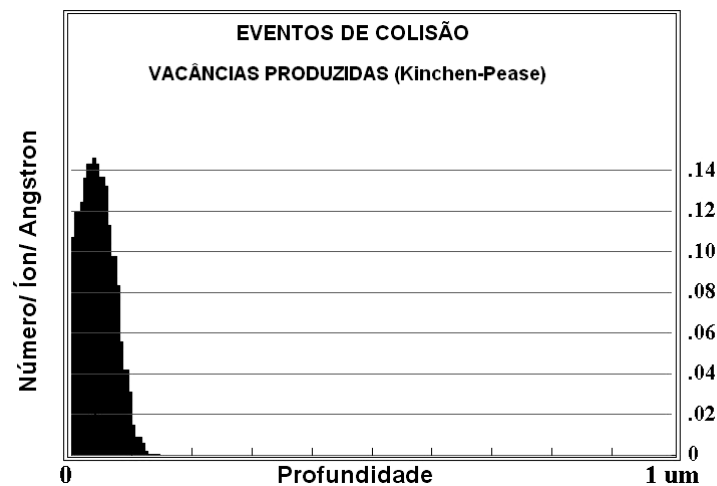


Figura 6.4-1 – Simulação do SRIM & TRIM para os danos provocados pela implantação de C com 25 keV em Al.

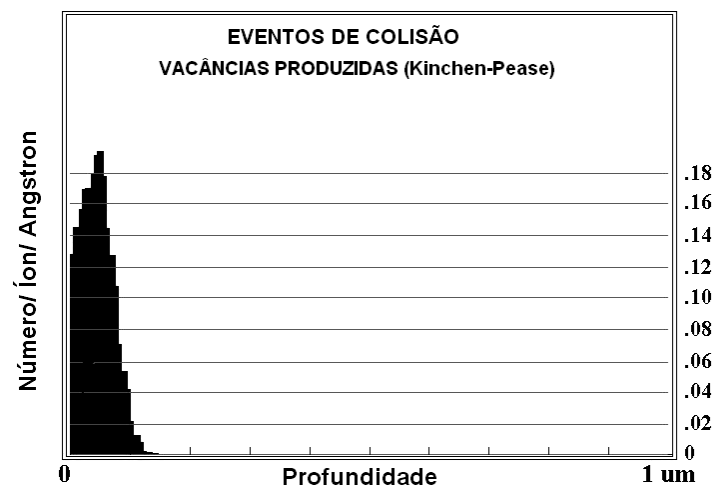


Figura 6.4-2 – Simulação do SRIM & TRIM para os danos provocados pela implantação de N com 30 keV em Al.

Com o tratamento térmico posterior, as superfícies modificadas apresentaram uma redução nos valores de dureza superficial (figuras de 5.5-2 a 5.5-4). Um dos possíveis motivos é que o tratamento térmico leva a uma recombinação dos pares de Frenkel e a uma redução das tensões residuais presentes na superfície.

- **Mecanismo de endurecimento por precipitação:**

Conforme verificado na seção 5.1, a implantação de C e N em Al leva a formação de pequenos precipitados de Al_4C_3 e AlN incoerentes com a matriz de Al (figuras 5.1-1). Estes precipitados dispersos na matriz de Al atuam como barreiras ao movimento de discordâncias [52, 55, 96]. As discordâncias, movendo-se em planos de deslizamento contendo uma distribuição destes precipitados, podem então contornar ou cisalhar estas partículas. As interações entre as discordâncias e os precipitados são complexas e dependem em geral das dimensões do precipitado, de sua resistência, do espaçamento, da concentração e orientação cristalográfica destes com a matriz [55, 96].

De acordo com Orowan [55, 96] se um material dúctil (como o Al) conter partículas de uma segunda fase (aqui os precipitados de Al_4C_3 e AlN), presentes no plano de deslizamento das discordâncias, uma tensão adicional é necessária para poder fazer expandir uma discordância entre estas partículas. Caso a tensão seja suficientemente elevada, as discordâncias poderão contornar e formar laços entre estas partículas. A figura 6.4-3 mostra este modelo descrito por Orowan.

Segundo Orowan [10, 52, 55], a tensão necessária para as discordâncias circundar as partículas τ_{Orowan} é descrito por:

$$\tau_{Orowan} = \frac{Gb_v}{x_p} \quad (6.1)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento da matriz, b_v é o vetor de Burgers e x_p é a distância de separação entre as partículas.

A equação 6.1 é válida para pequenos precipitados, cujo diâmetro das partículas d_p é da ordem de $1 \leq d_p \leq 10$ nm [10]. Também é verificado que quando x_p é pequeno a tensão τ_{Orowan} é maior, o que implica em um aumento da dureza.

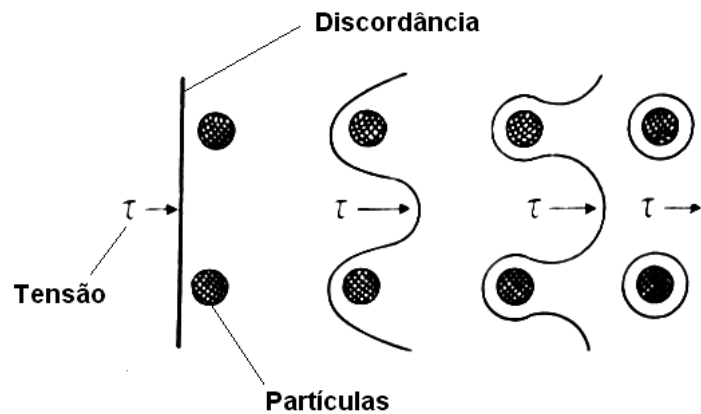


Figura 6.4-3 – Representação do Modelo de Orowan [52, 55, 96].

Uma outra situação acontece quando as discordâncias tendem a cisalhar os precipitados. Para compreender este mecanismo, considere o caso da figura 6.4-4 onde uma discordância está situada na posição A. Quando esta se desloca para a posição B, se os precipitados não possuírem uma resistência suficiente para suportar a tensão de Orowan (τ_{Orowan}), eles serão cisalhados.

Na ausência de qualquer processo termicamente ativo, a tensão necessária para mover uma discordância de A até B é dada por:

$$\tau_{Cis} = \pi \frac{\gamma_i r_p}{2x_p b_v} \quad (6.2)$$

Onde τ_{Cis} corresponde à tensão de cisalhamento, γ_i é a energia de interface por unidade de área, r_p é o raio dos precipitados, x_p é a distância de separação entre os precipitados e b_v é o vetor de Burgers.

A energia de interface γ_i é de aproximadamente $0,1 \text{ J.m}^{-2}$ para partículas coerentes e de 1 J.m^{-2} para partículas incoerentes. Neste caso, partículas coerentes de até 50 nm de diâmetro podem ser cisalhadas [10].

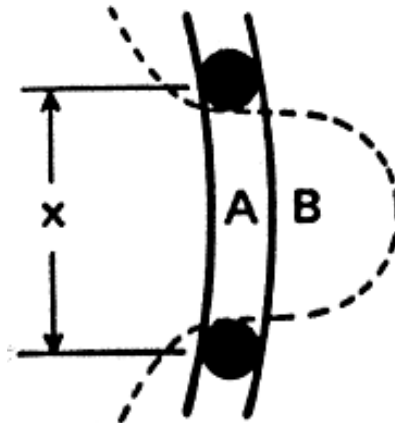


Figura 6.4-4 – Cisalhamento dos precipitados pelo movimento de discordâncias [52, 55].

Estas considerações sobre a interação de discordâncias com precipitados podem explicar as possíveis diferenças observadas no comportamento da dureza das amostras em diferentes condições de temperatura de implantação (RT ou 500 °C) (figuras de 5.5-2 a 5.5-4). Para as implantações realizadas tanto em RT como em 500 °C, ocorre a formação de uma alta concentração de pequenos precipitados de Al_4C_3 e AlN , os quais são incoerentes com a matriz de Al, segundo o resultado de GIXRD (figura 5.5-1). Como o diâmetro dos precipitados d_p e a distância de separação x_p entre eles são pequenas, provavelmente as discordâncias tendem a contornar estes precipitados (figura 6.4-3). Neste caso, a tensão para as discordâncias contornar os precipitados é maior do que para cisalhá-los, resultando em um aumento da dureza superficial do Al (figura 6.4-4) [52, 96].

Experimentalmente foi verificado que as amostras implantadas em RT apresentaram os maiores valores de dureza do que as em 500 °C (figuras de 5.5-2 a 5.5-4). Como os precipitados são pequenos e incoerentes em ambos os casos, pode ser que nas implantações em 500 °C os precipitados estejam um

pouco mais afastados um do outro do que nas implantações realizadas em RT. De acordo com equação 6.1, quanto maior for a distância de separação entre os precipitados x_p , menor será τ_{Orowan} e, portanto a dureza começa a diminuir.

O decréscimo verificado na dureza das amostras com o tratamento térmico posterior pode estar associado com o mecanismo de cisalhamento de precipitados por discordâncias (figura 6.4-4). O tratamento térmico posterior, também conhecida como técnica de envelhecimento, leva a “coalescência” dos precipitados de Al_4C_3 e AlN (figura 5.1-1). Isto indica que conseqüentemente o espaçamento médio entre os precipitados também aumenta. Desta forma, o valor da dureza está relacionado com a tensão de cisalhamento τ_{cis} através da razão r_p/x_p da equação 6.2. Com isto, a tensão necessária para as discordâncias cisalhar os precipitados é maior do que a tensão necessária para contorná-los [55].

- **Mecanismo de endurecimento por solução sólida:**

A implantação iônica, também acarreta na formação de defeitos pontuais em metais. Estes defeitos pontuais podem ser: átomos intersticiais, átomos substitucionais ou vacâncias [52, 55]. A figura 6.4-5 mostra os defeitos pontuais que podem ser provocados pelo efeito da implantação de íons em metais, os quais podem ser: (a) Vacâncias: quando uma posição atômica do retículo de Bravais está vaga, há um espaço vazio naquela posição. (b) Átomo de Impureza Intersticial: quando a região intersticial está ocupada por um átomo diferente (impureza) em relação aos átomos da rede cristalina. (c) Átomo de Impureza Auto-intersticial: a região intersticial está ocupada por um mesmo átomo constituinte da rede cristalina. (d) Átomo de Impureza Substitucional: quando uma posição atômica normal da rede Bravais está sendo ocupada por um átomo de impureza cujo tamanho é proporcional aos dos átomos constituintes da rede cristalina [52].

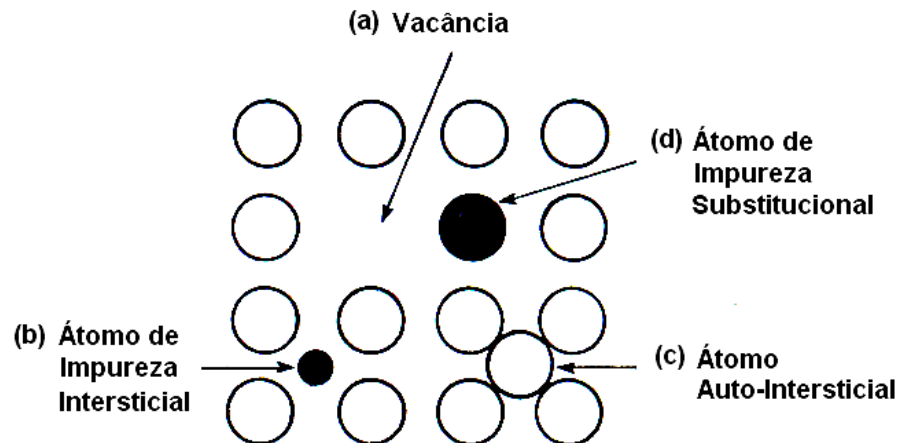


Figura 6.4-5 – Defeitos pontuais presentes em metais [52, 55].

Como neste trabalho as implantações iônicas foram realizadas com altas fluências, possivelmente além da criação de discordâncias e formação de precipitados, também pode ter acontecido a formação de defeitos pontuais, como interstícios e vacâncias, na matriz de Al. Neste caso, o excesso de átomos de carbono que não foram utilizados na formação dos precipitados de Al_4C_3 , permaneceram como aglomerados de C-C dispersos na matriz de Al e na forma de solução sólida (como um átomo de impureza ocupando uma região intersticial) (figura 6.4-5b). No entanto, os átomos de N que não foram utilizados na formação dos precipitados de AlN, permanecem na matriz de Al sob a forma de solução sólida.

A presença dos átomos de C e N em uma posição intersticial pode induzir componentes de tensões que provocam deformações na rede cristalina do Al. A presença destas deformações e dos átomos solutos (C e N) restringe o movimento das discordâncias, que conseqüentemente levam a um endurecimento superficial do Al. Este mecanismo é conhecido como endurecimento por solução sólida [52, 55]. A figura 6.4-6 mostra as deformações que foram ocasionadas em uma rede cristalina, devido ao surgimento das componentes de tensão provocadas por um átomo soluto.

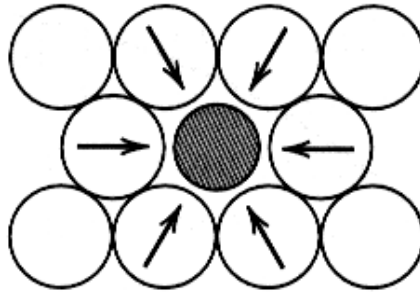


Figura 6.4-6 – Representação da deformação provocada em uma rede cristalina (como o Al) pelas componentes de tensão impostas por um átomo soluto (como o C e N) [52].

Uma possível contribuição para a redução na dureza das superfícies modificadas (figuras de 5.5-5 a 5.5-7) também pode estar relacionada ao mecanismo por solução sólida. Neste caso, após o tratamento térmico, possivelmente o carbono que estava em solução sólida migrou para os aglomerados de carbono C-C (figuras 5.2-1 e 5.2-2), reduzindo a quantidade destes dentro da matriz. Este mecanismo talvez contribuiu para o decréscimo na dureza superficial das amostras modificadas. Desta forma, isto leva a supor que a contribuição dos aglomerados de carbono C-C no endurecimento de superfícies, seja um pouco menos efetiva em relação aos átomos que estão em solução sólida.

- **Mecanismo de endurecimento por aglomerados de carbono:**

O aumento na dureza das superfícies modificadas também pode estar associado com a presença dos aglomerados de carbono altamente desordenados na matriz de Al. Estes também podem vir a atuar como barreiras ao movimento de discordâncias, elevando a dureza do material. Porém, estas suposições ainda necessitam de investigações futuras.

A tabela 6.1 apresenta os resultados de dureza obtidos através da **interpolação** das curvas de dureza em função da profundidade de contato para as amostras correspondentes as figuras de 5.5-2 a 5.5-7. A profundidade

de 90 nm foi escolhida pelo fato de situar-se próximo ao R_p . A profundidade de 250 nm foi selecionada pelo fato de abranger uma região próxima do término da camada modificada. Já as profundidades de 500 nm, 1000 nm e 3800 nm são escolhidas pelo fato da dureza atingir valores correspondentes ao do substrato. A dureza nestas profundidades apresenta-se mais elevada para as implantações sucessivas de N e C em RT do que em 500 °C, onde os maiores valores obtidos foram das amostras NC(RT) ($\approx 2,51$ GPa) e CN(RT) ($\approx 2,55$ GPa). Em 90 nm, é observado que a maior dureza obtida entre as implantações realizadas em 500 °C é da amostra CN(500°C) ($\approx 1,49$ GPa), enquanto que o menor valor corresponde ao da amostra N(500°C) ($\approx 0,8$ GPa). Com o tratamento térmico posterior, verifica-se que ocorre uma redução na dureza de todas as amostras, mas os valores de H das superfícies modificadas em RT ainda predominam sobre as implantadas em 500 °C. Nas profundidades de 500 nm, 1000 nm e 3800 nm, verifica-se que o valor de dureza de todas as superfícies modificadas convergem para a do substrato de Al ($\approx 0,3$ GPa).

Tabela 6.1 – Valores de dureza obtidos pela **interpolação** dos resultados das curvas de dureza em função da profundidade de contato das amostras correspondentes às figuras de 5.5-2 a 5.5-7, em profundidades pré-determinadas.

Amostra	H_{90 nm} (GPa)	H_{250 nm} (GPa)	H_{500 nm} (GPa)	H_{1000 nm} (GPa)	H_{3800 nm} (GPa)
Al	0,80	0,57	0,41	0,30	0,25
N(RT)	2,00	0,91	0,54	0,35	0,29
N(500°C)	0,80	0,40	0,33	0,30	0,24
NC(RT)	2,51	0,85	0,49	0,33	0,26
NC(500°C)	1,46	0,44	0,34	0,30	0,23
CN(RT)	2,55	0,78	0,51	0,42	0,25
CN(500°C)	1,49	0,46	0,37	0,31	0,23
N(RT)TT	1,39	0,48	0,37	0,30	0,23
N(500°C)TT	0,64	0,37	0,31	0,29	0,22
NC(RT)TT	2,50	0,69	0,36	0,30	0,23
NC(500°C)TT	1,43	0,44	0,35	0,31	0,22
CN(RT)TT	1,38	0,50	0,36	0,31	0,23
CN(500°C)TT	1,25	0,40	0,33	0,28	0,22

6.5) MÓDULO ELÁSTICO

Os resultados obtidos nas figuras 5.6-1 e 5.6-2 mostram que as implantações realizadas em temperatura ambiente apresentam um maior valor para o módulo elástico, do que as implantadas em 500 °C.

Segundo Brotzen [61] e Oliver et al [14], os resultados de E devem ser analisados em até 10% da espessura da camada modificada, porque acima deste valor, passa-se a ter a influência do substrato sobre os resultados.

No presente estudo, 10% corresponde a aproximadamente 30 nm da camada implantada. Neste caso, para profundidades menores que 30 nm verifica-se uma grande dispersão nos resultados de E , o qual possivelmente podem estar associadas com a complexidade das ligações Al-C-N-O existentes nas camadas modificadas.

A tabela 6.2 apresenta os resultados de E obtidos através da **interpolação** das curvas de módulo elástico em função da profundidade de contato para as superfícies modificadas correspondentes as figuras de 5.6-1 a 5.6-2. As profundidades de 90 nm, 250 nm, 500 nm, 1000 nm e 3800 nm foram escolhidas segundo os mesmos critérios utilizados para determinar a dureza (tabela 6.1). Agora, as profundidades de 500 nm, 1000 nm e 3800 nm são escolhidas pelo fato de E atingir valores próximos ao do Al.

Uma análise da tabela 6.2 mostra que, com exceção do Al, os maiores valores de E com a profundidade, antes do tratamento térmico, é encontrado para a amostra N(RT) e os menores valores para a amostra CN(500°C). Em 90 nm, a tabela revela que as amostras implantadas nas condições de temperatura ambiente apresentam maiores valores de E , do que as implantadas em 500 °C. Isto é um indicativo de que as implantações realizadas em RT tornam as amostras mais rígidas em relação às implantadas em 500 °C. Outro ponto verificado é que o tratamento térmico é um parâmetro que reduz o valor de E das superfícies modificadas. Por exemplo, em 90 nm a amostra N(RT) possui um E de aproximadamente 73,26 GPa, após o tratamento térmico este valor se reduz para 63,78 GPa. A tabela 6.2, também mostra que o Al possui um E mais elevado do que as amostras implantadas. Neste caso,

acredita-se que isto ocorreu devido ao fato das superfícies modificadas possuírem um maior grau de complexidade entre as ligações Al-C-N-O, o que não acontece no Al. Para todas as superfícies modificadas, verifica-se que as medidas de E nas profundidades de 500 nm, 1000 nm e 3800 nm, os valores variam entre 60 GPa à 70 GPa, o que corresponde ao valor do módulo elástico do Al.

Tabela 6.2 – Valores de E obtidos pela **interpolação** dos resultados das curvas de módulo elástico em função da profundidade de contato das amostras correspondentes às figuras de 5.6-1 a 5.6-2, em profundidades pré-determinadas.

Amostra	$E_{90\text{ nm}}$ (GPa)	$E_{250\text{ nm}}$ (GPa)	E_{500} GPa)	$E_{1000\text{ nm}}$ (GPa)	$E_{3800\text{ nm}}$ (GPa)
Al	78,96	74,08	72,43	70,15	73
N(RT)	73,26	68,39	67,37	70,05	75
N(500°C)	60,28	60,64	63,27	63,95	70
NC(RT)	66,01	61,74	63,33	65,18	75
NC(500°C)	51,40	55,13	61,20	65,09	72
CN(RT)	67,59	62,21	64,14	67,38	76
CN(500°C)	46,31	47,36	55,20	60,00	70
N(RT)TT	63,78	56,95	60,10	63,39	70
N(500°C)TT	50,60	56,93	58,54	60,76	67
NC(RT)TT	57,19	54,71	53,67	58,40	70
NC(500°C)TT	51,00	55,13	61,20	65,09	72
CN(RT)TT	46,30	53,14	58,88	63,17	73
CN(500°C)TT	43,58	44,07	50,95	55,31	67

6.6) COEFICIENTE DE ATRITO E DESGASTE

De acordo com os resultados do coeficiente de atrito estático para as superfícies modificadas correspondentes as figuras de 5.7-3 a 5.7-5, os valores situam-se em aproximadamente 0,2. Estes valores podem estar associados com a baixa carga aplica (1N) durante o teste de tribologia e também devido à baixa resistência oferecida pela camada natural de óxido de alumínio [81].

Para as implantações sucessivas de N e C em 500 °C, é verificado que o valor de μ_s é aproximadamente 1,6. Este valor possivelmente está associado com a presença da camada de óxido de Al, o qual é extremamente resistente e difícil de ser quebrada. Isto pode ser justificado pelos resultados de ERDA, onde é verificado que o perfil de oxigênio distribui-se em regiões mais profundas na matriz de Al.

Nas amostras correspondentes as figuras de 5.7-1 a 5.7-6, verificam-se que à medida que vai ocorrendo uma maior interação entre a esfera 100Cr6 e as superfícies das amostras implantadas, surge um regime correspondente à acomodação de material (“running-in”).

Braum [11] relata que tanto o alumínio como o titânio, apresentaram uma ótima redução ao desgaste e um baixo coeficiente de atrito para fluências de 4×10^{21} íons/m². Os seus resultados revelaram que a implantação de N em substratos de alumínio e titânio conduz a um longo período de acomodação de material e uma baixa taxa de desgaste.

No presente estudo é verificado que a acomodação de material (“running-in”) das amostras implantadas com C e N em RT e em 500 °C, não se prolonga para grandes distâncias de deslizamento, o que difere dos resultados obtidos por Braum [11] (figuras de 5.7-1 a 5.7-6). Neste caso, acredita-se que as tensões residuais provenientes dos danos causados pela radiação possam estar influenciando neste tipo de comportamento.

Também é verificado nas amostras implantadas (figuras 5.7-1, 5.7-3 a 5.7-6), que quando começa a deformação das asperezas e aumenta-se o número de partículas desgastadas por processo adesivo, o coeficiente de atrito sobe gradativamente atingindo um valor máximo μ_{max} , cujo valor varia para cada superfície modificada [78]. Ao ultrapassar este valor máximo, ocorre uma transferência do mecanismo de desgaste adesivo para abrasivo, acarretando em uma maior remoção de material [11, 77, 78]. Para as superfícies modificadas tanto em RT como em 500°C (figuras de 5.7-3 a 5.7-6), na curva de atrito também se verifica a presença de uma região correspondente ao regime de maior remoção de material. Como a fluência na implantação é elevada e isto leva a formação de uma grande concentração de precipitados de

Al_4C_3 e AlN , estes então passam a atuar como um sistema de fricção de três corpos, elevando a taxa de desgaste abrasivo [78]. Como estes precipitados podem rolar ou agir como indentadores na interface de contato entre a esfera 100Cr6 e a amostra, depois de encerrado o ensaio de tribologia, verifica-se que as superfícies modificadas apresentam a formação de sulcamentos e uma grande quantidade de ranhuras [76, 77].

Um comportamento típico de trilha desgastada para as amostras implantadas está representado na figura 6.6-1. Nesta figura é possível verificar o efeito do desgaste abrasivo, devido à presença de irregulares e ranhuras na trilha desgastada.

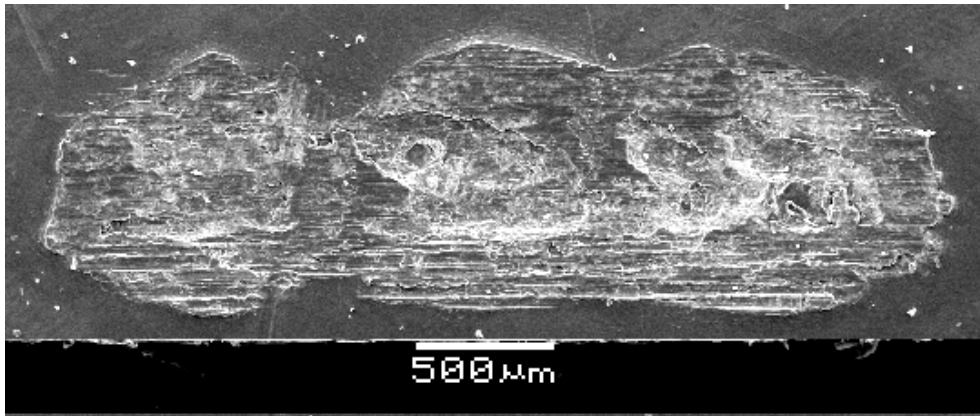


Figura 6.6-1- Imagem de MEV da trilha desgastada da amostra CN(500°C), o qual é típico para as demais amostras implantadas.

Com o tratamento térmico posterior (figuras de 5.7-3 a 5.7-6) é verificado que ocorreu um aumento no regime de acomodação, cujo melhor resultado é para a amostra NC(RT)TT (figura 5.7-5). Neste caso, possivelmente a elevada temperatura de tratamento térmico reduziu as tensões residuais provenientes dos danos por radiação.

Na amostra N(500°C)TT (figura 5.7-4) é verificado que devido ao tratamento térmico, ocorre a presença de um regime praticamente estável que abrange a região de 0,45 à 1,6 m. Isto possivelmente é um indício de que a camada natural de óxido de alumínio possa estar atuando como um tipo de filme sólido lubrificante.

Devido ao tratamento térmico posterior, é observado que as amostras implantadas (figuras de 5.7-3 a 5.7-6) apresentaram uma redução na região ao desgaste de material (diminuição dos picos maiores nas curvas de atrito). Isto são indicativos de que a temperatura de tratamento térmico conduz a um aumento dos precipitados de Al_4C_3 e AlN , reduzindo a concentração destes dentro da matriz de Al . Sendo assim, pode ser que durante o período de desgaste abrasivo ocorre uma menor remoção de precipitados, o que resulta em uma menor contribuição destes na remoção de material.

O regime estacionário (onde o μ_k torna-se praticamente constante) das amostras implantadas tanto em RT como 500 °C (figuras de 5.7-3 a 5.7-6) apresenta um aumento após o tratamento térmico. Isto são indicativos de que pode ter ocorrido um aumento do tamanho dos grãos de Al , o que conduz a um aumento no valor de μ_k .

A tabela 6.3 mostra os valores da taxa de desgaste, o qual foi obtido através do programa computacional Tribbox 2.5 em função da dureza na superfície das amostras.

Tabela 6.3 – Valores da taxa de desgaste e da dureza média para as superfícies modificadas.

Amostra	Taxa de Desgaste (mm³/N/m)	Dureza Média entre ≈ 30 nm à 450 nm (GPa)
Al	5,766x10 ⁻³	0,63
AlTT	2,794x10 ⁻²	0,35
N(RT)	7,200x10 ⁻³	1,91
N(500°C)	1,761x10 ⁻²	0,50
NC(RT)	2,093 x10 ⁻²	3,2
NC(500°C)	4,691x10 ⁻³	0,84
CN(RT)	1,429x10 ⁻²	2,80
CN(500°C)	2,068x10 ⁻²	0,90
N(RT)TT	9,321x10 ⁻³	1,10
N(500°C)TT	9,928x10 ⁻³	0,43
NC(RT)TT	4,078x10 ⁻³	2,7
NC(500°C)TT	1,464x10 ⁻²	0,83
CN(RT)TT	4,324x10 ⁻³	1,51
CN(500°C)TT	2,064x10 ⁻²	0,87

A equação 3.26 e 3.27 mostram que a taxa de desgaste (abrasivo ou adesivo) dependem da dureza do material H . Quanto maior for H menor será a taxa de desgaste e vice-versa.

A análise dos resultados obtidos para a taxa de desgaste na tabela 6.3 apresenta-se pouco coerentes com as equações 3.26 e 3.27, quando é feita uma comparação das superfícies modificadas antes e depois do tratamento térmico (figuras 5.8-1 a 5.8-6). A única exceção é verificada para a amostra N(RT) e a sua correspondente com tratamento térmico, N(RT)TT. Uma característica importante é que o programa Tribbox 2.5 calcula uma taxa de desgaste constante, o que não é verificado experimentalmente, visto que durante o teste de tribologia ocorre uma transição de desgaste adesivo para abrasivo, e estes não apresentam o mesmo tipo de comportamento.

Uma outra característica importante que foi verificado somente no perfil de desgaste da amostra NC(RT)TT é a presença de macrobandas de deslizamento (figura 6.6-2 e 6.6-3). Estas macrobandas de deslizamento estendem-se ao redor de toda a trilha desgastada, cujo seu aparecimento está relacionado com a redução das tensões residuais como o tratamento térmico.

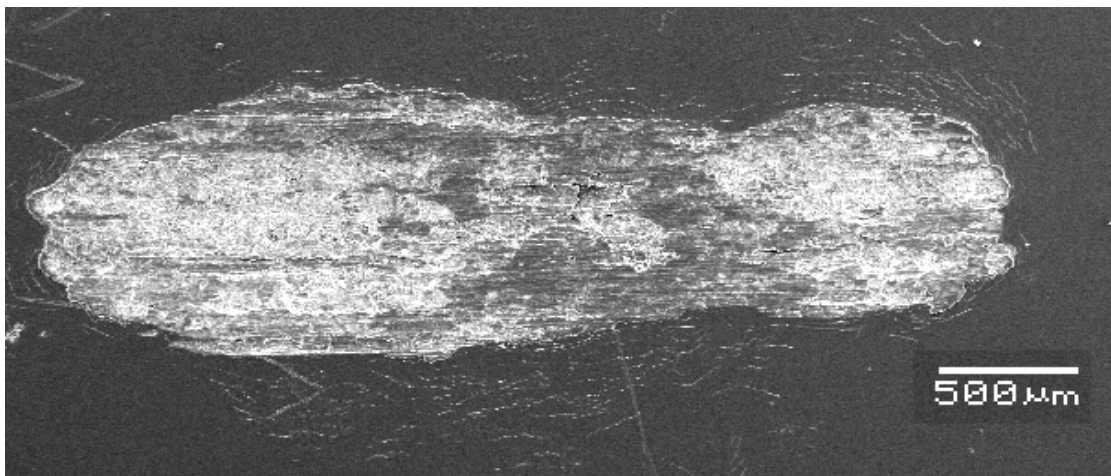


Figura 6.6-2- Imagem de MEV da trilha desgastada da amostra NC(RT)TT.

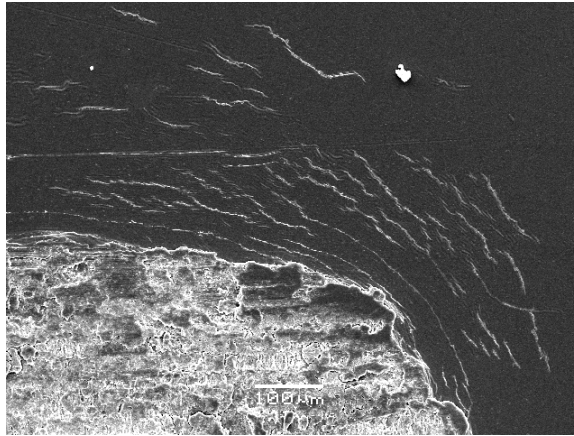


Figura 6.6-3- Ampliação da região superior direita da amostra NC(RT)TT mostrando as macrobandas de deslizamento.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Com relação às propriedades mecânicas e tribológicas das superfícies modificadas pela implantação de carbono e nitrogênio nas condições de temperatura RT e 500 °C, podem-se concluir o seguinte:

- Os resultados de GIXRD revelaram que somente após o tratamento térmico, precipitados de Al_4C_3 e AlN são formados como fases dispersas na matriz de alumínio (figura 5.1-1);
- As análises de ERDA mostraram que a forma dos perfis dos elementos implantados (C e N) e do oxigênio, dependem das condições da temperatura de implantação (RT e 500 °C). Nas implantações sucessivas realizadas em RT é verificado que os efeitos balísticos governam o processo de distribuição dos elementos. Já para o caso das implantações feitas em 500 °C, observa-se que há um mecanismo competitivo entre o efeito balístico e a temperatura de implantação;
- Os excessos de carbono, não utilizado para a formação dos precipitados de carbeto de alumínio, foram identificados pela espectroscopia Raman na forma de aglomerados de carbono (picos D e G). Após o tratamento térmico, é verificado um aumento na intensidade relativa dos picos D e G. Isto indica que ocorreu um aumento na quantidade de aglomerados de carbono. Neste caso, presume-se que o tratamento térmico provocou uma cinética de migração do C que estava em solução sólida para os aglomerados de C pré-formados;
- As análises dos espectros Raman e GIXRD não revelaram a presença de fases correspondentes à formação dos nitretos de carbono;

- As superfícies modificadas, independentes da temperatura de implantação e de tratamento térmico, apresentaram uma baixa rugosidade média, aproximadamente $7 \times 10^{-4} \mu\text{m}$. Isto implica que os resultados obtidos para as propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico) e tribológicas (atrito e desgaste) não são fortemente influenciados por este parâmetro;
- As curvas de carregamento e descarregamento correspondente as amostras N(RT)TT e NC(RT) revelaram a presença da incursão do indentador. Acredita-se que isto esteja associado à criação de uma “superdiscordância”, provocando o surgimento de buracos na matriz de Al e aos mecanismos de cisalhamento dos precipitados (AlN e Al_4C_3) por discordâncias;
- A seqüência de implantação dos íons de C e N e a temperatura de substrato (RT e 500 °C) modificam os valores de dureza. Considerando os melhores resultados, observa-se que na amostra NC(RT) a dureza é de até 10,6 GPa, enquanto que na CN(RT) a dureza é de aproximadamente 8,2 GPa;
- As superfícies modificadas por implantações sucessivas de C e N, apresentaram valores de dureza mais elevadas do que as implantadas somente com N. Por exemplo, a amostra CN(RT) apresentou uma dureza de 8,2 GPa, enquanto que na N(RT) foi de aproximadamente 6,4 GPa. Nestas condições, a dureza variou de aproximadamente 1,3 vezes;
- O tratamento térmico (400 °C/1h) é um parâmetro que pode reduzir a dureza das superfícies modificadas em até 50%. Considerando a amostra NC(RT), verifica-se que esta apresentou uma dureza de aproximadamente 10,6 GPa, Após o tratamento térmico, a dureza desta

amostra decaiu para aproximadamente 7 GPa. Este resultado indica que houve uma redução de 66% na dureza;

- O aumento verificado na dureza, devido à interação de discordâncias com precipitados, é coerente com o modelo proposto por Orowan. Onde os pequenos precipitados formados (Al_4C_3 e AlN) podem ter sido contornados pelas discordâncias, levando a um aumento na dureza superficial do Al.
- O mecanismo de endurecimento de superfícies devido ao cisalhamento de precipitados por discordâncias pode explicar a redução na dureza das superfícies modificadas após o tratamento térmico.
- O coeficiente de atrito estático depende das condições da temperatura de implantação (RT e 500 °C). Para as superfícies modificadas em RT o valor de μ_s é de aproximadamente 0,2. Nos casos das implantações sucessivas realizadas em 500 °C, verificam-se os maiores valores de μ_s , aproximadamente 1,6. Isto indica que a presença da camada natural de óxido de alumínio pode influenciar nestas diferenças do valor de μ_s . Isto pode ser constatado através do perfil do oxigênio nos resultados de ERDA (figuras de 5.2-1 a 5.2-5);
- O mecanismo de desgaste muda de componente adesiva para abrasiva durante o processo tribológico, o que permite estimar apenas a taxa de desgaste relativa das superfícies modificadas. A maior taxa de desgaste verificada foi de aproximadamente $2,093 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{N/m}$, correspondente a amostra NC(RT), que também apresenta o maior valor de dureza ($\approx 10,6 \text{ GPa}$) entre as superfícies modificadas. Este resultado apresenta-se coerente com as equações 3.26 e 3.27;
- Após o tratamento térmico, observa-se que ocorrem modificações no comportamento das curvas de atrito das superfícies modificadas.

Primeiramente é verificado um aumento no regime de acomodação de material, melhor resultado obtido é da amostra NC(RT)TT ($\approx 0,34$ m). Também ocorre em todas amostras, uma redução no regime correspondente ao maior desgaste de material (figura 5.7-1), isto significa que há uma diminuição da componente de desgaste abrasivo. Quanto ao regime estacionário, é verificado um coeficiente de atrito cinético que varia entre valores de 0,8 a 1. Possivelmente isto pode estar associado com um aumento dos grãos de alumínio após o tratamento térmico ($\approx 10 \mu\text{m}$), os quais oferecem uma maior resistência ao desgaste, elevando o valor de μ_k . Isto ainda necessita de investigações futuras.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em decorrência dos resultados apresentados nesta dissertação, algumas sugestões para trabalhos futuros estão abaixo listadas:

- 1) Análise ERDA dos perfis dos elementos implantados (C e N) e do oxigênio em função do tratamento térmico posterior (400 °C/1h). Este estudo poderá fornecer informações adicionais sobre as mudanças observadas nas propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico) e tribológicas (atrito e desgaste) das amostras de Al modificadas, após o tratamento térmico.
- 2) Utilização da espectroscopia Raman com feixes de comprimento de onda de aproximadamente 224 nm ou 532 nm nas amostras de Al implantadas com C e N. Este procedimento poderá fornecer informações se ocorreu ou não a formação da fase correspondente aos nitretos de carbono.
- 3) Realização de testes de atrito e desgaste nas amostras de Al modificadas com o uso de um tribômetro linear recíproco com variação de temperatura. Isto permitirá verificar o comportamento das taxas de desgaste e das curvas de atrito em função da temperatura. O uso deste procedimento permitirá uma análise mais precisa das amostras em situações reais de trabalho.
- 4) Realização de testes de tribologia (atrito e desgaste) com o uso de lubrificantes (pó de grafite, água, óleo) nas amostras de Al modificadas. Isto possivelmente poderá ocasionar uma redução significativa nos valores do coeficiente de atrito e taxa de desgaste.
- 5) Verificação da resistência à corrosão das amostras de Al modificadas pela implantação de C e N em RT e 500°C. Este estudo poderá indicar

se a há possíveis diferenças na resistência à corrosão entre amostras em função da temperatura de substrato e/ou ordem de implantação dos íons.

- 6) Com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão, realizar um estudo sobre os mecanismos de interação entre discordâncias e precipitados. Estes estudos podem fornecer informações mais precisas da influência dos modelos de Orowan sobre o endurecimento de superfícies.
- 7) Implantação de C e N em outros tipos de metais com diferentes condições de temperatura de substrato. Isto permitirá verificar quais tipos de nitretos e carbetos serão formados e quais as suas influências nas propriedades mecânicas e tribológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FITZ, T. Ion Nitriding of Aluminum. **PhD Thesis**. Forschungszentrum Rossendorf, 2002.
- [2] RODOY, L. E. Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, p.3-14.
- [3] MANOVA, D., HUBER, P., MÄNDL, S., RAUSCHENBACH, B. Surface modification of aluminium by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 128-129, p. 249-255, 2000.
- [4] RODRIGUEZ, R. J., SANZ, A., MEDRANO, A., GARCIA-LORENTE, J. A. Tribological properties of ion implanted aluminium alloys. **Vacuum**, v. 52, p. 187-192, 1999.
- [5] TELBIZOVA, T., PARASCANDOLA, S., PROKERT, F., BARRADAS, N. P., RICHTER E., MÖLLER W. Ion nitriding of Al: growth kinetics and characterisation of nitride layer. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 1028-1033, 2001.
- [6] JAGIELSKI, J., PIATKOWSKA, A., AUBERT, P., LEGRAND-BUSCEMA, C., LE PAVEN, C., GAWLIK, G., PIEKOSZEWSKI, J., WERNER, Z. Effects of high dose nitrogen implantation into aluminium. **Vacuum**, v. 70, p. 147-152, 2003.
- [7] FOERSTER, C. E., FITZ, T., DEKORSY, T., PROKERT, F., KREIßIG, U., MÜCKLICH, A., RICHTER, E., MÖLLER, W. Carbon ion implantation pure aluminium at low fluences. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, p. 317-322, 2005.

- [8] LUCAS, S., TERWAGNE, G., PIETTE, M., BODART, F. Study of nitrogen distributions implanted at high temperature into aluminum. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 59/60, p. 925-929, 1991.
- [9] LUCAS, S., CHEVALLIER, J. Nanohardness and transmission electron microscopy study of nitrogen-implanted aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, p. 128-132, 1994.
- [10] LUCAS, S., CHEVALLIER, J., CHECHENIN N. G. Temperature effects on nitrogen diffusion and hardness of aluminium surface implanted with nitrogen. **Surface and Coatings Technology**, v. 66, p. 334-339, 1994.
- [11] BRAUN, M. Reduced wear and cladding performances of several materials by nitrogen ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 59/60, p. 914-919, 1991.
- [12] UGLOV, V. V., CHERENDA, N. N., DANYLIUK, A. L., RAUSHENBACH, B. Structural and phase composition changes in aluminium induced by carbon implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 128-129, p. 358-363, 2000.
- [13] UGLOV, V. V., CHERENDA, N. N., KHODASEVICH, V. V., SOKOL, V. A., ABRAMOV, I. I., DANILYUK, A. L., WENZEL, A., GERLACH, J., RAUSCHENBACH, B. Formation of Complex Al-N-C layer in aluminium by successive carbon and nitrogen implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 147, p. 332-336, 1999.
- [14] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Material Research**, v. 7, nº 6, p. 1564-1583, 1992.

[15] WRIEDT, H. A. Binary Alloy Phase Diagrams. In: ASM International, USA, v. 1, p. 177, 1990.

[16] VACANDIO, F., MASSIANI, Y., GERGAUD, P., THOMAS, O. Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates. **Thin Solid Films**, v. 359, p. 221-227, 2000.

[17] WEI, P., QING, Y., JUAN, C. Mechanism of carbothermal synthesis of aluminium nitride. **Thermochimica Acta**, v. 325, p. 89-93, 1999.

[18] BALKAS, C. M., SITAR, Z., ZHELEVA, T., BERGMAN, L., NEMANICH, R., DAVIS, R. F. Sublimation growth and characterization of bulk aluminum nitride single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 179, p. 363-370, 1997.

[19] JOO, H.Y., KIM, H. J., KIM, S.J., KIM, S. Y. The optical and structural properties of AlN thin films characterized by spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 368, p. 67-73, 2000.

[20] LIUFU, D., KAO, K. C. Piezoelectric, dielectric, and interfacial properties of aluminum nitride films. **Journal Vacuum Science Technology A**, v. 16, nº 4, p. 2360-2366, 1998.

[21] MENG, W. J., HEREMANS, J., CHENG, Y.T. Epitaxial growth of aluminum nitride on Si (111) by reactive sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 59, nº 17, p. 2097-2099, 1991.

[22] WANG, X., KOLITSCH, A., MÖLLER, W. Roughness improvement and hardness enhancement in nanoscale Al/AlN multilayered thin films. **Applied Physics Letters**, v. 71, nº 14, p. 1951-1953, 1997.

[23] JOHNSON, M. A. L., FUJITA S., ROWLAND Jr, W. H., BOWERS, K. A., HUGHES, W. C., HE, Y. W., EL-MASRY, N. A., COOK Jr, J. W., SCHETZINA, J. F., REN, J., EDMOND, J. A. Molecular beam epitaxy growth and properties of GaN, $Al_xGa_{1-x}N$, and AlN on GaN/SiC substrates. **Journal Vacuum Science Technology B**, v. 14, nº 3, p. 2349-2353, 1996.

[24] SIX, S., GERLACH, J. W., RAUSCHENBACH, B. Epitaxial aluminum nitride films on sapphire formed by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 370, p. 1-4, 2000.

[25] JÄRREND AHL, K., SMITH, S. A., ZHELEVA, T., KERN, R. S., DAVIS, R.F. Growth of highly (0001)-oriented aluminum nitride thin films with smooth surfaces on silicon carbide by gas-source molecular beam epitaxy. **Vacuum**, v. 48, nº 3, p. 189-191, 1998.

[26] DOGHECHE, E., REMIENS, D., BOUDRIOUA, A., LOULERGUE, J. C. Growth and optical characterization of aluminum nitride thin films deposited on silicon by radio-frequency sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 74, nº 9, p. 1209-1211, 1999.

[27] DUBOIS, M. A., MURALT, P. Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications. **Applied Physics Letters**, v. 74, nº 20, p. 3032-3034, 1999.

[28] OKANO, H., TANAKA, N., TAKAHASHI, Y., TANAKA, T., SHIBATA K. Preparation of aluminum nitride thin films by reactive sputtering and their applications to GHz-band surface acoustic wave devices. **Applied Physics Letters**, v. 64, nº 2, p. 166-168, 1994.

[29] ARMAS, B., HERRERA, M. de I., SIBIEUDE, F. Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, p. 199-203, 2000.

- [30] MENG, G. Y., XIE, S., PENG, D. K. Rate-limiting process and growth kinetics of AlN thin films by microwave plasma CVD with AlBr₃-NH₃-N₂ system. **Thin Solid Films**, v. 334, p. 145-150, 1998.
- [31] TERWAGNE, G., LUCAS, S. Study of the dynamic processes involved during nitrogen implantation into aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 51, p. 368-371, 1992.
- [32] OÑATE, J. I., ALONSO, F., GARCÍA, A. Improvement of tribological properties by ion implantation. **Thin Solid Films**, v. 317, p. 471-476, 1998.
- [33] GUZMAN, L., BONINI, G., ADAMI, M., OSSI, P. M., MIOTELLO, A., VITTORI-ANTISARI, M., SERVENTI, A. M., VOLTOLINI, E. Mechanical behaviour of nitrogen-implanted aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, p. 284-289, 1996.
- [34] TERWAGNE, G., LUCAS, S., BODART, F. High resolution depth profiling of nitrogen in AlN layers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B66, p. 262-266, 1992.
- [35] YABE, K., NISHIMURA, O., FUJIHANA, T., IWAKI, M. Characterization of the surface layer of various metals implanted with nitrogen. **Surface and Coatings Technology**, v. 66, p. 250-254, 1994.
- [36] ÖSTERLE, W., DÖRFEL, I., URBAN, I., REIER, T., SCHULTZE, J. W. XPS and XTEM study AlN formation by N₂⁺ implantation of aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 102, p. 168-174, 1998.
- [37] LU, H. L., SOMMER, W. F., BORDEN, M. J., TESMER, J. R., WU, X. D. The microstructure and properties of a buried AlN layer produced by nitrogen implantation into pure aluminum. **Thin Solid Films**, v. 289, p. 17-21, 1996.

- [38] REIER, T., SCHULTZE, J. W., ÖSTERLE, W., BUCHAL, C. Nucleation and growth of AlN nanocrystallites prepared by N_2^+ implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 103-104, p. 415-420, 1998.
- [39] MIYAGAWA, Y., IKEYAMA, M., SAITOH, K., NAKAO, S., MIYAGAWA, S. High-fluence nitrogen implantation into metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, p. 275-279, 1996.
- [40] SIMSON, S., REIER, T., SCHULTZE, J. W., BUCHAL, C. Electrochemical and surface analytical characterization of radiation effects after N_2^+ implantation into Al and Al₂O₃. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, p. 49-54, 1996.
- [41] KANNO, I., NOMOTO, K., NISHIJIMA, S., NISHIURA, T., OKADA, T., KATAGIRI, K., MORI, H., IWAMOTO, K. Tribological properties of aluminum modified with nitrogen ion implantation and plasma treatment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 59/60, p. 920-924, 1991.
- [42] UGLOV, V. V., LASKONEV, A. P., CHERENDA, N. N., KHODASEVICH, V. V. The effect of nitrogen implantation on the tribological properties of composite aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, p. 296-300, 1996.
- [43] UEDA, M., LEPIENSKI, C. M., RANGEL, E. C., CRUZ, N. C., DIAS, F. G. Nanohardness and contact angle of Si wafers implanted with N and C and Al alloy with N by plasma ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 190-194, 2002.
- [44] RICHTER, E., GÜNZEL, R., PARASACANDOLA, S., TELBIZOVA, T., KRUSE, O., MÖLLER, W. Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 128-129, p. 21-27, 2000.

[45] SOUZA, G. B. Estudo das propriedades mecânicas e tribológicas de titânio nitretado por plasma. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

[46] FOERSTER, C. E. Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres: estudo sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos. **Tese de Doutorado**, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

[47] WILBUR, P. J., BUCHHOLTZ, B. W. Engineering tribological surfaces by ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, p. 1-8, 1996.

[48] FENSKE, G. R. Ion Implantation. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 850-860.

[49] NASCIMENTO, F. C. Nanoindentação em Superfícies de Ferro e Aço endurecidas por implantação de nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

[50] CHU, W. K., MAYER, J. W., NICOLET, M. A. **Backscattering Spectrometry**, New York: Academic Press, 1978.

[51] ZIEGLER, J. F., BIERSACK, J. P., LITTMARK, U., **The Stopping and Range of Ions in Solids**, New York: Pergamon Press, 1978.

[52] CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, New York: John Wiley & Sons, 2000.

[53] DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

[54] VLACK, V., HALL, L. **Princípios de Ciência dos Materiais**, São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

[55] MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., **Mechanical Behavior of Materials**, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

[56] LEPIENSKI, C. M., KURUMOTO, N. K., ODO, G. Y. **Introução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**. Curitiba, 13º CBECIMAT – VI SEMEL (apostila), 1998.

[57] TIMINGS, R. L. **Engineering Materials**, Harlow: Longman, 1998.

[58] SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**, New Jersey: Meg Weist, 1996.

[59] LEPIENSKI, C. M., FOERSTER, C. E. **Nanomechanical Properties by Nanoindentation**, In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (ENN), USA, v. 7, p. 1-20, 2004.

[60] DOERNER, M. F., NIX, W. D., **Journal of Materials Research**, v. 1, p. 601, 1986.

[61] BROTZEN, F. R. **International Materials Reviews**, v. 39, p. 24-46, 1994.

[62] BOBJI M. S., BISWAS, S. K. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. **Journal of Materials Research**, v. 13, nº 11, p. 2259-2268, 1998.

[63] BOBJI M. S., BISWAS, S. K. Deconvolution of hardness from data obtained from nanoindentation of rough surfaces, **Journal of Materials Research**, v. 14, nº 6, p. 2259-2268, 1999.

[64] ODO, G. Y. Fundamentos de Nanoindentação e Aplicações em Vidros com Superfícies Modificadas por Migrações Iônicas. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

[65] MALZBENDER, J; de WITH, G; den TOONDER, T. The P-h² relationship in indentation, **Journal of Material Research**, v 15(5), p. 1209-1212, 2000.

[66] SOUZA, G. B., FOERSTER, C. E., DA SILVA, S. L. R., SERBENA, F. C. SERBENA, LEPIENSKI, C. M., DOS SANTOS, C. A., Hardness and elastic modulus of ion nitrided titanium obtained by nanoindentation, **Surface and Coatings Technology**, v. 19, p. 76, 2004.

[67] BOLSHAKOV, A., PHARR, G. M., Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. **Journal of Materials Research**, v. 13, nº 4, p. 1049-1058, 1998.

[68] BEEGAN, D., CHOWDHURY, S., LAUGIER, M. T. The nanoindentation behaviour of hard and soft films on silicon substrates. Accepted to be published in **Thin Solid Films** 2004.

[69] TSUI, T. Y., VLASSAK, J., NIX, W. D. Indentation plastic displacement field: Part II. The case of hard films on soft substrates. **Journal of Materials Research**, v. 14, nº 6, p. 2204-2209, 1999.

[70] WRIGHT, T., PAGE, T. F. Nanoindentation and microindentation studies of hard carbon on 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 54/55, p. 557-562, 1992.

[71] OHMURA, T., MATSUOKA, S., TANAKA, K., YOSHIDA, T. Nanoindentation load-displacement behavior of pure face centered cubic metal thin films on a hard substrate. **Thin Solid Films**, v. 385, p. 198-204, 2001.

[72] GAHR, K H. Z. **Microstructure and Wear of Materials**, New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1987.

[73] PERSSON, B. N. J., **Sliding Friction: Physical Principles and Applications**, New York: Springer., 2000.

[74] HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, p. 787-795, 2000.

[75] HOLMBERG, K. Reliability aspects of tribology. **Tribology International**, v. 34, p. 801-808, 2001.

[76] BHUSHAN, B., GUPTA, B. K., **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**, New York: McGraw-Hill, 1991.

[77] RABINOWICZ, E., **Friction and Wear of Materials**, New York: John Wiley & Sons, _____.

[78] LARSEN-BASSE, J. Introduction to friction. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 25-26.

[79] KATO, K., UMEHARA, N., ADACHI, K. Friction, wear and N₂ lubrication of carbon nitride coatings: a review. **Wear**, v. 254, p. 1062-1069, 2003.

[80] DECKER, E. R. F., LANGER, E. L., Failure Analysis and Prevention, In: American Society for Metals. **Materials Handbook**, USA, 1986, v. 11, p. 145-162.

[81] CZICHOS, H. Presentation of Friction and Wear Data. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 489-492.

[82] BOWDEN F. P., TABOR, D. **The Friction and Lubrification of Solids**, Oxford: Clarendon Press, 2001.

[83] TYLCZAK, J. H., OREGON, A., Abrasive Wear. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 184-190.

[84] ZIEGLER, J. F., SRIM & TRIM 2003, <http://www.srim.org>.

[85] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G133**. Standart test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. USA, 1998, v. 03.02: Wear and erosion; metal corrosion, p. 530-537.

[86] CANTÃO, M. P. **Ciência dos Materiais** (apostila), Curitiba, 1978.

[87] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**, USA: Addison Wesley Publishing, 2^aed., 1978.

[88] ROBERTSON, J., **Materials Science and Engineering**. v. R 37, p. 129-281, 2002.

[89] GILKES, K. W. R., SANDS, H. S., BATCHELDER, D. N., ROBERTSON, J., MILNE, W. I., Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 70, nº 15, p. 1980-1982, 1997.

[90] FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, nº 20, p. 14095-14107, 2000.

[91] FERRARI, A. C., RODIL, S. E., ROBERTSON, J. Interpretation of infrared and Raman spectra of carbon nitrides. **Physical Review B**, v. 67, nº 20, p. 155306-1-155306-20, 2003.

[92] KAUFMAN, J. H., METIN, S., Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands. **Physical Review B**, v. 39, nº 18, p. 13053-13060, 1989.

[93] NING, J., XU, S., OSTRIKOV, K. N., JIANWEI, C., YINAN, L., LING, K. M., LEE, S. Synthesis and structural properties of Al-C-N-O composite thin films. **Thin Solid Films**, v. 385, p. 55-60, 2001.

[94] FERRARI, A. C., RODIL, S. E., ROBERTSON, J. Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: the G peak dispersion. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 905-910, 2003.

[95] WERNINGHAUS, T., Micro-Raman Spectroscopy. Investigation of Hard Coatings. **PhD Thesis**, Technical University Chemnitz-Zwickau, 1997.

[96] MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., **Princípios de Metalurgia Mecânica**, São Paulo: Edgard Blücher, 1982.