



TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**EFEITO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO
E DO REVESTIMENTO DE CrN POR PVD NA
MICROABRASÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 6101-T4**

EDGAR SOBRAL ASHIUCHI

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITOS DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO E DO REVESTIMENTO
DE CrN POR PVD NA MICROABRASÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 6101-T4**

EDGAR SOBRAL ASHIUCHI

ORIENTADOR: PROF. JOSÉ ALEXANDER ARAÚJO, *PhD*

COORIENTADOR: PROF. VOLKER FRANCO STEIER, *PhD*

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA/DF: AGOSTO - 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITOS DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO E O REVESTIMENTO
DE CrN POR PVD NO DESGASTE MICROABRASIVO DA LIGA DE ALUMÍNIO
AA 6101-T4

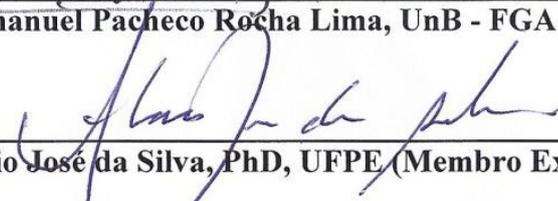
EDGAR SOBRAL ASHIUCHI

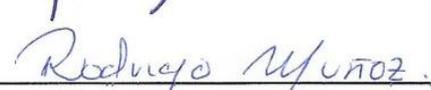
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

APROVADA POR:


Prof. José Alexander Araújo, PhD, UnB - PCMEC (Orientador e Presidente da banca)


Prof. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, UnB - FGA (Membro Interno)


Prof. Flávio José da Silva, PhD, UFPE (Membro Externo)


Prof. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, UnB - FGA (Membro Interno)


Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB - PCMEC (Membro Interno)

BRASÍLIA/DF, 3 DE AGOSTO DE 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Ashiuchi, Edgar Sobral

Efeitos do Tratamento Criogênico Profundo e do Revestimento de CrN por PVD na Microabrasão da Liga de Alumínio AA 6101-T4 / Edgar Sobral Ashiuchi; orientador José Alexander Araújo; coorientador Volker Franco Steier. -- Brasília, 2015.

96p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2015)

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Mecânicas) -----
Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 2015.

1. Tratamento Criogênico. 2. Revestimento por PVD.
3. Microabrasão 4. Desgaste
- I. Araújo, José Alexander, orient. II. Steier, Volker Franco, coorient. III. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Ashiuchi, E. S. (2015). Efeitos do Tratamento Criogênico Profundo e do Revestimento de CrN por PVD na Microabrasão da Liga de Alumínio AA 6101-T4, Publicação ENM.TD – 28/2015, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 96p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Edgar Sobral Ashiuchi.

TÍTULO: Efeitos do Tratamento Criogênico Profundo e do Revestimento de CrN por PVD na Microabrasão da Liga de Alumínio AA 6101-T4.

GRAU: Doutor

ANO: 2015

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Edgar Sobral Ashiuchi
eashiuchi@hotmail.com

"Jamais me seria possível concluir este trabalho sem o apoio, a compreensão e o amor das pessoas que fazem parte da minha vida, presentes agora ou nas fortes lembranças que delas guardo. Dedico aqui meus esforços à minha família, meus pais e minhas irmãs, aos meus amigos com os quais sempre pude contar e em especial à Mariana.

ARTIGOS PUBLICADOS OU EM PROCESSO DE SUBMISSÃO ORIUNDOS DESTES TRABALHO

Os seguintes artigos listados abaixo, preparados a partir dos resultados encontrados nesta tese foram publicados ou estão em regime de submissão:

[1] Edgar S. Ashiuchi, Volker F. Steier, Cosme R.M. Silva, Tales D. Barbosa, Tiago F.O. Melo, José A. Araújo, Deep Cryogenic Treatment and CrN Coating Effects on Micro-Scale Abrasion of Aluminum Alloy AA 6101-T4, 2014, Advanced Materials Research, 936, 1047. (QUALIS A1 - CA ENG III DA CAPES)

*Advanced Materials Research Vol. 936 (2014) pp 1047-1055
Online available since 2014 Jan/30 at www.scientific.net
© (2014) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.936.1047*

Deep Cryogenic Treatment and CrN Coating Effects on Micro-Scale Abrasion of Aluminum Alloy AA 6101-T4

E.S. Ashiuchi^{1,a}, V.F. Steier^{1,b}, C.R.M. da Silva^{1,c}, T.D. Barbosa^{1,d},
T.F.O. Melo^{1,e}, J.A. Araújo^{1,f}

¹Department of Mechanical Engineering, University of Brasilia, 70.910-900 Brasilia, DF, Brazil
^aeashiuchi@gmail.com, ^bvolkersteier@gmx.de,
^ccosmeroberto@gmail.com, ^dtales.dbarbosa@gmail.com, ^etiago@kryos.com.br, ^falex07@unb.br

Keywords: Cryogenic treatment, coating, chromium nitride, CrN, PVD, aluminum, ULTP, micro-scale abrasion.

Abstract: The endurance of components made of aluminum and aluminum alloys is often limited by their low yield strength and by their low wear resistance. The aim of this paper is to investigate the effect of different methods that can improve wear resistance of aluminum alloys. As a first approach, a highly wear resistant chromium nitride layer was deposited by plasma vapor deposition on the surface of the aluminum alloy AA 6101-T4. In the second method, an ultra-deep cryogenic treatment was selected. Both methods have been previously used to improve the wear resistance of other harder substrate materials, like tool steel. To investigate the impact of the two methods on the wear resistance of such alloy, micro abrasive wear tests were carried out and an analysis based on the Archard's law was considered. The results showed a decrease of the wear rate by 29% and 26% for the coated and for the cryogenically treated specimens, respectively, when compared to the as received material. The work also investigated the performance of three different methods (Allsopp, Double Intercept and Polynomial AT) usually considered to calculate the wear rate of coated samples. The three methods presented similar measures of wear rate for the substrate and for the coating.

[2] Volker Franco Steier, Edgar S. Ashiuchi, Lutz Reißig, Cosme Roberto Moreira da Silva, José Alexander Araújo, Effect of a deep cryogenic treatment on wear and microstructure of an 6101 aluminum alloy. em fase de submissão, 2015.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - MOTIVAÇÃO	1
1.2 - OBJETIVOS.....	3
1.2.1 - Objetivo Geral do Trabalho	3
1.2.2 - Objetivos Específicos	3
1.3 - REVISÃO DO ESTADO DA ARTE.....	5
2 - REVISÃO TEÓRICA.....	8
2.1 - ALUMÍNIO.....	8
2.2 - LIGAS DE ALUMÍNIO DA SÉRIE 6xxx	10
2.3 - TRATAMENTO TÉRMICO	11
2.3.1 - Solubilização	12
2.3.2 - Têmpera	13
2.3.3 - Envelhecimento	13
2.3.4 - Endurecimento das ligas Al-Mg-Si (6xxx)	15
2.4 - TRIBOLOGIA	17
2.4.1 - Contato.....	17
2.4.2 - Sistema tribológico ou tribossistema.....	17
2.5 - DESGASTE	19
2.5.1 - Desgaste Adesivo	20
2.5.2 - Desgaste Abrasivo	21
2.5.3 - Desgaste entre dois ou três corpos.....	23
2.5.4 - Mecanismos de desgaste abrasivo	24
2.5.5 - Partículas abrasivas.....	27
2.2 - DESGASTE MICROABRASIVO EM MATERIAIS DÚCTEIS	30

2.3 - TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO	32
2.4 - REVESTIMENTO DE FILMES FINOS	33
2.4.1 - Técnicas de deposição por PVD	36
2.5 - NITRETO DE CROMO - CrN.....	38
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 - A LIGA DE ALUMÍNIO AA 6104-T4	39
3.2 - ENSAIOS DE DESGASTE MICROABRASIVO.....	39
3.2.1 - Cálculo da carga de contato estático.....	42
3.2.2 - Amostras	44
3.2.3 - Parâmetros dos ensaios microabrasivos	45
3.2.4 - Métodos de análise de ensaios perfurantes.....	50
3.2.5 - Determinação da espessura do revestimento	51
3.3 - TRATAMENTO CRIOGÊNICO.....	54
3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
3.5 - DUREZA.....	56
3.6 - ENSAIO DE VARREDURA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL	57
4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	61
4.1 - DUREZA.....	61
4.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	61
4.6 - INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL	63
4.6.1 - Metalografia.....	63
4.6.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	65
4.7 - ENSAIOS DE DESGASTE	67
4.7.1 - Verificação da geometria das calotas de desgaste	67
4.7.2 - Mecanismos de desgaste abrasivo	69
4.7.3 - Espessura do revestimento por meia calota de canto	71
4.7.4 - Progressão dos volumes e das taxas de desgaste.....	72

4.7.5 - Taxas de desgaste médias do regime de transição e do regime permanente	76
4.7.5 - Resistência ao desgaste média	78
4.8 - ENSAIOS DE VARREDURA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL	80
5 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	83
5.1 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES	90
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

RESUMO

Efeitos do Tratamento Criogênico Profundo e do Revestimento de CrN por PVD no na Microabrasão da Liga de Alumínio AA 6101-T4

Este trabalho tem como principal objetivo investigar os efeitos do tratamento criogênico profundo quanto à microabrasão na liga de alumínio laminado AA 6101-T4 com e sem o revestimento de CrN depositado por PVD. O material tal como recebido foi utilizado como referência de desempenho em ensaios de resistência ao desgaste microabrasivo para amostras que receberam o tratamento criogênico, o revestimento de CrN ou as combinações de ambos. O material tratado criogenicamente apresentou aumento relativo na resistência ao desgaste da ordem de 35%. Com uma combinação específica do tratamento criogênico profundo e do revestimento de filme fino de CrN, a resistência ao desgaste obteve incremento da ordem de 81%. Esse resultado da combinação do tratamento criogênico e do revestimento de CrN foi substancialmente superior aos obtidos para os materiais que receberam apenas um deles. Levando em consideração os mecanismos de desgaste manifestados no sistema tribológico, a dureza não demonstrou acompanhar o acréscimo da resistência ao desgaste. Estruturas nanométricas tais como aglomerados ou zonas de Guinier-Preston (GP) exibiram maior concentração nas amostras tratadas criogenicamente. De acordo com este trabalho, apenas a presença de tais nanoestruturas pôde ser associada ao aumento da resistência ao desgaste com a aplicação do tratamento criogênico profundo. Esta tese explora esse tipo de beneficiamento além dos limites da sua habitual aplicação para o aço.

ABSTRACT

Effects of Deep Cryogenic Treatment and CrN Coating by PVD on Micro Abrasive Wear of Aluminum Alloy AA 6101-T4

This work aimed to investigate the effects of deep cryogenic treatment with respect to the abrasion in rolled aluminum alloy AA 6101-T4 with and without the CrN coating deposited by PVD. The material as received was used as a performance benchmark in microabrasive wear resistance test for samples receiving the cryogenic treatment, the CrN coatings or combinations of both. The cryogenically treated material presented relative increase in wear resistance of the order of 35%. With a specific combination of deep cryogenic treatment and the thin CrN film coating, the wear resistance was an increase of approximately 81%. This results from the combination of the cryogenic treatment and CrN coating was substantially higher than those obtained for the materials that received only one of them. Taking into account the wear mechanisms manifested in the tribological system, the hardness did not show follow the wear resistance increase. Nanoscale structures such as clusters or Guinier-Preston(GP) zones exhibited highest concentration in the samples treated cryogenically. According to this work, only the presence of such nanostructures could be associated with increased wear resistance for the material cryogenic treated. This thesis explores the deep cryogenic treatment beyond the limits of their usual application for steel.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistema de designação de ligas de alumínio por elementos principais.....	9
Tabela 3 - Escala Mohs de dureza dos minerais [43].....	27
Tabela 4 - Análise química da liga AA 6101-T4. Elementos em massa%.	39
Tabela 5 - Tolerâncias da liga 6101 [19].....	39
Tabela 6 - Controle de amostras de micro desgaste abrasivo.	45
Tabela 7 - Programação do ensaio VCD.....	58
Tabela 9 - Resultados da dureza Vickers HV1 para o substrato	61
Tabela 10 - Concentrações de elementos por observação em EDS.	64
Tabela 11 - Tamanho de grãos das amostras com e sem tratamento criogênico.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e precipitação. Adaptada de [24]	14
Figura 2 - Solubilização e envelhecimento artificial (T6) para precipitação da fase β na matriz da fase α .	16
Figura 3 - Representação esquemática de um tribossistema [Adaptado de 37].	18
Figura 4 - Junção adesiva e início da remoção de material [38].	20
Figura 5 - Desgaste abrasivo [Adaptado de 36]	22
Figura 6 - Classificação dos processos de desgaste em relação à mobilidade das partículas [Adaptado de 37].	23
Figura 7 - Desgaste entre três corpos [autor].	24
Figura 8 - Modos de desgaste abrasivo [Adaptado de 36].	25
Figura 9. Mecanismos de desgaste abrasivo de materiais dúcteis por deslizamento de partículas. [Adaptado de 41].	26
Figura 10 - Eficiência do abrasivo em função da dureza e da tenacidade. [Adaptado de 36].	29
Figura 11 - Etapas de crescimento de filmes finos em PVD ou CVD. [Adaptado de 55]	34
Figura 12. Modelo de filmes finos de Thorton [23].	35
Figura 13 - Equipamento de desgaste microabrasivo de esfera livre.	40
Figura 14 - Esquema de funcionamento de uma máquina de desgaste microabrasivo de esfera livre.	41
Figura 15 - Diagrama do contato entre a esfera de desgaste e o eixo motor em um equipamento de esfera livre.	41
Figura 16 - Esquema para cálculo da carga estática de contato entre a esfera e a amostra.	43
Figura 17 - Foto do espécime 13 do tipo CR, do espécime 10 ULTP e do espécime 03 CrN, todos já preparados para o ensaio de microdesgaste abrasivo.	44
Figura 18 - Foto do espécime 21 do ensaio 021 mostrando os mecanismos de desgaste encontrados nos ensaios.	47
Figura 19 - Foto do espécime 21 do ensaio 021 no interior da calota B mostrando os mecanismos de desgaste.	47
Figura 20 - Foto do espécime 006 que ilustra uma sequência de calotas produzidas em um ensaio de desgaste abrasivo de micro-escala.	48
Figura 21 - Exemplo de medição do diâmetro da calota em um espécime não revestido. O desgaste característico de três corpos foi encontrado.	49
Figura 22 - Cratera de desgaste produzida na amostra 06 revestida com CrN.	52

Figura 23 (a): Posicionamento ilustrativo (sem abrasivo) da esfera de desgaste utilizada para produzir a MCC. (b): MCC gerada na borda da esfera.	53
Figura 24 - Curva teórica do ciclo térmico do tratamento criogênico profundo.....	54
Figura 25 - Equipamento da empresa Kryos para realização de ciclos criogênicos.	55
Figura 26 - Microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Biologia modelo JSM - 7001F.....	55
Figura 27 - Durômetro Zwick Roell ZHU250	56
Figura 28 - Esquema de funcionamento do calorímetro de ensaio VCD [Autor].....	57
Figura 29 - Amostra encapsulada no cadinho para ensaio VCD.....	59
Figura 30 - Calorímetro de aquecimento e resfriamento para ensaios VCD modelo DSC-8500.	59
Figura 31 - Espectros sobrepostos da difração de raios-X de uma amostra tal como recebida (CR) e outra tratada criogenicamente (ULTP).....	62
Figura 32 - Espectro de difração de raios-X do alumínio puro retirado do programa Crystallographic Search-Match.	62
Figura 33(a): Amostra polida CR.....	64
Figura 34(a) - Amostra CR atacada.....	65
Figura 35 (a) - Imagem de MET de campo claro de uma amostra CR (os pequenos pontos escuros são zonas GP); Figura 35 (b) Análise de elementos das zonas GP (pontos em rosa indicam a presença de cobre); Figura 35 (c) Análise de elementos das zonas GP (pontos em verde indicam a presença de alumínio).	66
Figura 36 (a) - Imagem de MET de campo escuro de uma amostra CR. Figura 36 (b) - Imagem de MET de campo escuro de uma amostra ULTP (em ambas as imagens os pontos claros com 4nm são zonas GP).	66
Figura 37: Geometria da profundidade da calota comparada ao perfil teórico da esfera.....	67
Figura 38: Análise da curvatura da calota X do ensaioXX.	68
Figura 39: Identificação dos mecanismos de desgaste.....	70
Figura 40: Identificações periódicas nas ranhuras de desgaste.	71
Figura 41. Determinação da espessura do revestimento por meio do MEV preparada por MCC.....	72
Figura 42 - Volume removido <i>versus</i> o múltiplo entre a distância de deslizamento e o carregamento de contato.....	73
Figura 43 - Taxas de desgaste <i>versus</i> o múltiplo entre a distância de deslizamento e o carregamento de contato.....	73

Figura 44 - Comparação entre os resultados combinados numericamente e os resultados combinados de fato entre a aplicação do revestimento e o tratamento criogênico.	74
Figura 45 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios investigadas e a relação com a dureza do substrato exposto quando necessário.	75
Figura 46 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios das 3 primeiras calotas de deslizamento ainda no regime de transição.	76
Figura 47 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios das três últimas calotas de deslizamento, agora considerando o regime permanente.	77
Figura 48 - Valores médios de resistência ao desgaste (K^{-1}) das séries de ensaios investigadas e a relação com a dureza do substrato exposto quando necessário.	78
Figura 49 - Comparação entre os métodos de análise aplicados para as amostras revestidas CrN em comparação com o material como recebido CR de referência.	79
Figura 50 - Comparação entre os métodos de análise aplicados para as amostras revestidas.	80
Figura 51 - Curva de fluxo de calor do material tratado criogenicamente em relação ao material tal como recebido.	82

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

O tratamento criogênico profundo (TCP) ganhou espaço e reconhecimento como aperfeiçoamento de aços ferramenta com expressiva literatura existente a respeito [1]. No entanto, esse tipo de tratamento, caracterizado pela exposição a temperaturas extremamente reduzidas, ainda não é bem investigado para outros tipos de materiais. Essa ausência pode estar ligada ao fato do tratamento criogênico ser mais complexo de se conduzir do que os tratamentos térmicos convencionais.

Alguns cuidados devem ser tomados para a correta aplicação do TCP. Para evitar bruscas variações de temperatura que podem gerar danos, a taxa de resfriamento e a taxa de retorno à temperatura ambiente não devem exceder os limites impostos pelas dimensões do material. Todo o processo necessita de monitoramento e controle constante. O TCP já despertava bastante interesse algumas décadas atrás, mas aparentemente, seu desenvolvimento ocorreu de fato depois do surgimento da microeletrônica e sua evolução progrediu ainda mais com a computação. Dessa maneira, hoje é possível realizar o tratamento criogênico na prática com qualquer dimensão de espécime que uma câmara criogênica puder abrigar.

O principal efeito observado e investigado do tratamento criogênico é o acréscimo da resistência ao desgaste, embora sejam relatados também o aumento de dissipação térmica, o aprimoramento da estabilidade dimensional e o alívio de tensões residuais, etc. Contudo, cada material pode apresentar mudanças em suas propriedades com maior ou menor intensidade, em alguns casos pequenos prejuízos às mesmas são observados.

O interesse científico também recai sobre os casos nos quais não há aparentes aprimoramentos do TCP por duas razões. Em primeiro lugar, para evitar que se duplique uma investigação. Em segundo lugar, qualquer informação divulgada pode auxiliar a compreensão dos fenômenos.

O tratamento criogênico apresenta enorme potencial em componentes da indústria de petróleo. Um estudo de 2001 demonstra que o tratamento criogênico pode prolongar na ordem de 95% a detecção inicial de desgaste em componentes de perfuração de poços que sofrem altas taxas de desgaste. Somente essa aplicação já seria suficiente para alcançar economias da

ordem de milhões de reais por ano com esse tipo de atividade para uma grande empresa do ramo [2].

Outro caso de possível impacto econômico é a aplicação do TCP em cabos de transmissão também chamados de condutores aéreos. Essa possibilidade tem como objetivo aumentar a confiabilidade do sistema de distribuição de eletricidade contra falhas decorrentes de rompimentos. Para conhecer o problema, é necessária uma pequena atualização de informações. Um cabo de transmissão é composto de vários fios enrolados juntos. Esses fios geralmente são feitos de uma liga de alumínio da série 6xxx. Dependendo do tipo de cabo e sua destinação, um ou mais fios centrais ainda podem ser compostos de outro material mais resistente, tal como o aço. Para ancorar o cabo à torre de transmissão, é utilizada uma peça chamada de grampo de suspensão, ela aperta o cabo como um todo e os fios são forçados uns contra os outros. Sob ação de vibrações externas, se houver movimento relativo de pequena amplitude no contato do cabo com o grampo e também nos contatos entre os fios que compõe o cabo, um tipo especial de desgaste denominado *fretting* pode acontecer. O dano, até então parcialmente superficial aos fios e gerado no desgaste por *fretting*, pode ser ampliado pelo movimento oscilatório do cabo. Pequenas trincas podem ser geradas e, ao se propagar no interior de um dos fios devido à fadiga do material, levam-no à ruptura. Assim que o primeiro fio se rompe, as cargas se distribuem entre os restantes e o fenômeno tende a migrar de fio a fio e progressivamente isso pode fazer o cabo romper totalmente. Esse problema é descrito como sendo um fenômeno de fadiga sob *fretting* [3,4].

A falha de um desses condutores implica em uma interrupção do serviço de fornecimento de energia elétrica. Dependendo do tempo de interrupção e da população afetada, os prejuízos financeiros podem atingir valores da ordem de milhões de reais. A interrupção também pode afetar os parâmetros utilizados para os cálculos de qualificação do serviço e podem também produzir graves prejuízos sociais. A Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) aplicou multas para empresas de geração, transmissão e distribuição entre os anos de 1998 e 2007 com valores totais somados de R\$ 329.737.173,78 [www.aneel.gov.br].

É necessário antecipar que esses exemplos são citados apenas como motivação. Este trabalho não aborda tais aplicações diretamente, embora exista forte relação entre as mesmas e a natureza desta tese.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo Geral do Trabalho

Este trabalho possui como objetivo geral investigar as influências do tratamento criogênico profundo e os efeitos do revestimento de nitreto de cromo depositado fisicamente da fase vapor na resistência à abrasão em pequena escala, na liga de alumínio AA 6101-T4.

1.2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos se dividem entre:

- Avaliar o comportamento do revestimento de CrN nos ensaios de microdesgaste quando comparados aos encontrados com o material como recebido;
- Avaliar o comportamento do revestimento de CrN nos ensaios de microdesgaste quando comparados aos encontrados com o material criogenicamente;
- Avaliar os efeitos das intervenções combinadas sobre o material, alternando a ordem entre a aplicação do tratamento criogênico profundo e do revestimento de CrN por meio de ensaios de desgaste microabrasivo;
- Avaliar três métodos de tratamento matemático de ensaios denominados perfurantes;
- Realizar de maneira ampla a caracterização microestrutural do material tratado criogenicamente em relação ao material tal como recebido.

A fim de identificar as alterações microestruturais causadas especificamente pelo tratamento criogênico profundo, foram utilizadas outras técnicas de caracterização da liga, cada qual com uma função para contemplar um subobjetivo específico. Esses subobjetivos são assim apresentados:

- I. Identificar novas fases ou precipitados pela alteração do padrão de picos de difração dos raios-x;
- II. Obter mais informações que não fossem reveladas pela microscopia óptica com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- III. Investigar alterações no tamanho médio de grão e alterações de precipitados pela metalografia do material;

- IV. Investigar a presença de microestruturas ultra finas não visíveis nos microscópios de varredura eletrônica ou óptico, por meio do microscópio eletrônico de transmissão (MET);
- V. Explorar a resposta térmica do material à absorção de calor e ilustrar os processos de dissolução ou de precipitação de microestruturas através de ensaios de varredura de calorimetria diferencial (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*).

1.3 - REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Há relatos de que os relojoeiros suíços levavam as peças recém-fabricadas de seus preciosos relógios para descansar no frio dos Alpes por alguns anos. Depois de montados, os relógios tratados dessa maneira duravam mais tempo e se tornavam mais precisos [5].

Ainda demorou bastante tempo para que surgissem algumas investigações mais científicas sobre o efeito do frio na história de um material. Contemporaneamente à história dos relógios mecânicos, o desenvolvimento da termodinâmica permitiu a construção de máquinas que, operando em ciclos de compressão e expansão de gases, alcançavam temperaturas mais baixas do que qualquer outra encontrada naturalmente na face da terra.

Essa extrema refrigeração permitia extrair separadamente os gases da atmosfera ao liquefazê-los, sem necessidade de recorrer a processos químicos. Desta forma, já era possível utilizar gases com altíssimo grau de pureza tais como oxigênio, nitrogênio, hélio e argônio.

O Tratamento Criogênico Profundo (TCP) utiliza o nitrogênio líquido (LN_2) e consiste de um resfriamento lento e controlado até temperaturas da ordem $-190^\circ C$. Depois que essa temperatura for alcançada ela deve ser então mantida por volta de 12 à 20h. Decorrido esse tempo, também chamado de tempo de encharque, o sistema deve ser lentamente aquecido até a temperatura ambiente. Para realizar o TCP de maneira adequada e devido ao longo tempo envolvido, é necessário um sistema de controle computadorizado e apropriadamente automatizado para ajuste constante do fluxo de LN_2 . Esse pode ter sido o principal fator da aparente interrupção do seu desenvolvimento desde o seu surgimento até as últimas décadas.

O TCP já é aplicado mais tradicionalmente em aços-ferramenta e promove efeitos substanciais na resistência ao desgaste. Dessa maneira, as ferramentas trabalham por mais tempo entre as afiações e em velocidades de corte maiores. Foram obtidos aumentos na vida em números de furos produzidos por brocas de aço rápido de até 343% em velocidades de corte mais altas [6].

Os efeitos do TCP interagem com os efeitos dos tratamentos térmicos anteriores. Para o aço, o ciclo criogênico pode ser inserido entre os últimos estágios dos tratamentos térmicos convencionais, entre têmperas duplas ou triplas. Para isso, é preciso determinar qual momento a inserção trará maior benefício em relação à destinação do material.

Um trabalho realizado em 1982 [7] foi um dos pioneiros na recente reinvestigação do tratamento criogênico. Esse estudo do desgaste abrasivo de doze ligas metálicas ferrosas mostrou que esse tratamento produz melhoras significativas na maioria dos materiais estudados em relação ao desgaste abrasivo. No caso dos aços-ferramenta, foi observada redução de até 718% na taxa de desgaste do aço D-2 e de 172% no de tipo O-1. O autor afirma que o TCP realizado nesses materiais reduz a quantidade de austenita retida no material transformando-as em uma fase mais dura conhecida como martensita e, portanto, mais resistente ao desgaste. Meng e colaboradores (1994), Collins (1998) e Huang e colaboradores (2003) [8,9,10] mostraram por técnicas de investigação estrutural como difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura que a formação da martensita provavelmente não é o único processo que ocorre no aço ao longo do tratamento criogênico. Foram observadas precipitações de carbonetos finos que ficam mais homogêneos em tamanho e em distribuição no material. O que também explicaria o aumento da resistência ao desgaste do aço.

Singh e colaboradores (2003) mostraram que o período de iniciação de trincas por fadiga em soldas de aço inoxidáveis do tipo AISI 304L após o TCP é duas vezes maior em comparação ao mesmo material não tratado [11]. Os autores propõem que o tratamento criogênico alivia as tensões residuais geradas pelo processo de solda nas zonas afetadas pelo calor. Lulay e colaboradores (2002) concluíram que, em oposição ao tratamento de curta duração (2h), o TCP prolongado (48h) tem efeitos reais sobre a liga de alumínio aeronáutico 7075 [12]. Sobretudo, o ensaio de impacto Charpy, no qual o material é tratado por 48h (Charpy 9,5 J) apresentou diferença de 12% em relação ao tradicional (8,5 J). Esse autor não especulou sobre os resultados precipitadamente, ele propôs ensaios de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, entre outros ensaios, em trabalhos futuros para obter uma melhor descrição das causas.

Chem e colaboradores (2001) [13] descreveram os efeitos do tratamento criogênico profundo em uma liga de alumínio aeroespacial, porém não a especificam, talvez por se tratar de um artigo interno da NASA que agora está sob domínio público. Os autores relatam benefícios quanto ao alívio de tensões residuais nas zonas afetadas pelo calor de juntas soldadas (-12 ksi) por meio dos ensaios de difração de raios-x. Também houve alívio de tensões residuais significativos quando o tratamento criogênico foi aplicado anteriormente ao envelhecimento artificial em placas laminadas (-9 ksi). Nesse mesmo artigo os autores

relatam melhorias na resistência à fadiga de alto ciclo dessas juntas soldadas, porém sem alterações significativas nos ensaios de dureza e tração. Outro interessante resultado desse trabalho é o prolongamento da vida em ensaios de corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Cracking*).

Cabe frisar que os fenômenos envolvidos no tratamento criogênico ainda não são plenamente conhecidos e que as teorias propostas explicam os resultados de forma parcialmente satisfatória a partir de seus efeitos, mesmo para o aço. Não há ainda o que se possa chamar de consenso sobre os mecanismos das alterações provocadas pelo TCP. Outro ponto importante destacado para o tratamento criogênico profundo é o fato de todo o material sofrer mudanças em sua microestrutura, dessa forma, o TCP não pode ser considerado apenas um tratamento superficial. Os efeitos do TCP em relação à resistência ao desgaste teoricamente não estão restritos a superfície, mesmo depois que a mesma é removida do material. Os efeitos do tratamento criogênico podem ser praticamente permanentes ao acompanhar toda a vida útil da peça. É, de certa forma, consenso de que ele não substitui inteiramente os tratamentos térmicos convencionais, mas os complementam.

O efeito no aumento da resistência ao desgaste de vários tipos de aço é um bom indício que torna interessante investigar possíveis influências semelhantes para ligas de alumínio.

A partir dos resultados apresentados na literatura, torna-se muito interessante investigar a influência do TCP nas propriedades tribológicas de sistemas nos quais estejam presentes ligas de alumínio. Principalmente por dois motivos:

- Redução do desgaste abrasivo de contato;
- Alívio das tensões residuais da fabricação ou do uso nos materiais tratados.

Contudo, não existem na literatura científica atualmente trabalhos que relacionem o tratamento criogênico profundo com o processo de desgaste de ligas de alumínio, porém já existem publicações a respeito do uso de revestimentos de filmes finos em materiais dúcteis tais como essas ligas [14]. Logo, até o presente momento e pelo conjunto da abordagem, o tema dessa tese de doutorado representa trabalho original.

2 - REVISÃO TEÓRICA

2.1 - ALUMÍNIO

A partir do momento em que o alumínio pôde ser obtido e explorado economicamente, devido ao desenvolvimento da eletrólise ígnea de larga escala concebida por Hall e Héroult em 1886, esse metal progressivamente adquiriu importância tornando-se comparável ao ferro e ao aço para o desenvolvimento da indústria mundial nos dias atuais. Antes desse ponto crucial, esse metal chegou a ser mais valorizado do que o ouro, embora seja conhecido hoje como o elemento metálico mais abundante na superfície terrestre. Para muitas aplicações, o alumínio apresenta consideráveis vantagens em relação ao aço, principalmente devido às suas propriedades mecânicas e térmicas.

No estado tecnicamente puro (99,999%), o alumínio não é um material apropriado para construção de estruturas e para suportar altos carregamentos, sendo sua tensão de escoamento próxima a 20 MPa. Sua temperatura de recristalização está situada entre -60°C e -40°C e torna impossível aprimorar suas propriedades mecânicas pelo trabalho a frio [14]. Contudo, com a pequena adição de 0,01% de elementos tais como o ferro, silício e titânio a temperatura de recristalização é alterada para acima de 200°C . Suas características únicas são aproveitadas na indústria de transformação e, devidamente preparado, o metal pode ser trabalhado a frio.

O alumínio puro possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e possui boa ductilidade, mesmo em baixas temperaturas. Sua temperatura de fusão próxima a 660°C restringe bastante seu alcance de utilização.

O desenvolvimento de novas ligas de alta resistência por meio da combinação com outros metais tais como o magnésio, cobre, zinco e silício promoveram grande desenvolvimento da aeronáutica. Descobriu-se que boa parte das ligas sofriam influência de sua própria história térmica devido ao endurecimento por precipitação, logo, diversos tratamentos controlados de aquecimento e resfriamento foram desenvolvidos para atingir alterações desejáveis em algumas de suas propriedades mecânicas.

Devido à quantidade exigida, algumas ligas de alumínio que combinam relativa resistência mecânica e coerentes custos de produção são assim utilizadas no setor elétrico em substituição ao cobre, haja visto, também, que sua menor densidade favorece instalações

aéreas. Não somente os condutores aéreos são fabricados em alumínio, os elementos estruturais de montagem que os ancoram às torres de transmissão são produzidos com ligas semelhantes desse metal [15].

Como já mencionado, os principais elementos utilizados para produzir ligas de alumínio são o cobre, o manganês, o magnésio, o zinco e o silício. Recentemente o lítio também vem sendo investigado para aplicações aeroespaciais [16]. Algumas dessas ligas não respondem a tratamentos térmicos se apresentarem estrutura monofásica, nesses casos, o aumento da resistência pode ser obtido com o endurecimento por solução sólida. Quando a precipitação for fisicamente permitida para dois elementos, exceto o próprio alumínio, ocorre a formação de um composto intermetálico tal como o Mg_2Si ou o $MgZn_2$ [17,18].

O primeiro critério para classificação das ligas de alumínio é distingui-las entre fundidas ou trabalháveis, sendo essas últimas divididas também entre forjadas, laminadas e extrudadas. Um código de quatro dígitos é utilizado para classificar ambos os tipos quanto à composição dos elementos da liga e tolerância de suas impurezas. Esse código divide as principais ligas de alumínio em oito grandes grupos chamados também de séries ou famílias quanto à composição química (Tab. 1).

Tabela 1 - Sistema de designação de ligas de alumínio por elementos principais

Ligas de alumínio agrupadas por principais elementos de liga	
Alumínio $\geq 99,00\%$	1xxx
Cobre	2xxx
Manganês	3xxx
Silício	4xxx
Magnésio	5xxx
Magnésio e silício	6xxx
Zinco	7xxx
Outros elementos	8xxx
Série não utilizada	9xxx

Fonte: *Aluminum Association*

Uma vírgula decimal posicionada entre os dois últimos dígitos sinaliza, em especial e somente, que a liga é do tipo fundida. Para todos os casos é utilizado um hífen que separa esse código inicial da composição de outro à sua direita que designa basicamente a têmpera. Esse código é composto de uma letra acompanhada de um número, que por sua vez, pode ter de um

a três dígitos, ele representa quais tratamentos mecânicos e/ou térmicos foram aplicados à liga. As letras F, H e O indicam as condições de "como fabricado", "encruado" e "recozido", respectivamente. Exemplos: A liga AA 356,0-T6 é uma liga fundida e tratada termicamente, a liga AA 7075-T6 é uma liga forjada e tratada termicamente e a liga AA 1100-O é uma liga forjada e recozida[17].

As ligas da família 2xxx e 6xxx são propriamente utilizadas no setor elétrico em aplicações onde se espera um desempenho melhor do que o alumínio puro.

2.2 - LIGAS DE ALUMÍNIO DA SÉRIE 6xxx

Ao possuir, necessariamente, como elementos o magnésio e o silício (Tab. 1) [19], as ligas dessa série apresentam baixa densidade, boas propriedades mecânicas e são resistentes à corrosão [20]. O alumínio e suas ligas são naturalmente resistentes à corrosão devido à camada de óxido que os protege. Essa camada passiva de óxido é formada muito rapidamente, assim que uma superfície é exposta ao oxigênio do ar, por exemplo, no processo de usinagem. Sua composição é basicamente de alumina amorfa (Al_2O_3).

O endurecimento pode ser obtido nas ligas da série 6xxx pela precipitação de Mg_2Si . Isso é obtido pela adição de magnésio ao sistema binário Al-Si que resulta no sistema pseudobinário Al- Mg_2Si . [21].

Considerando ligas com silício em excesso, a concentração do precipitado Mg_2Si pode ser calculado com a seguinte proporção: $\%Mg_2Si = 1.578 \times \%Mg$ [22]. Essa relação é resultado da proporção em massa entre Mg e Si. Contudo, a presença de manganês e ferro limitam a formação de Mg_2Si , pois esses elementos se ligam mais facilmente ao silício [22]. Desse modo, o excedente de silício que pode formar o precipitado Mg_2Si será correspondente ao total da concentração de silício descontando-se um quarto da concentração combinada entre ferro e manganês. Essa limitação caracteriza as ligas da série 6xxx com relação a tolerâncias máximas de ferro e manganês.

As ligas da série 6xxx (Al-Mg-Si) são muito interessantes para diversas aplicações, uma vez que permitem bom acabamento superficial, boa aptidão para solda, boa capacidade de extrusão e baixo valor de produção [18].

2.3 - TRATAMENTO TÉRMICO

As ligas da série 6xxx são suscetíveis aos tratamentos térmicos com atrativas mudanças das propriedades mecânicas. Não havendo concentrações suficientes de magnésio para a precipitação de Mg_2Si , o silício presente pode ser mantido na forma elementar como elementos de segunda fase [23]. Por outro lado, ao se incrementar magnésio à liga, as partículas de silício e a fase hexagonal Mg_2Si serão encontradas. A precipitação de Mg_2Si será resultado do envelhecimento, seja ele natural ou artificial [14].

Os distintos tratamentos térmicos que podem ser aplicados às ligas de alumínio seguem a codificação da Tab.2. Essa codificação também descreve o tipo de trabalho que o material recebe antes e depois dos ciclos térmicos propriamente.

Tabela 2 - Codificação dos tratamentos térmicos

Código	Tratamentos térmicos
T1	Resfriamento da temperatura de conformação mecânica e envelhecimento natural
T2	Recozimento (fundição)
T3	Solubilização e trabalho a frio
T4	Solubilização e envelhecimento natural
T5	Envelhecimento artificial durante o resfriamento da fabricação
T6	Solubilização e envelhecimento artificial
T7	Solubilização e estabilização
T8	Solubilização, trabalho a frio e envelhecimento artificial
T9	Solubilização, envelhecimento artificial e encruamento por trabalho a frio
T10	Envelhecimento artificial sem tratamento e trabalho a frio

Os tratamentos térmicos das ligas de alumínio consistem basicamente nas etapas de solubilização, têmpera e envelhecimento.

- Solubilização: Aquecimento até valores próximos da menor temperatura de fusão entre as fases presentes. Alguns elementos de liga em solução sólida são dissolvidos no alumínio;
- Têmpera: Resfriamento rápido. Os elementos de liga são preservados em solução sólida;

- Envelhecimento: Natural em temperatura ambiente: Precipitados oriundos da solução sólida supersaturada propiciam melhorias na dureza e resistência à tração. Artificial com moderado aquecimento (100-200°C): Precipitação acelerada e desenvolvimento de fases metaestáveis.

Envelhecimentos efetuados em altas temperaturas associados a altos tempos de tratamento podem produzir fases incoerentes e reduzir a resistência da liga [18,24].

2.3.1 - Solubilização

A solubilidade parcial de um soluto na rede cristalina de um solvente, em geral, aumenta com a temperatura. Em temperaturas relativamente altas, esse solvente apresenta-se como uma única fase super saturada em átomos do soluto, assim os átomos do soluto estão todos inseridos na rede cristalina. Na medida em que a liga é resfriada, em uma temperatura típica, existe um limite de solubilidade na qual a estabilidade não mais pode ser considerada, partículas de segunda fase são precipitadas. Esses precipitados podem ser, por sua vez, constituídos agora de uma solução sólida de átomos do solvente na rede cristalina do soluto. O tratamento térmico das ligas da série 6xxx produz, dessa forma, o composto intermetálico Mg_2Si [24].

A precipitação de partículas de segunda fase é obtida pelo resfriamento lento de uma liga, a temperatura inicial desse processo deve ser aquela na qual apenas uma fase supersaturada do soluto está presente e isso ocorre na temperatura em que se atinge o limite de solubilidade. Essas partículas de segunda fase se localizam, preferencialmente, nos contornos de grão da fase primária (α), pois essa região apresenta energia mais alta propícia para a ativação necessária da nucleação da fase β . Como essa nucleação ocorre em temperaturas relativamente altas, durante a transformação em equilíbrio, precipitados grosseiros são formados devido à alta taxa de difusão. As propriedades da liga não são aprimoradas pela formação desse tipo de estrutura de grãos grosseiros.

Por outro lado, a precipitação de partículas de segunda fase finamente distribuídas no interior dos grãos melhora as propriedades mecânicas da liga. Esse é objetivo dos tratamentos térmicos de solubilização e precipitação.

2.3.2 - Têmpera

Para que sejam precipitadas partículas de segunda fase finamente distribuídas no interior dos grãos da fase primária, primeiro a liga deve ser aquecida a certa temperatura e nela deve ser mantida pelo tempo suficiente para que ocorra a solubilização total, dessa forma uma estrutura monofásica (fase α) será formada.

Em seguida, a liga deve passar pela têmpera, que consiste no resfriamento rápido. Nesse processo, a estrutura de fase primária supersaturada de soluto será preservada, contudo, estará na forma metaestável e fora do equilíbrio termodinâmico [24].

O processo de resfriamento da têmpera pode ser realizado pela imersão rápida em diversos meios, dependendo da geometria da peça e da resposta do material ao resfriamento, mas em geral, são utilizados o óleo, a água ou o próprio ar ambiente.

2.3.3 - Envelhecimento

Seguindo a rotina de aprimoramento das propriedades mecânicas da liga, depois da solubilização é possível precipitar de maneira controlada a fase β , por essa razão, essa etapa também é chamada de precipitação. Sendo provocada fora do equilíbrio termodinâmico, evita-se que os precipitados se formem apenas nas regiões de contornos de grão da fase α , dessa forma, as partículas são precipitadas também no interior desses grãos.

Há uma tendência à precipitação da fase β pelo processo de nucleação e crescimento depois que a fase α supersaturada proveniente da solubilização foi preservada pela têmpera até a temperatura ambiente. Para que se formem os precipitados, é necessário que se atinja certo grau de energia de ativação. Mesmo que o macro sistema em si não alcance a densidade de energia necessária, localmente, no entanto, os precipitados se formam de maneira aleatória devido à distribuição estatística de energia entre os átomos. Quando mais precipitados são formados, mais o sistema abandona a condição de metaestável para uma condição mais estável. Em temperatura ambiente, o tempo necessário para atingir a condição mais estável varia entre alguns dias e meses.

Evidentemente, esse processo pode ser acelerado com certo aumento de temperatura. Deste modo, diminui-se a barreira energética entre a energia cinética média das partículas e a energia de ativação da precipitação. O tempo necessário para a precipitação majoritária é

substancialmente reduzido, porém a temperatura deve ser mantida por certo tempo até que se alcance a condição desejada [24].

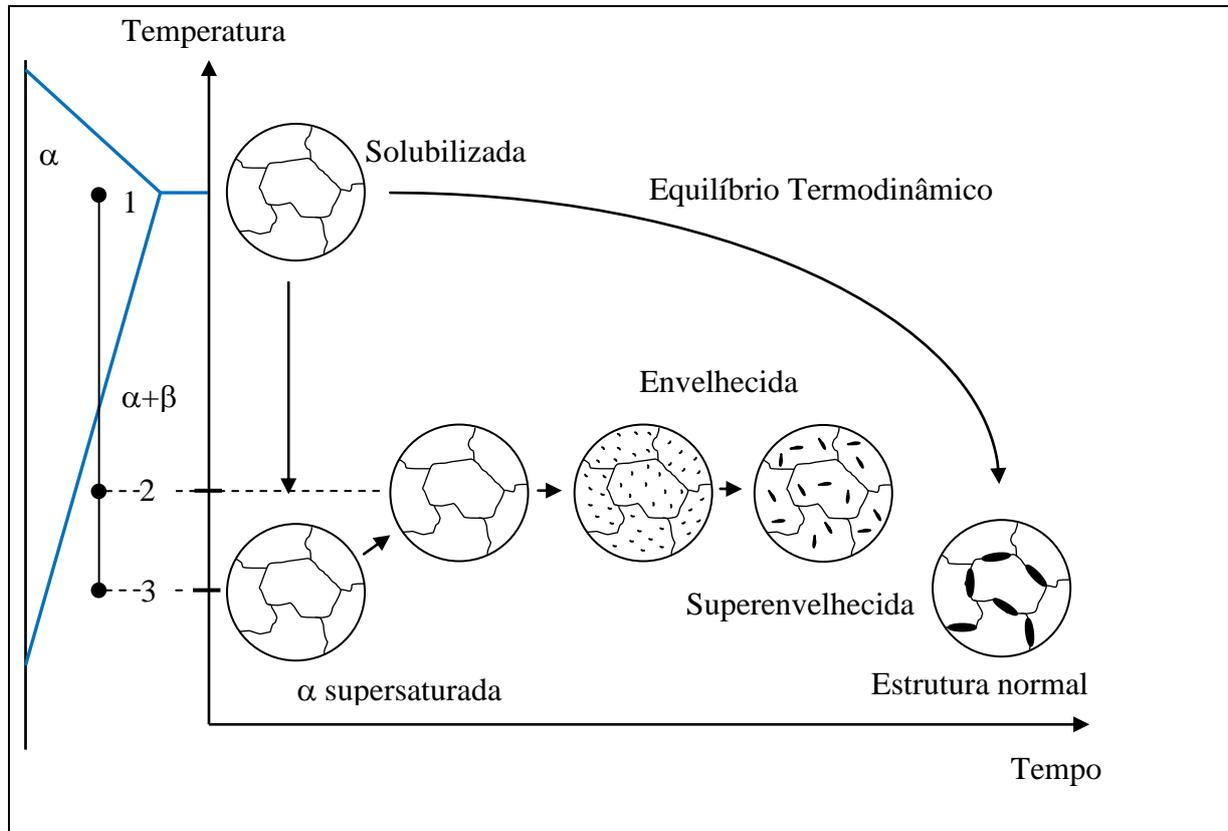


Figura 1 - Tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e precipitação. Adaptada de [24]

A temperatura de solubilização, a temperatura de precipitação e a temperatura mínima de têmpera são representados pelos pontos 1, 3 e 2 da Fig. 1, respectivamente.

A temperatura desejada para a solubilização é aquela que permite alta velocidade de nucleação, baixa velocidade de crescimento e curto alcance dos movimentos de difusão. Isso resulta em partículas finamente distribuídas na matriz primária. Se a temperatura for mantida no ponto 2 por tempo suficiente, ocorrerá a precipitação de partículas finas da fase β espalhadas no interior dos grãos da fase α . Essa etapa de precipitação é chamada de envelhecimento [24].

Durante o processo de envelhecimento, precipitados metaestáveis intermediários coerentes ou semicoerentes com a rede do solvente tendem a formar depois de certo tempo precipitados da fase de equilíbrio, que são, em geral, incoerentes com a rede do solvente.

Precipitados metaestáveis intermediários provocam melhorias mais intensas das propriedades mecânicas.

Assim que forem alcançadas as condições de distribuição e tamanho dos precipitados, o processo deve ser interrompido resfriando-se novamente o material. O crescimento demasiado dos precipitados pode resultar em partículas grosseiras que prejudicam a resistência mecânica. Essa condição geralmente indesejável é chamada de superenvelhecimento.

A mobilidade das discordâncias na estrutura do material caracteriza sua resistência mecânica. O papel dos precipitados produzidos durante o tratamento térmico é reduzir a facilidade de movimentação das discordâncias e, desse modo, aumentar a resistência. Se a segunda fase está finamente distribuída no interior dos grãos na forma de pequenas partículas, provocam tensões internas na rede que constituem obstáculos ao movimento das discordâncias. O material se torna mais duro e possui maior resistência mecânica. Por outro lado, se a segunda fase estiver concentrada em partículas grosseiras localizadas nos contornos de grão da primeira fase, as discordâncias não encontrarão obstáculos no interior desses grãos [24].

2.3.4 - Endurecimento das ligas Al-Mg-Si (6xxx)

A formação de precipitados finamente distribuídos na matriz da fase primária tem como resultado o endurecimento das ligas da série 6xxx. Variações entre a composição química, os tratamentos térmicos e os processamentos provocam grandes diferenças entre os tipos de microestrutura que cada liga apresenta.

O envelhecimento das ligas com Al-Mg-Si é normalmente efetuado por volta de 170°C. A rotina de precipitação dessas ligas é das mais complexas para esse fim. A sequência de precipitação e endurecimento para as ligas Al-Mg-Si é ilustrada na Fig. 2 e resumida como:

Solução sólida super saturada \longrightarrow Aglomerados independentes de Mg e Si \longrightarrow
Zonas GP \longrightarrow Fase rica em Si \longrightarrow β' (Mg₂Si) \longrightarrow β (Mg₂Si) [25]

Como a solubilidade do silício no alumínio é menor do que a do magnésio, inicialmente se formam aglomerados (*clusters*) de átomos de silício homogeneamente

distribuídos pela matriz [26-33]. Os átomos de magnésio difundem-se para esses aglomerados de silício e a eles se ligam formando as zonas de Guinier-Preston (zonas GP). A forma inicial das zonas GP é aproximadamente esférica, mas na medida em que crescem transformam-se em precipitados com forma de agulhas descritos na literatura por β [34].

Na medida em que a temperatura for reduzida, decresce a solubilidade sólida dos compostos intermetálicos Mg_2Si , isso permite o endurecimento por precipitação nas ligas da série 6xxx. A resistência mecânica da liga ainda pode ser incrementada pelo envelhecimento artificial esquematizado na Fig. 2 (T6), pois as partículas intermetálicas Mg_2Si tendem a se distribuir mais uniformemente por toda a estrutura de forma estável. Quando aplicado, o envelhecimento artificial será o último tratamento térmico convencional devido a sua temperatura não ser tão elevada e permitirá apenas o trabalho a frio no material.

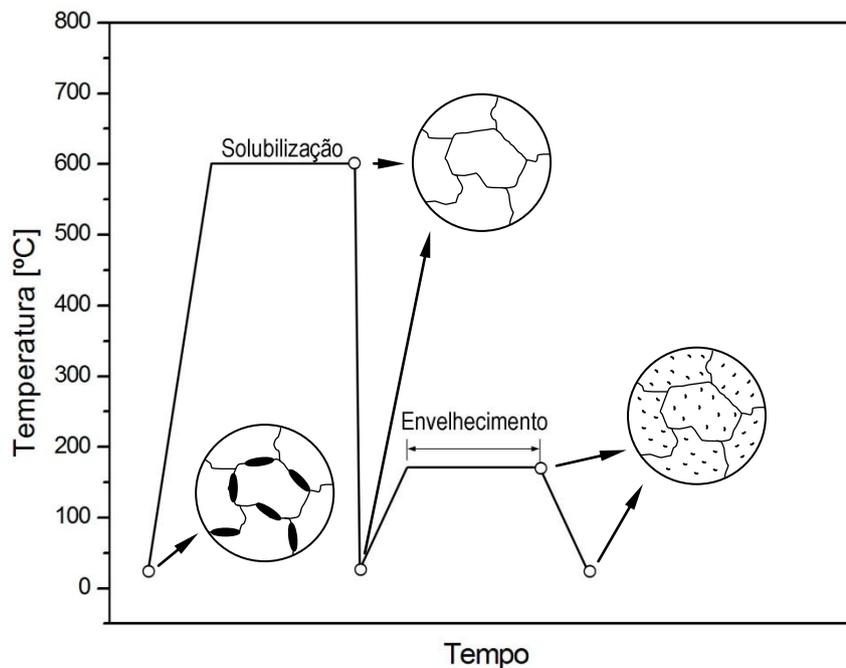


Figura 2 - Solubilização e envelhecimento artificial (T6) para precipitação da fase β na matriz da fase α .

2.4 - TRIBOLOGIA

A Tribologia é uma ciência que possui como objeto de estudo a interação entre superfícies em contato e movimento relativo [35]. A tribologia reúne os estudos relacionados ao atrito, à lubrificação e ao desgaste. Em geral, a identificação de um problema e a proposta de soluções tribológicas necessita de conhecimentos de vários ramos da ciência, entre as quais estão a química de lubrificantes, ciências dos materiais, reologia, mecânica dos fluidos, e outras afins [35].

2.4.1 - Contato

A análise de um sistema tribológico geralmente é complexa, pois vários fenômenos tendem a acontecer simultaneamente. Torna-se necessário separar os fenômenos por suas naturezas para que se possa estimar de cada um a sua contribuição para o sistema. Deve-se classificar as modificações tribológicas em quatro tipos: efeitos mecânicos em micro e macro escala, efeitos químicos e a transferência de material.

2.4.2 - Sistema tribológico ou tribossistema

Um sistema tribológico é definido pela manifestação de atrito, que em sua configuração mais simples ocorre entre duas superfícies em contato que são forçadas ao movimento relativo. Essa interação em geral é complexa e dinâmica, pois depende de vários fatores tais como: a presença de elementos interfaciais, condições ambientais, rugosidade das superfícies, etc. Evidentemente, a própria interação entre as superfícies provoca modificações do próprio tribossistema.

Um sistema tribológico é composto basicamente por quatro elementos, conforme pode ser visto na Fig. 3:

- Corpo sólido;
- Contracorpo;
- Elementos interfaciais;
- Ambiente.

A estrutura de um tribossistema é determinada por seus elementos, suas propriedades e as interações entre eles. Em geral, a estrutura de um tribossistema é afetada pelo tempo sob a

ação do atrito e do desgaste. Isso pode resultar em mudanças do comportamento funcional do sistema, seja para efeitos desejados ou não desejados tais como danos [37].

De acordo com o tipo de desgaste produzido, o contra-corpo pode ser um sólido, um líquido, um gás ou uma mistura dessas fases. Os elementos interfaciais podem ser representados pela presença de lubrificantes e/ou partículas em estado sólido, contaminantes, óxidos, etc.

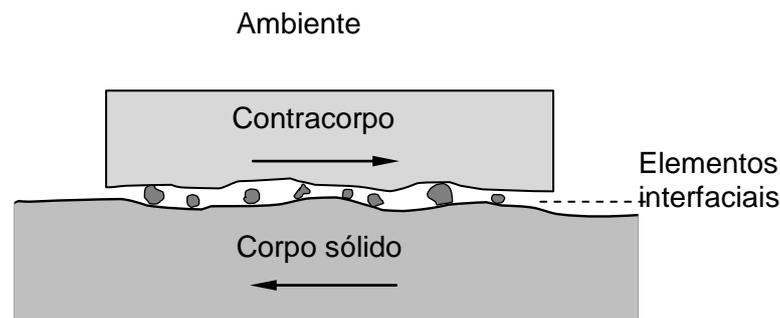


Figura 3 - Representação esquemática de um tribossistema [Adaptado de 37].

O desempenho de alguns sistemas tribológicos pode ser melhorado através do conhecimento dos mecanismos de desgaste aos quais estiverem submetidos. Esse aprimoramento pode passar pela escolha de novos materiais, tratamentos superficiais, revestimentos ou até tratamentos térmicos durante a fase de projeto ou reprojeto.

Quando duas superfícies estão em contato, a força que uma exerce sobre a outra é um dos principais parâmetros que influenciam os mecanismos de atrito de desgaste. Essa força produz um campo de tensões no interior dos materiais que, por sua vez, depende da geometria das superfícies. Alguns trabalhos numéricos foram feitos para avaliar o campo de tensão e deformação no interior de superfícies revestidas [29]. Outra aproximação matemática foi examinada para calcular as tensões na interface entre um revestimento de maior dureza e substratos com menor dureza [30]. Soluções numéricas têm sido muito utilizadas para descrever as distribuições de tensões sobre e abaixo da superfície revestida. Esses modelos demonstram que uma tensão de tração na interface tende a separar o revestimento do substrato. Pela manipulação desses modelos, é possível demonstrar que, ajustando a espessura do filme, esse problema poderia ser evitado.

Outro importante parâmetro utilizado para caracterizar um sistema tribológico é a relação entre a dureza do revestimento e a dureza do substrato. Mesmo revestimentos muito dúcteis, tais como a Ag e o Au, podem reduzir a tensão trativa na superfície de deslizamento,

evitando assim a formação de trincas que poderiam incrementar a severidade do desgaste [31]. Os revestimentos duros também apresentam tipicamente tensões residuais compressivas quando aplicados sobre materiais de dureza muito menor. Com temperaturas de processamento teoricamente menores, a deposição física tende a apresentar menores tensões residuais de superfície. Dependendo da predominância de um dos mecanismos de desgaste envolvidos e das propriedades mecânicas das superfícies, os revestimentos com filmes duros podem reduzir o desgaste, agindo para diminuição do atrito e para prevenção do riscamento.

O riscamento do componente de atrito pode ser influenciado pela espessura do revestimento. Isso se deve ao grau de penetração da superfície rugosa sobre a superfície de atrito. Já revestimentos duros são sujeitos a fraturas quando depositados em materiais dúcteis, isto acontece quando há excessiva deformação do substrato durante o contato [31].

Partículas abrasivas podem ser encontradas no contato entre as duas superfícies com movimento relativo, essas partículas podem ser exógenas, se forem adquiridas do ambiente, ou endógenas, se forem produzidas pelo próprio processo de desgaste. Essas partículas exercem influência considerável para o processo de desgaste e, por conta disso, outros parâmetros devem ser conhecidos e levados em conta e registrados: concentração, dureza, diâmetro, rugosidade, etc.

Em micro escala, os mecanismos tribológicos de microdistribuição de tensões no contato descrevem a geração e propagação de trincas como causas do desprendimento de material. Tanto o processo de nucleação quanto o de propagação de uma trinca são provocadas principalmente por tensões de cisalhamento. Quando material é removido em forma de partículas deixa para trás as marcas de desgaste, características dos mecanismos de desgaste envolvidos.

Como indicam alguns estudos sobre o fator de intensidade de tensão, tensões compressivas produzidas no revestimento oferecem prevenção à propagação de trincas [32].

2.5 - DESGASTE

O desgaste envolve necessariamente a remoção de material na região de contato quando dois ou mais corpos são submetidos a movimentos relativos [36]. Os mecanismos que causam o desgaste podem ser divididos em dois grupos, um deles quando as características mecânicas prevalecem sobre a natureza química e o outro quando ocorre

o inverso. Em geral, também é possível identificar a predominância de um mecanismo, mesmo que dois ou mais ocorram simultaneamente no dano. Essa dominância é determinada pelas características mecânicas, pela estabilidade química dos materiais ao entrarem em contato, pela temperatura local e condições de operação [36].

Basicamente são quatro tipos de desgaste:

- Desgaste abrasivo;
- Desgaste adesivo;
- Desgaste por fadiga de contato;
- Desgaste por *fretting*.

2.5.1 - Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo representa a formação de uma junção adesiva na interface entre dois corpos (Fig. 4).

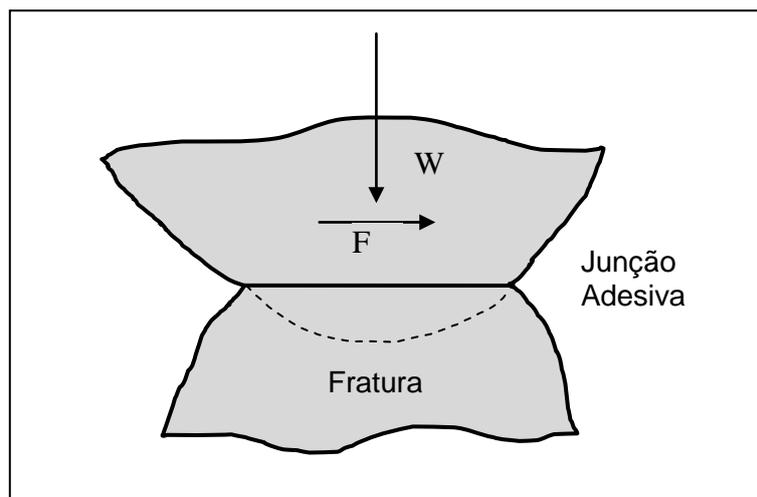


Figura 4 - Junção adesiva e início da remoção de material [38].

A junção adesiva não tende a se formar espontaneamente em qualquer material, para que isso ocorra, a natureza físico-química entre as superfícies deve ser favorável. Além disso, algumas etapas bem definidas para formação de partículas de desgaste adesivo devem acontecer:

- Conformação das irregularidades de ambas as superfícies em contato;
- Remoção de filmes das superfícies;

- Formação da junção adesiva;
- Falha próxima à junção e transferência de material;
- Modificação dos fragmentos transferidos;
- Remoção de fragmentos retirados que passam a agir como partículas de desgaste.

Archard [38] propôs uma equação para expressar o volume de material removido pelo desgaste adesivo (Eq. 1).

$$V_a = k \frac{W}{H} L \quad (1)$$

Onde k é o coeficiente de desgaste, L é a distância de escorregamento e H é a dureza do material mais dúctil entre os dois.

Essa equação não representa contatos lubrificados, sendo própria de contatos secos. Algumas correções são necessárias na equação de Archard para contatos lubrificados.

O mecanismo de falha das junções não é bem definido, uma vez que cada junção adesiva é resultado de contato íntimo entre superfícies inicialmente rugosas. Geralmente, atribui-se o mecanismo de fratura à falha da junção adesiva. É fato que ambos os mecanismos de fratura e adesão são influenciados por possíveis contaminações ao ambiente e defeitos pré-existentes. Deste modo, torna-se pouco provável estabelecer relações diretas entre o desgaste adesivo e as propriedades do material. No entanto, alguns parâmetros podem ser indicados como influentes sobre a ocorrência do desgaste adesivo:

- Estrutura eletrônica;
- Estrutura cristalina;
- Orientação cristalina;
- Tensão coesiva.

2.5.2 - Desgaste Abrasivo

O desgaste por abrasão consiste também na remoção de material de um sólido causado pelo contato e movimento relativo com as protuberâncias de outra superfície ou partículas abrasivas. Para ocorrer o desgaste abrasivo, as partículas devem possuir dureza igual ou

superior ao do próprio material. Apenas diamantes possuem dureza suficiente para desgastar outros diamantes nos processos de corte ou lapidação.

O desgaste abrasivo é a remoção de material de uma superfície colocada em contato dinâmico com outra superfície ou com partículas, sob ação de uma carga normal W , uma carga de deslizamento F com um ângulo de ataque θ (Fig. 5). Tomando como início a situação de repouso relativo, as irregularidades microelevadas da superfície mais dura tendem a penetrar no outro material, causando nele deformações plásticas. Quando for produzida carga tangencial capaz de romper a força de atrito estático, essas microelevações duras removem material da superfície macia combinando microadesão e microcorte [38]. Durante o movimento, uma microelevação individual pode encontrar diversas outras do material mais dúctil, ao ampliar esse raciocínio para todo o número de microelevações que uma superfície rugosa pode apresentar, ocorrem sucessivamente novas penetrações e remoções. O controle do desgaste abrasivo de fato não é simples, havendo diferentes mecanismos de desgaste atuando simultaneamente e na maioria dos casos, cada um com características próprias.

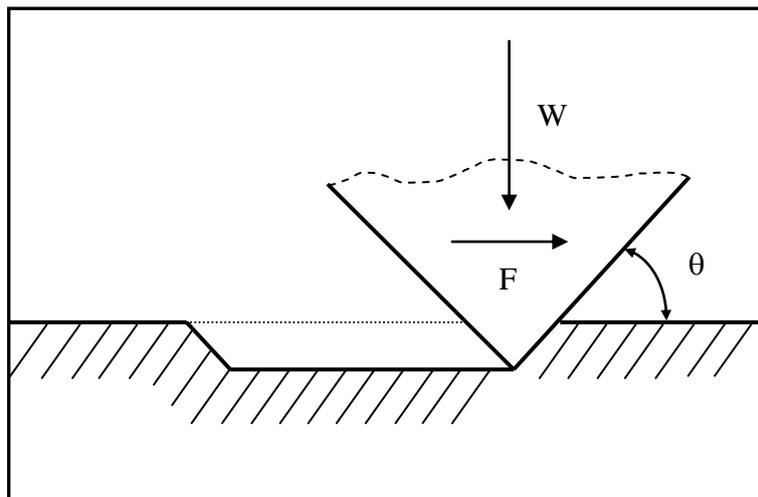


Figura 5 - Desgaste abrasivo [Adaptado de 36]

É possível fazer algumas relações entre as propriedades do material e sua resistência ao desgaste. Geralmente, o tratamento térmico das ligas metálicas tende a favorecer a resistência ao desgaste e para materiais não metálicos duros a resistência ao desgaste é linearmente relacionada com a dureza [38].

A classificação geral dos processos de desgaste abrasivo é feita pelos modos de desgaste em função da mobilidade das partículas, sendo assim denominados como

deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e escoamento. A gravura da Fig. 6 ilustra como o tipo de movimentação das superfícies e/ou partículas abrasivas determinará qual modo de desgaste será predominante. Tensões cíclicas alternadas podem resultar dos movimentos de rolamento, deslizamento ou impacto.

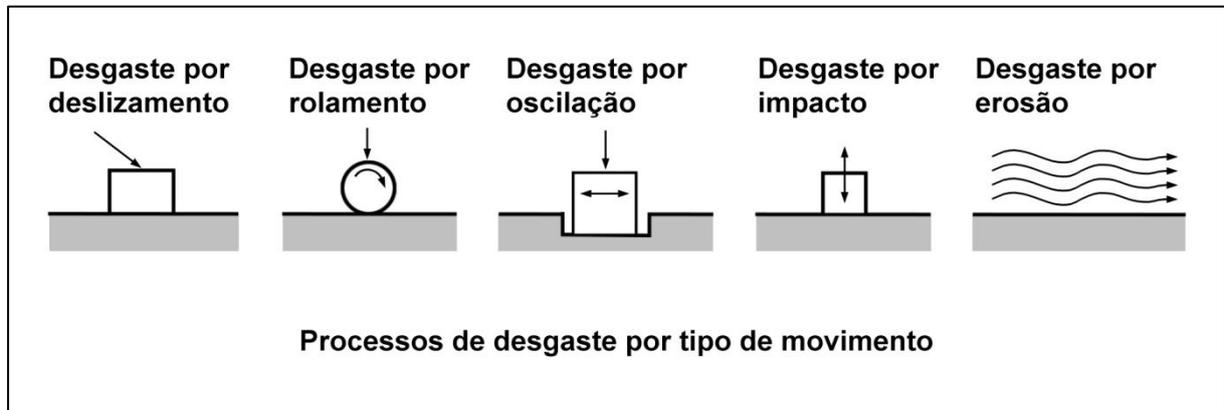


Figura 6 - Classificação dos processos de desgaste em relação à mobilidade das partículas [Adaptado de 37].

2.5.3 - Desgaste entre dois ou três corpos

O processo de desgaste abrasivo geralmente se desenvolve em um sistema de três corpos. Em outras palavras, duas superfícies estão em movimento relativo uma contra a outra e partículas abrasivas constituem um terceiro tipo de corpo como elementos interfaciais. Se as partículas abrasivas possuírem relativa dureza e forem capazes de remover material de uma das superfícies, então esse processo é chamado de desgaste abrasivo entre três corpos (Fig. 7). Se essas partículas são geradas a partir do próprio material retirado das superfícies, então são chamadas de endógenas e quando são provenientes de um material contaminante ou mesmo propositalmente incluídas no contato, então elas são chamadas de exógenas [39]. Desgastes inicialmente entre dois corpos podem evoluir para o desgaste entre três corpos caso partículas contaminantes exógenas penetrem na interface ou partículas endógenas sejam progressivamente arrancadas das superfícies [40]. O alumínio forma partículas endógenas duras de alumina (Al_2O_3) quando o desgaste é produzido na presença de oxigênio. O desgaste pode ser produzido pelo deslizamento das partículas ou pelo rolamento. No deslizamento, o desprendimento de material pode acontecer em um único evento de corte ou pela repetição de riscamentos da superfície (micro fadiga). Já no rolamento de partículas duras, o destacamento

de material pode acontecer com o microlascamento, no caso da superfície ser frágil, ou também por microfadiga caso o material seja dúctil.

O desgaste abrasivo entre três corpos é geralmente menos severo do que aquele produzido entre dois corpos, se forem mantidos equivalentes todos os parâmetros comuns entre os dois casos.

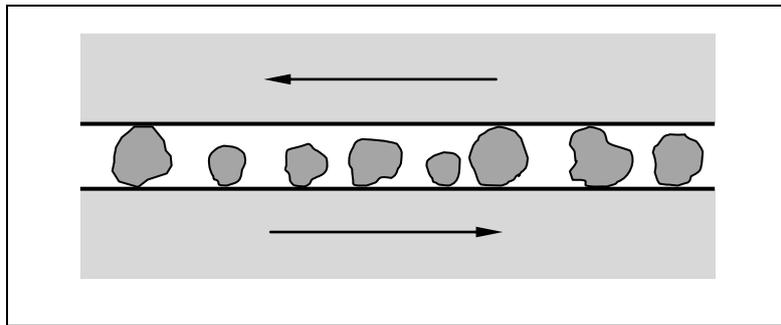


Figura 7 - Desgaste entre três corpos [autor].

A presença do abrasivo não é suficiente para caracterizar o sistema tribológico pelo processo de desgaste entre três corpos, se houver aderência das partículas a uma das superfícies, evitando assim que as mesmas sofram rolamento, então o desgaste será classificado como sendo entre dois corpos, sendo um deles representado pelas partículas abrasivas e o outro a superfície desgastada. A segunda superfície aderida às partículas não desperta interesse sob o ponto de vista do desgaste e seu papel neste caso é apenas transportar o abrasivo, como uma lixa.

2.5.4 - Mecanismos de desgaste abrasivo

Tais como as imagens obtidas por MEV, modernas técnicas de caracterização de materiais possibilitaram melhor esclarecimento sobre a classificação dos mecanismos de desgaste abrasivo, pois além de fornecerem imagens muito definidas, também podem ser usados para detectar elementos presentes em um ponto observado (EDS).

A partícula abrasiva pode estabelecer contato com a superfície de desgaste por deslizamento, rolamento ou colisão.

A remoção de material devido à ação das partículas abrasivas deslizantes pode acontecer por microcorte, microfratura, destacamento de grãos individuais ou por fadiga acelerada ocasionada por repetidas deformações. A Fig. 8 ilustra cada um desses modos.

O modelo clássico de desgaste por deslizamento é representado pelo primeiro mecanismo (a) mostrado na Fig. 8, a ferramenta de corte, uma partícula ou uma elevação dura corta a superfície mais macia. O material é removido e destacado. Se o material que sofre abrasão é frágil, é provável que ocorram fraturas superficiais (b), na medida em que as trincas convergem são então expelidos detritos de desgaste, esse mecanismo é conhecido por microlascamento. Se o material trabalhado possuir ductilidade elevada, a partícula abrasiva não produzirá um corte, mas uma deformação da superfície em forma de sulco (c). Deste modo, as partículas removidas serão resultado de fadiga por deformações cumulativas. Por último está o arrancamento de grão (d), particularmente próprio de cerâmicas, nas quais os contornos de grãos são relativamente fracos, grãos inteiros ou em partes são perdidos como restos de desgaste. Evidentemente, para que o grão possa ser arrancado, mesmo com contornos fracos, seu tamanho deve ser reduzido.

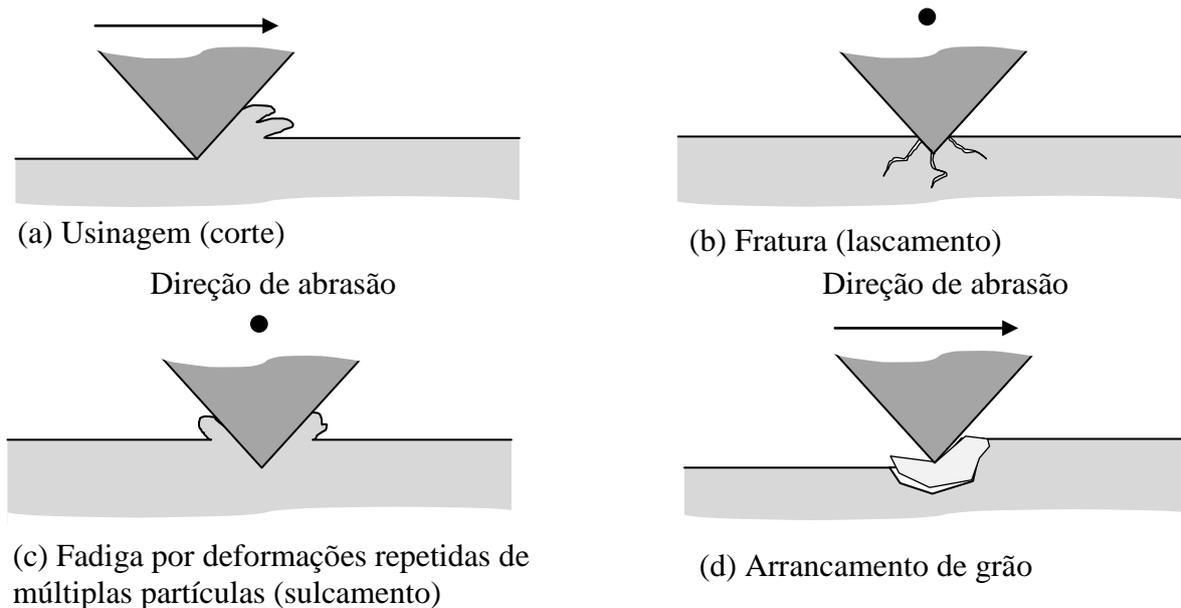


Figura 8 - Modos de desgaste abrasivo [Adaptado de 36].

Um lubrificante pode ser utilizado como dispersante da suspensão das partículas abrasivas, controlando e estabilizando as condições de corte das mesmas.

Para materiais dúcteis, dois mecanismos de desgaste se destacam, como mostra a Fig. 9. Quando ocorre apenas o microcorte, todo o material proveniente do risco é removido da superfície à frente da partícula abrasiva. Já no microsulcamento, todo o material é deslocado para as bordas do sulco. Neste caso, o destacamento de material da superfície de

desgaste ocorre pelas sucessivas deformações das bordas dos riscos que rompem por completo em microfadiga.

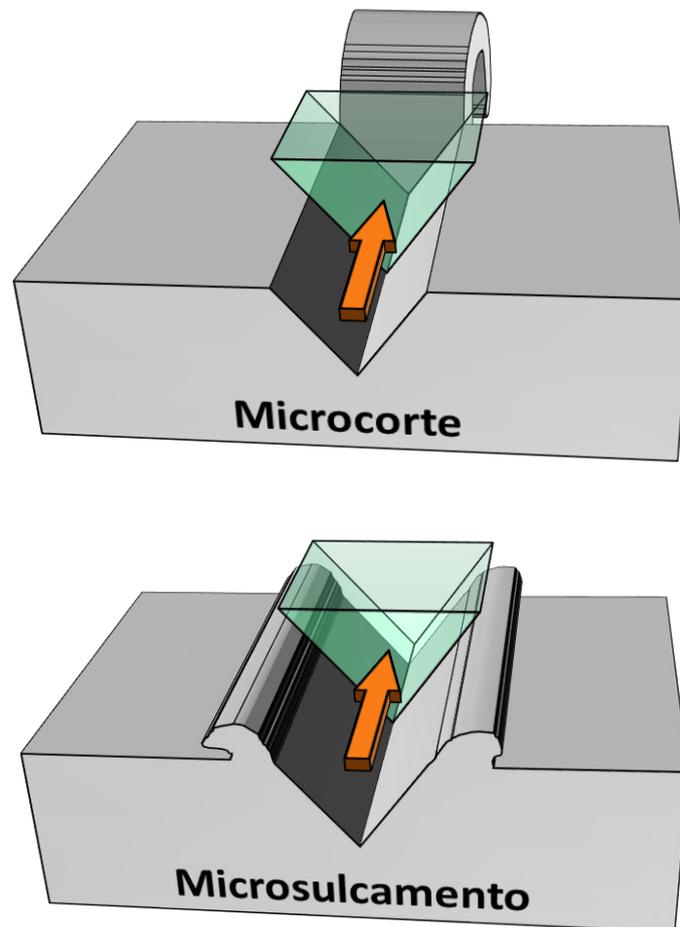


Figura 9. Mecanismos de desgaste abrasivo de materiais dúcteis por deslizamento de partículas.
[Adaptado de 41].

Se as partículas abrasivas rolaem sobre a superfície de desgaste dúctil, então poderá ser observado outro mecanismo de desgaste abrasivo caracterizado por micro penetrações deixadas pelas extremidades angulosas das partículas.

2.5.5 - Partículas abrasivas

Dureza das partículas

A taxa de desgaste é profundamente influenciada pela dureza relativa das partículas abrasivas, ou melhor, pela relação entre a dureza do abrasivo H_a e a dureza da superfície H_s . Em geral, partículas de material mais duro produzem valores mais elevados de taxas de desgaste. Sob a perspectiva dos mecanismos de contato entre uma partícula abrasiva dura e uma superfície, existem duas possibilidades: (a) a partícula possui dureza maior do que a superfície e a força de contato entre ambos é suficiente para ultrapassar o limite de escoamento do material, caso a partícula não frature e, (b) se a partícula deformar ou fraturar é provável que sejam muito minimizadas as deformações da superfície.

Se a relação entre os valores de dureza $H_a/H_s \geq 1,2$, partículas de qualquer formato podem provocar o riscamento. Em especial para a abrasão, valores maiores dessa relação tornam o desgaste mais severo enquanto valores abaixo de 1,2 são considerados de abrasão moderada [42].

Com essas observações, hoje é possível quantificar as relações de dureza da escala Mohs mostradas na Tab. 3. Essa escala estabelecia uma sequência qualitativa dos materiais e minérios supondo que o material mais duro era aquele capaz de riscar todos aqueles de menor dureza. Na hierarquia de dureza dessa escala, ao diamante corresponde à maior dureza, com atribuição de valor 10.

Tabela 3 - Escala Mohs de dureza dos minerais [43]

Escala Mohs	Mineral	Dureza HV equivalente
1	Talco	2 - 3
2	Gipsita	36 - 76
3	Calcita	109 - 172
4	Fluorita	190 - 250
5	Apatita	336 - 350
6	Feldspato	714 - 795
7	Quartzo	1103 - 1260
8	Topázio	1110 - 1648
9	Safira	2060 - 2720
10	Diamante	10000

Forma e tamanho das partículas

Forma e tamanho das partículas abrasivas são fatores que certamente influenciam as taxas de desgaste. Não sendo possível dizer que todas as partículas abrasivas possuem o mesmo diâmetro médio, devido aos processos que as geram, é comum designá-las por uma faixa entre os diâmetros mínimo e máximo. Processos de fabricação e seleção mais cuidadosos resultam em partículas de tamanho mais regular. Nessa faixa, também é esperado que se informe uma subfaixa predominante com 80 a 90% da população de partículas abrasivas. Dessa forma, a distribuição de partículas abrasivas por tamanho é melhor descrita. Partículas abrasivas situadas entre 5 e 500 μ m de diâmetro estão associadas pela maioria dos processos de desgaste abrasivo e erosivo. No processo de desgaste abrasivo, as partículas são mantidas em contato com a superfície desgastada, já no processo de desgaste erosivo, as partículas são lançadas e se chocam contra a mesma. Nesse segundo caso, a velocidade, o ângulo de ataque da colisão e outros fatores passam a contribuir nas taxas de desgaste. Para ambos os casos, com diâmetros abaixo de 100 μ m, a taxa de desgaste tende a decrescer acompanhando diâmetros de partículas menores.

Considerando dois abrasivos contendo partículas de mesmo material, com distribuições de tamanho semelhantes, mas que, no entanto, apresentam formatos reconhecidamente distintos, o abrasivo de partículas mais angulosas e irregulares produzirá maiores taxas de desgaste em comparação com partículas mais regulares e arredondadas.

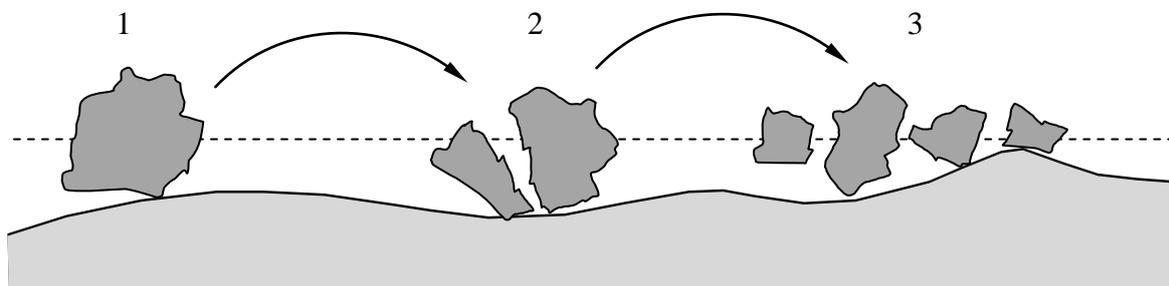
Abrasividade das partículas

A capacidade de abrasão de uma partícula depende do material contra o qual ela irá interagir, ou seja, uma partícula pode ser abrasiva para um material e não ser para outro mais duro. Por isso, é sempre necessário descrever da maneira mais completa o sistema tribológico. Em geral, quando a dureza do material é inferior a 80% da dureza das partículas, a abrasão é considerada rápida. No entanto, mesmo que a tensão de escoamento do material supere a das partículas abrasivas, até certo limite, ainda é possível observar o desgaste, porém bem menos intenso. Mesmo no caso onde abrasivo e superfície possuem mesma dureza, ainda pode haver desgaste abrasivo lento, se assim não fosse, seria impossível lapidar e dar forma aos diamantes, por exemplo. Alguns materiais possuem fases com diferentes níveis individuais de dureza, nesses casos, as fases menos duras podem sofrer desgaste abrasivo mesmo que a macrodureza do material supere a do abrasivo em até 40%.

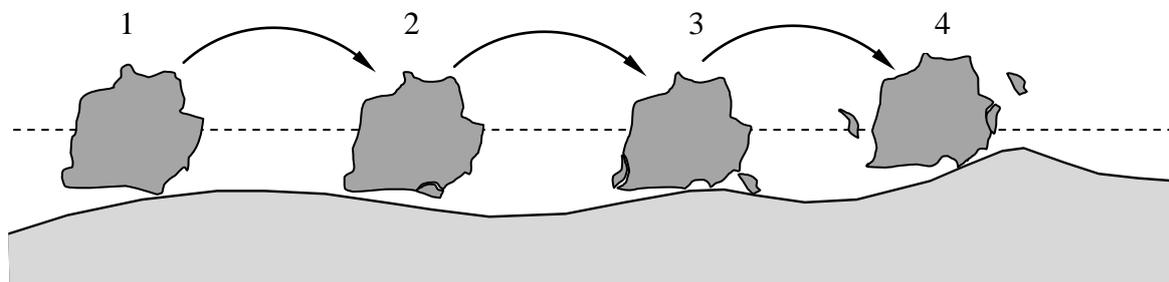
São os principais causadores de danos prejudiciais por desgaste abrasivo em metais o quartzo, com dureza de 1100HV, e outros minerais com elevada dureza em torno de 800HV.

Um sistema tribológico evolui na medida em que as partículas abrasivas podem também sofrer modificações durante o processo de desgaste, isso de acordo com suas propriedades elásticas.

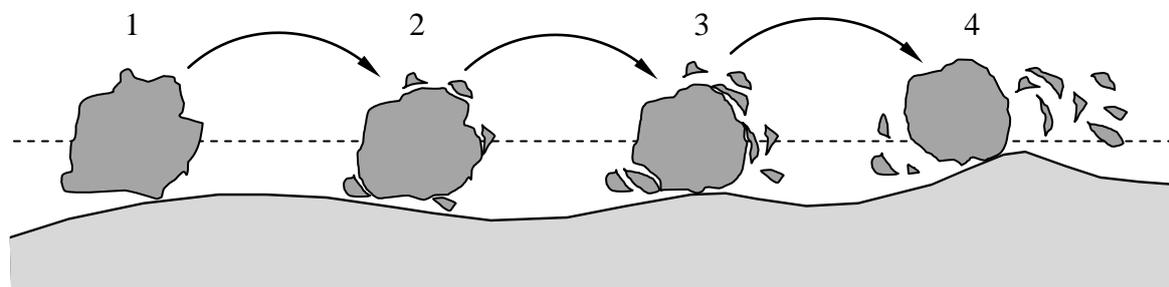
Como mostra a Fig. 10, em um extremo está o caso no qual as partículas abrasivas são demasiadamente frágeis e ao se fraturarem formam partículas menores, isso tende a reduzir o desgaste.



Partícula abrasiva muito frágil



Partícula abrasiva com dureza moderada



Partícula abrasiva com tenacidade alta

Figura 10 - Eficiência do abrasivo em função da dureza e da tenacidade. [Adaptado de 36]

No outro extremo está o caso no qual as partículas abrasivas possuam alta tenacidade, podem não se partir em menores, não produzindo, desse modo, novas faces cortantes. Partículas mais dúcteis tendem a evoluir para o formato esférico que é menos severo para a abrasão do que formatos angulados.

A maior abrasividade então pode ser localizada em um caso intermediário entre esses extremos. Com valores de dureza moderados, as partículas abrasivas ainda podem fraturar, porém em pequenas porções de volume, novas faces cortantes são produzidas e o tamanho das partículas não é gravemente afetado. Deste modo, o abrasivo mantém sua eficiência por mais tempo.

A abrasividade também é controlada pelo tamanho e geometria das partículas. A distribuição de diâmetros das partículas de um abrasivo é normalmente definida tanto pela mínima esfera que pode penetrar um sítio, que retém as partículas, tanto pela máxima esfera que penetra outro sítio maior que as deixa passar. Essa descrição se aplica aos peneiramentos sucessivos de um abrasivo, que são realizados com a finalidade de separá-lo em faixas de diâmetros de partículas.

O parâmetro mais frequentemente associado à resistência ao desgaste é a dureza do material, ou seja, taxas de desgaste menos intensas são esperadas em materiais mais duros em comparação com aquelas obtidas de materiais mais dúcteis. Contudo, é preciso analisar o sistema tribológico por completo. Materiais mais dúcteis podem apresentar mecanismos de desgaste abrasivo diferentes e a interação pode modificar dinamicamente tanto a superfície quanto o abrasivo a ponto de não mais ser a dureza o principal fator para aprimorar a resistência ao desgaste.

2.2 - DESGASTE MICROABRASIVO EM MATERIAIS DÚCTEIS

Alumínio e suas ligas dificilmente são utilizados para aplicações mecânicas em ambientes agressivos quanto à abrasão, uma vez que a resistência ao desgaste desses materiais é reconhecidamente inferior [44,45]. Por essa razão, existe um número ainda limitado de material publicado para o desgaste do alumínio e suas ligas. São consideradas vantagens do alumínio em relação aos outros metais: o seu baixo custo de produção e manufatura, sua boa resistência à corrosão[46] e sua baixa densidade [47]. Contudo, para algumas aplicações, os componentes de alumínio são expostos a mecanismos de danos tais como fadiga sob *fretting*

ou também desgaste por *fretting*. Esses mecanismos danificam o componente devido à perda irreversível de material ou seguindo por uma prematura iniciação de trincas a qual pode reduzir drasticamente a resistência do componente [48].

Um exemplo onde componentes de alumínio são expostos a um ambiente desgastante é o de cabos de transmissão usados na transmissão de energia elétrica. Os cabos são normalmente construídos de fios de alumínio ou ligas de alumínio enrolados juntos. O dano normalmente ocorre nos pontos onde o deslocamento do cabo devido às vibrações eólicas é restrito, mais exatamente nas montagens entre os cabos e grampos de suspensão que por sua vez estão fixos às torres. Devido a esse movimento oscilatório do condutor, um movimento relativo diminuto também ocorrerá na interface entre o cabo e o grampo gerando assim o desgaste por *fretting* e a fadiga por *fretting* [49]. O desgaste por *fretting* nos cabos condutores remove material em forma de partículas endógenas na faixa do contato que apresenta suficiente amplitude de movimento relativo entre as superfícies. A partir do momento em que são arrancadas de uma das superfícies e permanecem na região de contato, essas partículas passam a funcionar como abrasivo. Devido à esta ação microabrasiva, a geometria original do contato se modifica, mais nítida e definida se torna a transição entre a região de contato pleno e a de escorregamento entre as superfícies. Essa transição age como concentradora das tensões cíclicas e demonstra ser capaz de gerar e propagar trincas de fadiga.

O dano dos cabos de transmissão conduz a altos custos de manutenção e em alguns casos até mesmo extensas interrupções no fornecimento de energia caso um cabo venha a falhar completamente. O aperfeiçoamento da resistência ao desgaste das ligas de alumínio pode resultar em vidas operacionais mais longas para essas linhas e reduzir os custos em reparos. Nesse sentido, esse trabalho investigou a aplicação de dois diferentes tratamentos com intuito de aumentar a resistência ao desgaste do alumínio. A deposição de filmes resistentes à abrasão é uma técnica reconhecidamente eficaz para materiais mais duros tais como aços-ferramenta. Contudo, recentemente a deposição de revestimentos resistentes à abrasão sobre materiais dúcteis como o próprio alumínio e polímeros também tem tido sucesso [44,45,49]. Neste trabalho, o efeito de uma camada depositada de nitreto de cromo (CrN) sobre a liga AA 6101-T4 foi analisado, assim como a aplicação do tratamento criogênico profundo.

2.3 - TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO

O tratamento criogênico profundo (*Ultra Low Temperature Process, ULTP*) consiste especificamente em submeter o material que se deseja modificar de maneira lenta e controlada a uma temperatura muito baixa, algo em torno de -190°C . Para esse fim, geralmente é utilizado nitrogênio líquido ou sua forma recém evaporada. A velocidade de resfriamento e aquecimento deve ser mantida em níveis inversamente proporcionais à secção transversal do material. Isso é feito para evitar intensos gradientes de temperaturas percorrendo a profundidade do material. Uma rampa de resfriamento constante de 12 horas ($\approx -17,5\text{K/h}$) é suficiente para atender praticamente qualquer objeto com pequeno porte que se deseje tratar com esses cuidados, inclusive as amostras utilizadas neste trabalho.

Existem outras denominações para tratamentos que utilizam temperaturas intensamente reduzidas, contudo é preciso fazer distinção entre eles. O processo que utiliza o gelo seco a -70°C também é chamado de tratamento criogênico ou CT (*cryogenic treatment*), em outros textos também é frequente ser associado ao termo de sub-zero. Para distinguir o tratamento por frio que utiliza como refrigerante o nitrogênio líquido a -196°C , o termo tratamento criogênico profundo ou DCT (*deep cryogenic treatment*) é utilizado. Deste modo, o processo ULTP pode ser entendido com um caso particular dos processos do tipo DCT, pois não há contato do material a ser tratado com nitrogênio líquido, mas com o gás evaporado. Não havendo neste trabalho outras referências aos tratamentos do tipo sub-zero, sempre que o termo tratamento criogênico for usado, ou outras denominações correlacionadas, devem os mesmos ser entendidos como relacionados ao tratamento criogênico profundo do tipo ULTP, por simplicidade de linguagem.

O processo ULTP já é substancialmente utilizado como alternativa para aprimorar a resistência ao desgaste de aços-ferramenta. Seu alcance não se restringe apenas à superfície, mas também ao interior do material [8]. Os efeitos do tratamento criogênico nos aços são relativamente bem compreendidos e consensuais [6,7,8]. Dessa forma, torna-se necessário mencioná-los neste trabalho como primeiro passo para investigar seus efeitos sobre o alumínio, caso haja algum paralelo que possa ser traçado entre as teorias. Para o aço, o tratamento criogênico conduz à precipitação de carbonetos finos ultra duros na microestrutura [5,50,51] aos quais é creditado o principal fator de aprimoramento na resistência ao desgaste. Existem evidências que o processo ULTP pode melhorar propriedades mecânicas de outras

ligas metálicas além do aço, tais como ligas de alumínio [50] e ligas de Mg-Al [52,53]. Nesse sentido, o efeito do tratamento ULTP na resistência ao desgaste da liga AA 6101-T4 foi investigada neste trabalho.

2.4 - REVESTIMENTO DE FILMES FINOS

Existe grande interesse no aprimoramento de materiais quanto ao revestimento da superfície com filmes finos. Esse tipo de modificação representa uma outra opção geralmente escolhida para proteger um material contra o desgaste abrasivo [54] e modificar suas propriedades de atrito.

Se o revestimento for depositado a partir de uma fase em estado de vapor e houver reação química entre o material do substrato e o revestimento, esse processo é chamado de CVD (*Chemical Vapor Deposition*), se o processo não envolver uma reação química, então o revestimento é considerado como sendo por deposição física do vapor ou PVD (*Physical Vapor Deposition*).

O processo PVD foi investigado recentemente para materiais dúcteis [49] e em especial para o alumínio [14,44,45]. A utilização desse tipo de modificação do material deve ser feita de maneira planejada, pois a natureza do substrato e do filme podem ter características elásticas e térmicas diferentes [35].

No processo PVD, os filmes são formados pela condensação e solidificação de átomos ou moléculas de vapor sobre o substrato. Inicialmente, pequenos aglomerados são formados sobre a superfície do substrato, são aleatoriamente espalhados e denominados núcleos. Caso haja transferência de elétrons entre o substrato e a partícula depositada, a sua fixação é chamada de adsorção química, caso não ocorra tal transferência de elétrons, essa fixação é chamada de adsorção física. Cada um destes tipos de adsorção é caracterizado por uma faixa de energia de ligação. A adsorção química é caracterizada por uma energia de ligação de 8 a 10 eV. A adsorção física está associada caracterizada por uma energia de ligação por volta de 0,25 eV [55].

Os átomos adsorvidos se movimentam sobre a superfície do substrato formando núcleos ao interagirem com outros átomos, dá-se o nome para esse processo de nucleação. Na medida em que mais átomos aderem aos núcleos, vai se reduzindo o espaço entre os eles até que os mesmos se encontrem, isto é chamado de coalescência entre os núcleos. Esse processo

evolui até que restem entre o material depositado apenas canais e mais tarde buracos. Em uma primeira leitura, a escolha do termo buraco parece estar equivocada, esses espaços vazios não foram denominados furos por não serem resultados de perfurações e serão preenchidos na medida em que a deposição prossiga. Com o subsequente preenchimento dos buracos restantes, o filme se torna contínuo e sua espessura é então determinada pela duração do processo de deposição [55] (Fig. 11).

Os filmes depositados são constituídos geralmente por grãos monocristalinos. O tamanho desses grãos pode ser afetado pelas condições em que a deposição for realizada e se o material vier a sofrer algum tratamento térmico posterior.

Quanto maior for a temperatura de tratamento, maiores serão os grãos em tamanho, isso afeta também a rugosidade da superfície do filme depositado. Em geral, filmes menos rugosos são obtidos com maiores temperaturas de deposição [55].

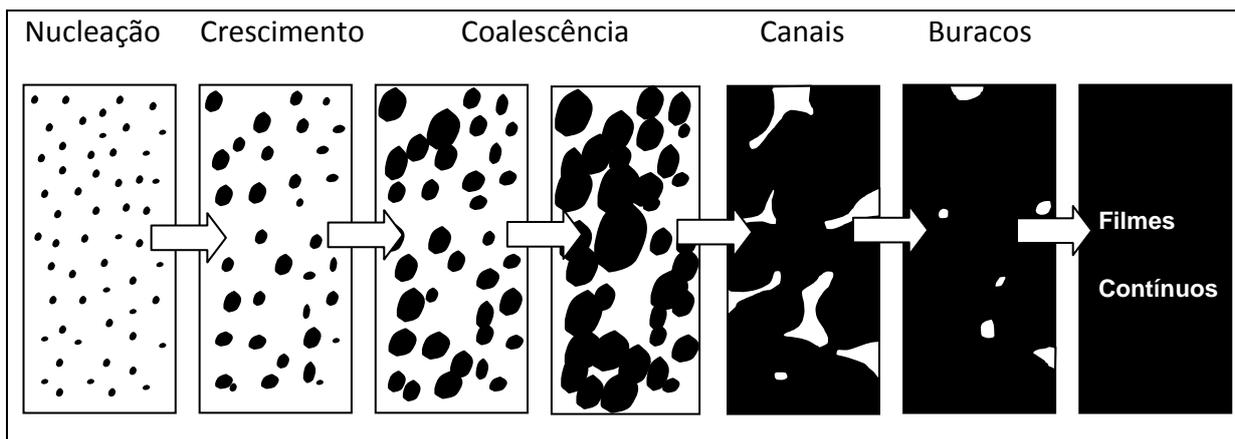


Figura 11 - Etapas de crescimento de filmes finos em PVD ou CVD. [Adaptado de 55]

A natureza da microestrutura do filme determina o comportamento tribológico e reflete a técnica de deposição utilizada, assim como os parâmetros do processo. Grãos colunares são geralmente formados durante o crescimento de filmes durante o processo de deposição, isso implica na incorporação eventual de defeitos. Em 1970, foram propostos alguns modelos para a formação de filmes finos. Para o modelo de Thornton [23], foi proposta uma relação entre a temperatura do substrato durante a deposição (T), a temperatura de fusão do material do revestimento (T_m), a pressão do gás no interior do reator (P_{Ar}) e a estrutura do filme. Na Fig. 12, quatro regiões podem ser diferenciadas em função da relação T/T_m e da pressão P_{Ar} .

Grãos colunares finos formam a zona 1, caracterizando-se por grande quantidade de poros nos contornos de grão. Em seguida a zona 2 é formada por grão colunares grandes e fortemente direcionados. A zona T, ou zona de transição, possui uma estrutura de arranjo denso com grãos em forma de fibras não havendo poros em seus contornos. As melhores propriedades tribológicas são obtidas na zona T, pois os grãos formados nessa região são mais densos e menos rugosos. Os grãos da zona 3 refletem uma estrutura recristalizada.

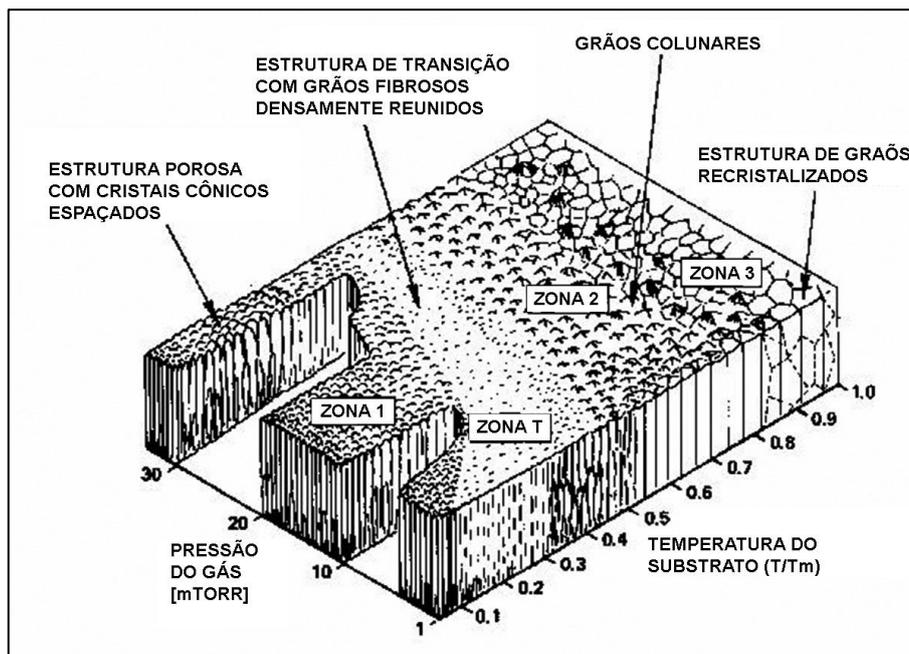


Figura 12. Modelo de filmes finos de Thornton [23].

É importante utilizar temperaturas de deposição relativamente baixas no substrato para preservar suas propriedades metalúrgicas. A obtenção de camadas de revestimento que ainda conservem superiores propriedades do filme pode ser realizada em baixas temperaturas de deposição, para atingir esse objetivo na deposição física assistida por feixe de íons, reduzir-se-á a pressão do gás e aumentar-se-á a tensão de aceleração dos íons. A relação entre T/T_m também pode ser significativamente reduzida nos processos de deposição a vácuo. É de interesse de diversos setores da indústria tais como a de metal-mecânica, médica, odontológica, alimentar, entre outros, promover aprimoramentos nas propriedades superficiais de materiais.

2.4.1 - Técnicas de deposição por PVD

Revestimentos obtidos pelo processo de PVD tais como filmes de TiN, CrN, ZrN, entre outros, já vem sendo largamente utilizados para melhorar as propriedades de desgaste ou para proteção contra a corrosão. Tais aplicações visam reduções nos custos de produção e aumento de produtividade [56].

As técnicas envolvidas para obtenção do vapor e o uso de gases reativos (N_2 , CH_4 , O_2) distinguem os vários processos designados, de forma geral, como PVD.

Nos processos PVD, a extração do material que formará o filme de uma fonte é provocada por processos físicos, como o aquecimento (evaporação) ou por impacto de íons (*sputtering*). O vapor em forma atômica, molecular ou iônica ao entrar em contato com o substrato condensa na forma de um filme. Caso haja necessidade de preservar as propriedades do substrato, são mais indicados os processos PVD para substratos mais sensíveis ao calor em comparação com os processos de deposição química (CVD). Para esse segundo tipo, a temperatura de deposição do substrato pode necessariamente ter que atingir $500^\circ C$ ou mais e dependendo dos elementos envolvidos, esse limite de temperatura pode provocar os processos de recristalização e solubilização [57,58].

Os sistemas de evaporação variam conforme os métodos aplicados de aquecimento, entre os quais se destacam: aquecimento resistivo (efeito Joule em um suporte ou filamento), aquecimento indutivo (da própria fonte) e por feixes energéticos (feixe de elétrons).

Aquecimento resistivo

Um suporte condutor é aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule). Posicionada sobre esse suporte, a fonte recebe calor até a fusão. A evaporação por aquecimento resistivo possui intrinsecamente algumas restrições:

- Materiais com alto ponto de fusão/evaporação não podem ser evaporados;
- O filme pode ser contaminado por material evaporado do filamento resistivo;
- A espessura do filme não pode ser controlada com precisão;
- A composição do filme pode ser afetada.

Aquecimento indutivo

O material da fonte é posicionado em um cadinho geralmente constituído de nitreto de boro. Em volta do cadinho há uma bobina resfriada que recebe uma corrente elétrica alternada na frequência das ondas de rádio. O aquecimento é feito por indução de campo magnético alternado cuja variação cria correntes elétricas no interior do material fonte (lei de Lenz) e então o aquecimento também acontece, enfim, por efeito Joule. Embora o cadinho não seja diretamente aquecido e as ondas eletromagnéticas nas frequências de rádio não sejam ionizantes, ainda há possibilidade de contaminação do filme depositado devido ao material fonte estar em contato direto com o cadinho, aquecendo-o [59].

Deposição assistida por feixe de íons

Os processos de deposição foram muito desenvolvidos no aprimoramento de materiais ao longo das últimas décadas. O desenvolvimento dos processos de deposição física da fase vapor (PVD) os levaram a substituir os processos de deposição química (CVD) em muitas aplicações. Isso se deve ao fato de os processos de PVD serem realizados em temperaturas menores do substrato. Porém, temperaturas menores de deposição tendem a reduzir a adesão do filme ao substrato que sob carregamentos pode delaminar. Para corrigir a adesão do filme ao substrato, novas técnicas de bombardeamento iônico foram desenvolvidas em diversos processos de revestimento por PVD [60].

O método de deposição assistida por feixe de íons (*ion beam-assisted deposition-IBAD*) consiste em combinar simultaneamente a deposição a vácuo de material evaporado por feixe de elétrons com o bombardeamento por feixe de íons.

Um feixe de elétrons é utilizado para evaporar o material alvo (elemento fonte). Os átomos então se depositam sobre o substrato. Simultaneamente, moléculas de algum gás propício são ionizadas para serem introduzidas na câmara. Essas moléculas ionizadas são aceleradas com alta energia (100-2000eV) e colidem com a superfície do material que está recebendo a deposição. Pela transferência de energia cinética dos íons para os átomos depositados ocorrem aumentos pontuais de temperatura. Os átomos do filme são impelidos a penetrar no substrato e formar uma nova fase intermediária contendo elementos do substrato, dos íons incidentes e os átomos depositados [61]. Nos primeiros instantes do processo, o bombardeamento iônico provoca alta concentração de defeitos pontuais no substrato, no

entanto, esses defeitos são benéficos e atuam como núcleos de crescimento do filme, o que resulta em uma alta tensão de compressão intrínseca. O aumento da aderência do filme depositado pelo processo IBAD resulta tanto disso quanto da criação da fase intermediária mista, em comparação com outros processos de deposição física da fase vapor [62].

O bombardeamento de íons possui parâmetros de controle mais independentes se comparado a outras técnicas clássicas baseadas em plasma [63]. Isso permite maior controle sobre a orientação cristalográfica, morfologia, topografia e densidade dos filmes.

A deposição assistida por feixe de íons promove:

- Boa aderência, devido, principalmente, à fase intermediária entre o substrato e o filme;
- Pouca influência em substratos termicamente sensíveis;
- Maior controle sobre as características físicas e químicas (Densidade, tensão residual, morfologia, estequiometria e dureza) e características cristalográficas (nucleação, densidade de nucleação, estrutura cristalina) de filmes finos devido à maior independência dos parâmetros de deposição [64-67].

2.5 - NITRETO DE CROMO - CrN

O nitreto de cromo vem sendo estudado há algumas décadas como uma alternativa para revestimentos industriais. Sua elevada dureza e baixo coeficiente de atrito promovem uma boa resistência ao desgaste [68]. Desse modo, esse tipo de revestimento, que pode ser realizado por deposição física de vapor, possui propriedades que o tornam muito atrativo para aprimoramentos das propriedades tribológicas de componentes tais como em ferramentas de corte, moldes e outros componentes mecânicos afetados pelo desgaste [35].

O nitreto de cromo ou CrN tem aspecto prateado e parcialmente fosco dependendo da rugosidade do filme depositado. Trata-se de um composto intersticial, sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC) com os átomos de nitrogênio ocupando os espaços octaédricos da rede cristalina do cromo.

A espessura do filme de CrN tem relação direta com a resistência ao desgaste e com o tempo de vida dos componentes revestidos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - A LIGA DE ALUMÍNIO AA 6104-T4

A liga de alumínio 6101-T4 utilizada neste trabalho foi recebida em forma de uma barra laminada com secção de $12,6 \times 76,3$ mm. A composição química da liga foi determinada em laboratório pela empresa TORK para confirmar sua especificação, como registrado na Tab. 4. Os valores encontrados concordam com as tolerâncias descritas na literatura para a liga AA 6101-T4, como pode ser visto na Tab. 5. Esse material é utilizado na fabricação de peças para linhas de transmissão elétrica. Guardadas as devidas diferenças em composição, trabalho a frio, e tratamentos térmicos, existe a possibilidade de que essa liga pode se comportar de maneira semelhante com relação ao desgaste abrasivo em comparação com outras, tais como a liga AA 6201, que é utilizada na fabricação de cabos para linhas de transmissão.

Tabela 4 - Análise química da liga AA 6101-T4. Elementos em massa%.

Cu	Si	Mn	Cr	Fe	Zn	Mg	Ti	Al
< 0,01	0,50	< 0,01	< 0,01	0,18	< 0,01	0,49	0,01	> 98,78

Tabela 5 - Tolerâncias da liga 6101 [19].

Cu	Si	Mn	Cr	Fe	Zn	Mg	Ti	Al
< 0,1	0,3-0,7	< 0,03	< 0,03	< 0,5	< 0,10	0,35- 0,8	...	Balanço

3.2 - ENSAIOS DE DESGASTE MICROABRASIVO

O ensaio de desgaste microabrasivo consiste em fazer deslizar uma esfera rígida sobre um mesmo ponto do espécime, mantendo o contato entre os mesmos abastecido com uma suspensão de abrasivo. A ação do abrasivo é remover material na medida em que é atritado contra a amostra. A forma da depressão formada pelo desgaste se aproxima bastante de uma calota esférica ou cratera semiesférica com raio equivalente ao da esfera de desgaste. Existem dois tipos de configurações de equipamentos em relação ao grau de liberdade da esfera e controle dos parâmetros. Assim sendo, o equipamento deve ser identificado com sendo de esfera fixa ou livre, embora para esse segundo tipo a esfera se encontre em equilíbrio dinâmico de forças e momentos durante o ensaio. O equipamento utilizado neste estudo foi o

de esfera livre (*Calowear, CSM Instruments*) e o mesmo se encontra disponível no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (Fig. 13).



Figura 13 - Equipamento de desgaste microabrasivo de esfera livre.

Ambos os equipamentos utilizam um pequeno motor de baixa rotação para girar a esfera de desgaste. No equipamento de esfera fixa, a mesma fica presa ao eixo e o alinhamento entre ambos é absolutamente necessário. No equipamento de esfera livre, a esfera é apoiada tanto sobre o eixo motor quanto sobre a amostra. Como esse apoio se dá por três pontos de contato, logo que o motor é ligado e atinge velocidade de rotação constante, a esfera passa da condição de equilíbrio estático para equilíbrio dinâmico.

Outra diferença muito significativa entre esses equipamentos deve ser mencionada: enquanto que no ensaio de esfera fixa a carga de contato é controlada com a utilização de contrapesos, no ensaio de esfera livre a carga de contato é definida pela massa da esfera e pela configuração geométrica do dispositivo. O ensaio de esfera fixa permite melhor controle da carga e maior liberdade de escolha do tamanho da esfera. Desse modo, no ensaio de esfera livre, cargas de contato maiores estão necessariamente vinculados ao uso de esferas maiores. O esquema da Fig. 14 ilustra os princípios de funcionamento do ensaio de esfera livre utilizado neste trabalho.

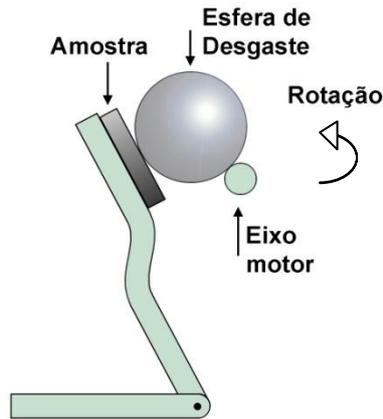


Figura 14 - Esquema de funcionamento de uma máquina de desgaste microabrasivo de esfera livre.

A Fig. 15 exibe com detalhes como é calculada a distância de deslizamento S em função dos raios do eixo r e da esfera R , da largura do recuo-guia do eixo e do número de rotações N do mesmo. A esfera utilizada possui raio de $R = 10\text{mm}$ ou diâmetro de 20mm , essa esfera é composta de aço AISI 52100. O eixo possui um recuo ou rebaixo guia que promove dois pontos de contato com a esfera, essa região do eixo é identificada também como uma redução do diâmetro. O terceiro ponto de contato é aquele em que a esfera se apoia na amostra. Com três pontos de apoio, a posição da esfera é mantida em um equilíbrio estável, seja estática ou dinamicamente. O eixo motor tem raio de $r = 6,37\text{mm}$ e o recuo guia tem largura de 6mm .

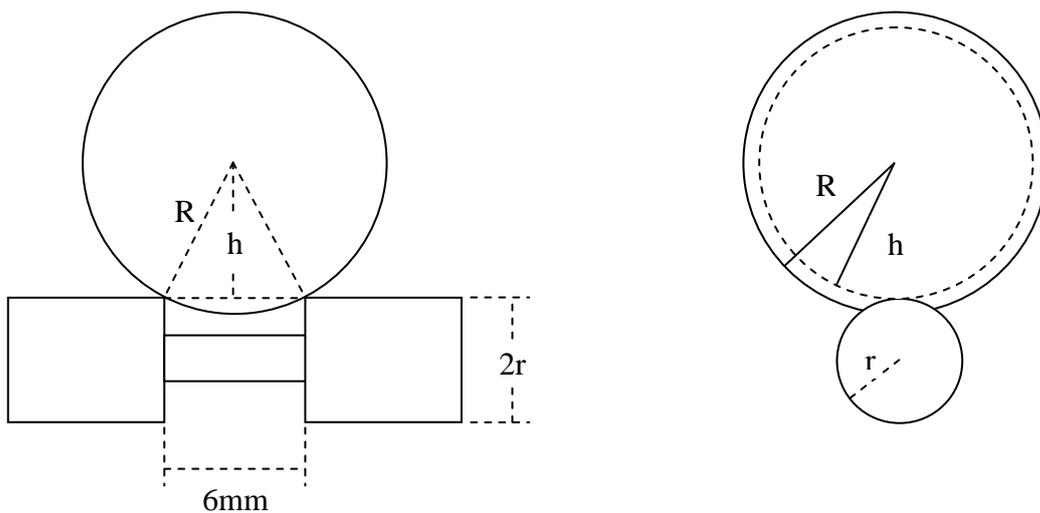


Figura 15 - Diagrama do contato entre a esfera de desgaste e o eixo motor em um equipamento de esfera livre.

O raio de transferência h entre a esfera e o eixo, por Pitágoras na Eq. 2:

$$h = \sqrt{R^2 - 3^2} \quad (2)$$

A relação de transferência será de $\frac{R}{h}$ e faz com que uma rotação do eixo não produza apenas seu perímetro para a distância de deslizamento S , mas um valor ligeiramente superior. Sendo N o número de revoluções do eixo, S fica assim expresso em milímetros na Eq. 3:

$$S = N \cdot 2\pi \cdot r \frac{R}{h}$$

$$\Rightarrow S = N \cdot 2\pi \cdot r \frac{R}{\sqrt{R^2 - 3^2}} \quad (3)$$

3.2.1 - Cálculo da carga de contato estático

É possível estimar a carga estática de contato antes que o deslizamento seja iniciado no ensaio de desgaste, para isso, é necessário registrar os ângulos formados entre a esfera e o eixo θ_2 , e entre a esfera e a amostra θ_1 , ambos em relação à vertical (Fig. 16). Esses ângulos não são facilmente obtidos do equipamento, já que ele não possui escalas instaladas originalmente para isso.

Devido ao equilíbrio estático, a Eq. 4 considera que as componentes horizontais das reações normais são equivalentes em intensidade.

$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2 \quad (4)$$

De maneira semelhante, a Eq. 5 considera nula a resultante das componentes verticais.

$$W = N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2 \quad (5)$$

Pela equivalência de N_2 entre Eq. 4 e Eq. 5, tem-se a forma simplificada para a carga de contato estática entre a esfera de desgaste e a amostra.

$$N_1 = W \left(\frac{\sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \right) \quad (6)$$

Mesmo que θ_2 não seja mensurado diretamente no equipamento, é possível alterar a carga de contato N_1 empiricamente por tentativa e erro com auxílio do esquema da Fig. 16 e

da Eq. 6. Para isso, basta fixar uma inclinação θ_1 , que será tomada para todas as amostras e depois aproximar o dispositivo do eixo até que a leitura da força de contato na célula de carga satisfaça os valores pré-escolhidos para o ensaio. Isso deve ser feito com o equipamento funcionando em mesmas condições de ensaio, inclusive com fornecimento do abrasivo, pois as forças de atrito interferem sensivelmente no valor real da carga de contato.

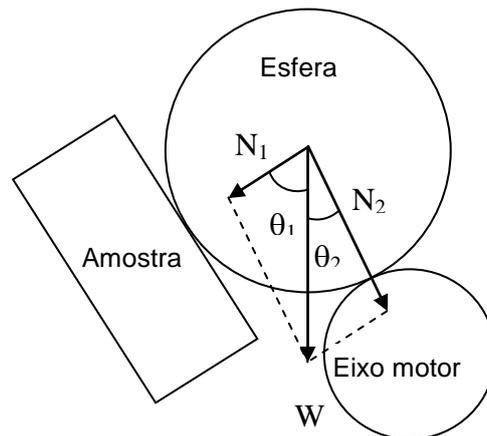


Figura 16 - Esquema para cálculo da carga estática de contato entre a esfera e a amostra.

Do ponto de vista da física básica e de forma mais rigorosa, na Fig. 16 as reações normais estão representadas em sentido contrário, pois as mesmas representam as reações às componentes do peso W nas direções ortogonais aos planos de contato. Essa troca não traz prejuízo aos resultados e possui na realidade apelo didático. As reações normais N_1 e N_2 são equivalentes em intensidade às respectivas componentes do peso W_1 e W_2 . Torna-se mais natural usar símbolos diferentes.

Observando o posicionamento do eixo, quanto mais a esfera for posicionada sobre o mesmo, menor será o ângulo θ_2 , também menor será a carga distribuída sobre a amostra. Essa distribuição de cargas se mostrou muito desejável, primeiro por não permitir que a esfera escape do recuo guia e segundo por não provocar o desvio da trilha de lama abrasiva. Para que a esfera não escorregue em relação ao eixo, a força de atrito estático máxima entre ambos deve sempre superar a força de atrito dinâmico entre a esfera e a amostra na presença da lama abrasiva. Essa é outra boa razão para posicionar a esfera próxima ao topo do eixo reduzindo assim o ângulo θ_2 .

3.2.2 - Amostras

Para realizar os ensaios de microabrasão foram utilizadas amostras da barra laminada da liga AA 6101-T4. Essa barra foi cortada em pequenos blocos com dimensões aproximadas de 25×20×13mm. Essa geometria é a mais adequada para a fixação das amostras no dispositivo de microdesgaste para materiais retirados de chapas. As faces maiores (25×20mm) são aquelas que receberam toda a preparação necessária e nas quais os ensaios foram realizados. A configuração de superfície quadrada ou retangular permite a realização de um número maior de múltiplas séries de ensaios em uma mesma amostra do que uma amostra de superfície circular de diâmetro equivalente. Na configuração escolhida, é mais fácil manter a amostra fixa em seu suporte e mover apenas o motor para produzir uma série de calotas, desse modo, a região de contato entre a esfera e a amostra pode ser deslocada mensuravelmente.

A Fig. 17 contém uma foto de uma amostra como recebida, de uma amostra tratada criogenicamente e outra revestida com CrN, respectivamente CP 13, CP 10 e CP 03, da esquerda para a direita. A amostra tratada criogenicamente não apresenta mudança de aspecto em relação ao material original.

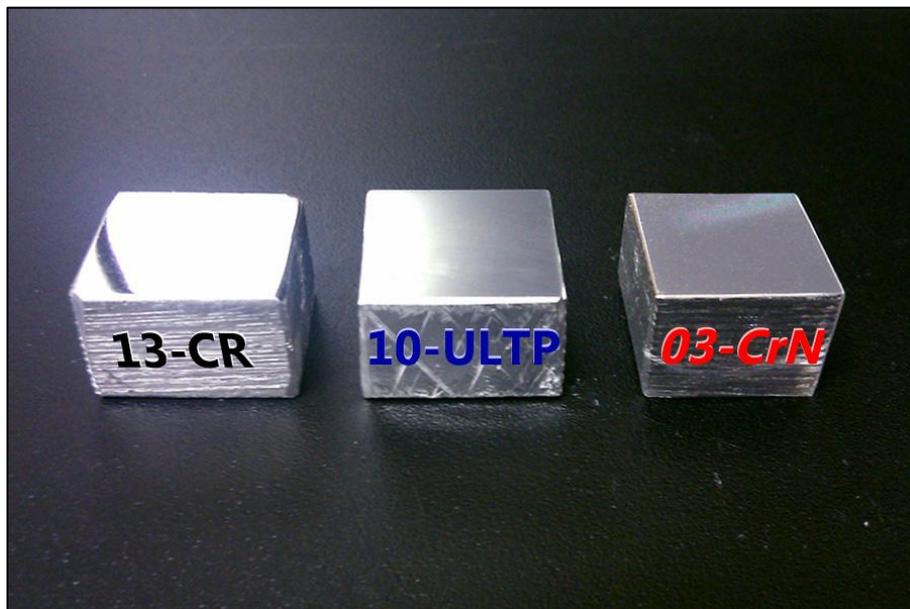


Figura 17 - Foto do espécime 13 do tipo CR, do espécime 10 ULTP e do espécime 03 CrN, todos já preparados para o ensaio de microdesgaste abrasivo.

As amostras revestidas com CrN exibiram uma superfície ligeiramente mais escura e menos brilhante do que antes de terem sido revestidas.

Para produzir as mesmas condições superficiais das amostras, a superfície de cada uma foi preparada com lixa P600 (tamanho de partícula de $25\ \mu\text{m}$). A preparação das superfícies das amostras foi realizada antes que os processos em estudo fossem aplicados. Para investigar o efeito dos diferentes tratamentos, uma série de três espécimes foi considerada. O serviço de revestimento com nitrato de cromo (CrN) foi realizado pela empresa Platit do Brasil. De acordo com essa empresa, tanto a temperatura de deposição quanto outros detalhes do processo são segredos industriais, não sendo possível identificar se a evaporação foi realizada por filamento aquecido, por aquecimento indutivo ou mesmo por feixe de elétrons. Também não foi divulgado se a deposição foi assistida por feixe de íons.

O tratamento criogênico foi realizado pela empresa Kryos Engenharia Criogênica. Esse processo se inicia com os espécimes em temperatura ambiente e decresce até a temperatura alvo de -190°C durante período de 12h. Depois que essa temperatura é atingida, ela é mantida durante mais 12h. Depois desse tempo de encharque, a temperatura é elevada novamente até a temperatura ambiente também em 12h. Antes que o nitrogênio líquido entre na câmara, ele é evaporado para permitir um resfriamento controlado e prevenir severos gradientes de temperatura entre a superfície e o interior das amostras [5]. A Tab. 6 registra o controle das amostras por número do espécime e outra numeração para controle dos ensaios realizados em cada um deles.

Tabela 6 - Controle de amostras de micro desgaste abrasivo.

Tratamento aplicado	Números de controle das amostras e ensaios
CR	13-012, 15-011 e 16-002
ULTP	10-013, 11-007 e 12-008
CrN	03-001, 06-010 e 06-014
ULTP + CrN	07-003, 07-015 e 09-006
CrN + ULTP	20-024, 20-025 e 21-021

3.2.3 - Parâmetros dos ensaios microabrasivos

Para examinar a resistência ao desgaste de diferentes espécimes, foram realizados ensaios microabrasivos. O equipamento de ensaios microabrasivos utiliza um sistema de esfera livre (*Calowear, CSM Instruments*). Devido ao fato de o alumínio ser considerado um material dúctil ou maleável, as condições do ensaio necessitaram ser apropriadamente

ajustadas [44,45,69]. Para produzir calotas de desgaste com o perfil negativo das esferas rolantes, os seguintes parâmetros de ensaios foram determinados:

- (i) A força de contato;
- (ii) o abrasivo;
- (iii) a velocidade.

O carregamento dinâmico aplicado durante o ensaio foi de 50mN (0,05N). Esse carregamento se mostrou suficiente para produzir o perfil de calota aceitável e também produzir o regime de desgaste mais próximo da configuração a três corpos, visível na superfície desgastada, também característica do mecanismo de desgaste por microrrolamento e microidentações [69]. A redução da força foi alcançada posicionando a esfera de desgaste pouco deslocada em relação ao topo do eixo do motor, como ilustrado na Fig. 16. Essa posição reduz a força de contato que é apenas produzida pelo peso da esfera. Todos os ensaios foram realizados com lama abrasiva de alumina (Al_2O_3), com tamanho principal de partícula de 1 μ m. A concentração do abrasivo em água destilada foi de 10% em volume [70] como resultado da proporção em massa de 44,5g de abrasivo para 100g de água. A lama abrasiva era fornecida na razão de pelo menos dez gotas por minuto. Para todos os ensaios, foi utilizada uma esfera de aço de raio de 10mm aproximadamente. A velocidade de deslizamento foi ajustada para aproximadamente 0,1m/s.

Pela foto da Fig. 18, produzida por MEV de elétrons retroespalhados, com ampliação de 120 vezes, tem-se a primeira impressão de que o desgaste foi produzido apenas por microsulcamento e microcorte, com o intuito de esclarecer essa questão foram utilizadas outras ampliações dentre as quais foi escolhida a de 2000 vezes, mostrada na Fig. 19, essa última ilustra melhor a natureza das ranhuras produzidas. A imagem mais aproximada mostra que os sulcos também exibem quase unanimemente marcas de indentações de partículas roladas, uma vez que apresentam certa periodicidade. No entanto, essa observação não exclui o microsulcamento ou o microcorte nos mecanismos de desgaste observados, já que para que essas trilhas fossem produzidas, provavelmente, houve em princípio deslizamento de partículas abrasivas. Mesmo que aproximações menores induzam a concluir que ocorreu apenas deslizamento, ampliações maiores revelam que essas trilhas facilitam o rolamento de partículas ao aumentar a região de contato entre as mesmas e a superfície desgastada.

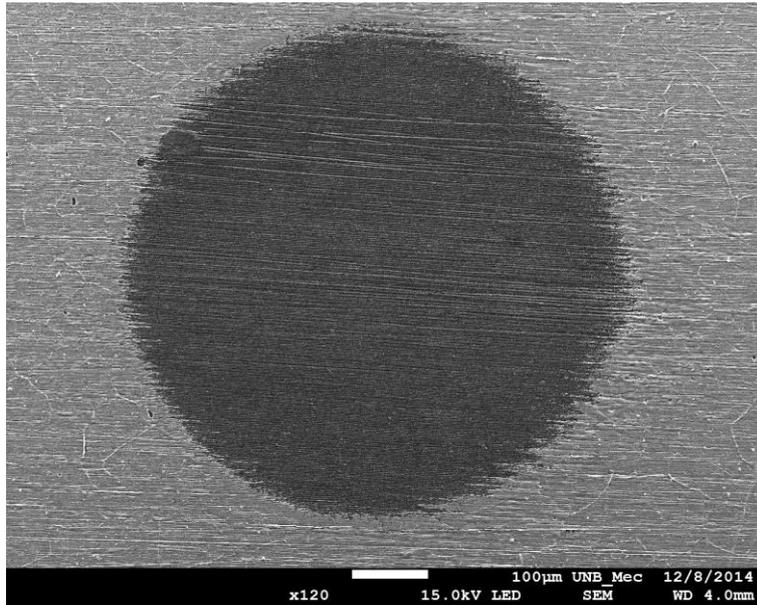


Figura 18 - Foto do espécime 21 do ensaio 021 mostrando os mecanismos de desgaste encontrados nos ensaios.

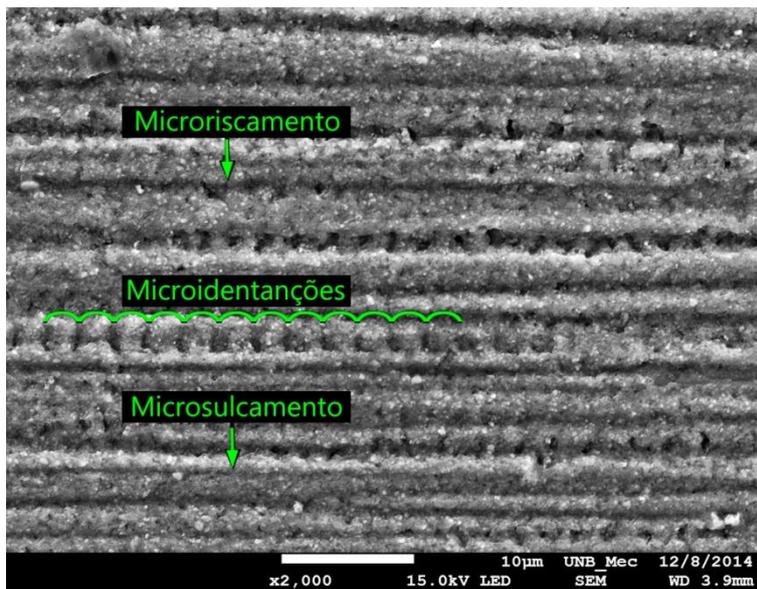


Figura 19 - Foto do espécime 21 do ensaio 021 no interior da calota B mostrando os mecanismos de desgaste.

Em cada espécime, uma série de 6 calotas foi produzida com diferentes distâncias de deslizamento (Fig.20). Depois que as distâncias de deslizamentos eram alcançadas, os ensaios eram interrompidos e os diâmetros das calotas eram medidos. A interrupção dos ensaios ocorria nas distâncias crescentes de 21, 32, 48, 64, 80 e 107m, aproximadamente.

O diâmetro da calota gerada pelo deslizamento da esfera era medido subsequentemente depois que todas as calotas fossem produzidas.

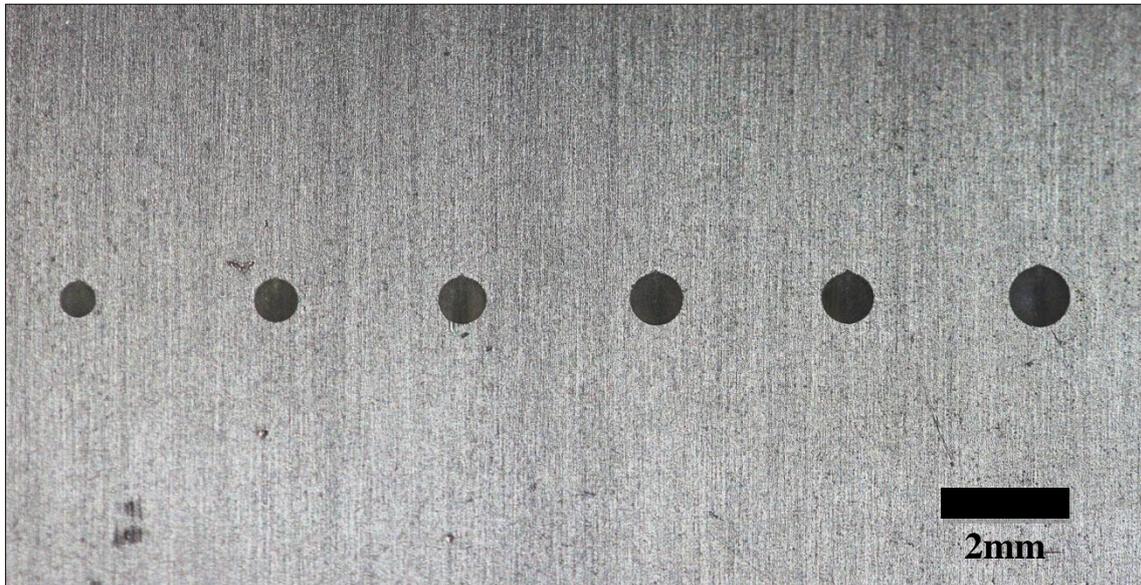


Figura 20 - Foto do espécime 006 que ilustra uma seqüência de calotas produzidas em um ensaio de desgaste abrasivo de micro-escala.

O diâmetro externo principal b , que foi usado na análise, foi determinado pela média entre duas medições perpendiculares entre si para cada calota de desgaste, sendo uma paralela ($b_{//}$) e outra transversal (b_{\perp}) à direção de deslizamento (Fig. 21). Essa imagem também ilustra o fenômeno de esmaecimento da imagem das bordas da calota em amostras não revestidas, vistas como manchas tangenciais claras. Tornou-se necessário mostrar que esse esmaecimento não corresponde à perda efetiva de material ou elevação das bordas, como poderia ter ocorrido caso a carga de contato fosse excessiva. Essas possibilidades foram afastadas pela imagem do perfil obtido através do rugosímetro e as regiões claras não foram consideradas para a realização das medições.

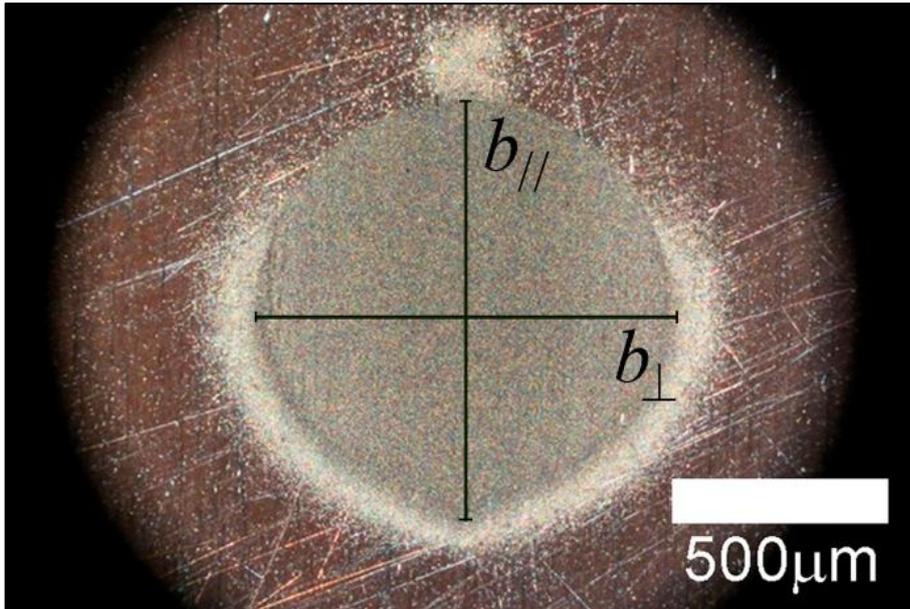


Figura 21 - Exemplo de medição do diâmetro da calota em um espécime não revestido. O desgaste característico de três corpos foi encontrado.

Todos os ensaios foram conduzidos seguindo a mesma rotina experimental. O cálculo da taxa de desgaste é baseado na lei de Archard (Eq. 7), que implica que o volume removido V depende da distância de deslizamento S e da força de contato N . A taxa de desgaste principal k de todos os espécimes foi calculada usando essa lei [74]. Na Eq. 7, o volume é resumido no segundo termo, onde b é o diâmetro da calota e R é o diâmetro da esfera.

$$\kappa = \frac{1}{SN} \frac{\pi b^4}{64R} \quad (7)$$

Com intuito de enriquecer a análise, os espécimes revestidos foram submetidos a uma segunda análise como proposta por Gee et al [70]. De acordo com a Eq. 8 de Rutherford e Hutchings [75], as taxas de desgaste do substrato e do revestimento, κ_s e κ_c , respectivamente, podem ser calculadas separadamente usando o volume retirado do substrato V_s e o volume retirado do revestimento V_c .

$$SN = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} \quad (8)$$

3.2.4 - Métodos de análise de ensaios perfurantes

Três métodos foram selecionados para calcular as taxas de desgaste κ_s e κ_c . Esses métodos (métodos que perfuram o revestimento) não medem diretamente os valores de κ_c e κ_s , mas os determinam numericamente. Para calcular κ_s e κ_c diretamente, métodos não perfurantes podem ser utilizados. Contudo, como a espessura da camada depositada de CrN é muito pequena, esses métodos não puderam ser considerados neste trabalho. Além disso, entre os diversos métodos semelhantes, foram selecionados aqueles que consideram uma medida pré-determinada da espessura do filme.

3.2.4.1 - Método Allsopp

O primeiro método utilizado é chamado de método Allsopp ou método Vc-AT (Eq. 9).

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{\kappa_c} \quad (9)$$

Com esse método, as taxas de desgaste podem ser calculadas com a inclinação e a intercepção da regressão linear dos dados traçados no gráfico de SN/V_c contra V_s/V_c . Os volumes V_s e V_c podem ser obtidos a partir do valor predeterminado da espessura do revestimento t e da medida do diâmetro externo b da calota (Eq. 10 e 11).

$$V_c \approx \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4Rt) \quad (10)$$

$$V_s \approx \frac{\pi b^4}{64R} - \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4Rt) \quad (11)$$

3.2.4.2 - Método de dupla intercepção

O método de dupla intercepção (DI) (Eq. 12) é outro rearranjo da Eq.8 e oferece outra opção para calcular diferentes taxas de desgaste [70].

$$\frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{SN} + \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{SN} = 1 \quad (12)$$

O método DI calcula as taxas de desgaste pelas intercepções entre a regressão linear de V_c/SN versus V_s/SN e os eixos de ordenadas e abscissas.

3.2.4.3 - Método Polinomial AT

A terceira opção é o método polinomial AT (Poly-AT) (Eq. 13). Nesse caso, as taxas de desgaste podem ser calculadas com a calota interna e a espessura do revestimento t .

$$SN = \frac{\pi}{64R\kappa_s} a^4 + \frac{\pi t}{4\kappa_c} a^2 + \frac{\pi R t^2}{\kappa_c} \quad (13)$$

Uma vez que o diâmetro da calota interna a não pôde ser medido, como mostrado na Fig. 22, foi calculado usando os valores pré-determinados de t e o diâmetro da calota externa b .

$$t \approx \frac{1}{8R} (b^2 - a^2) \quad (14)$$

Torna-se importante registrar também que a definição de resistência ao desgaste abrasivo é geralmente considerada como o inverso da taxa de desgaste abrasivo (κ^{-1}). Dessa forma, quanto menor a taxa de desgaste, maior será a resistência ao desgaste.

3.2.5 - Determinação da espessura do revestimento

Normalmente, a espessura do filme é obtida pelos diâmetros interno e externo que aparecem em uma calota cujo revestimento já tenha sido ultrapassado. Inclusive, essa é uma das principais funções do equipamento de microdesgaste abrasivo, pois pode ser usado inclusive para medir espessura de tintas. Para que isto seja possível, é necessário que exista contraste de cor ou tonalidade que permita essa distinção.

Para as amostras revestidas, é imprescindível a determinação da espessura do filme nos ensaios que ultrapassam o filme depositado para avaliar sua contribuição na resistência ao desgaste. Para as amostras de alumínio AA 6101-T4 revestidas com nitrato de cromo, CrN, não havia contraste suficiente nas imagens do microscópio ótico entre a superfície do filme e sua região desgastada que permitissem determinar tais espessuras (Fig. 22). Uma vez que isso foi constatado, foram realizadas novas tentativas de preparação e observação. O primeiro passo foi observar as próprias calotas de desgaste, utilizando o microscópio eletrônico de varredura, contudo, mesmo esse não foi capaz de produzir contraste suficiente para determinar com desejada precisão medidas da espessura. Novamente, não havia contraste suficientemente claro entre as texturas do filme depositado e da sua região desgastada.

A medição da espessura do filme apenas pôde ser realizada usando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a uma técnica especial de preparação das amostras que foi desenvolvida durante esta pesquisa. Essa técnica de preparação foi chamada de preparação de meia calota de canto ou apenas MCC.

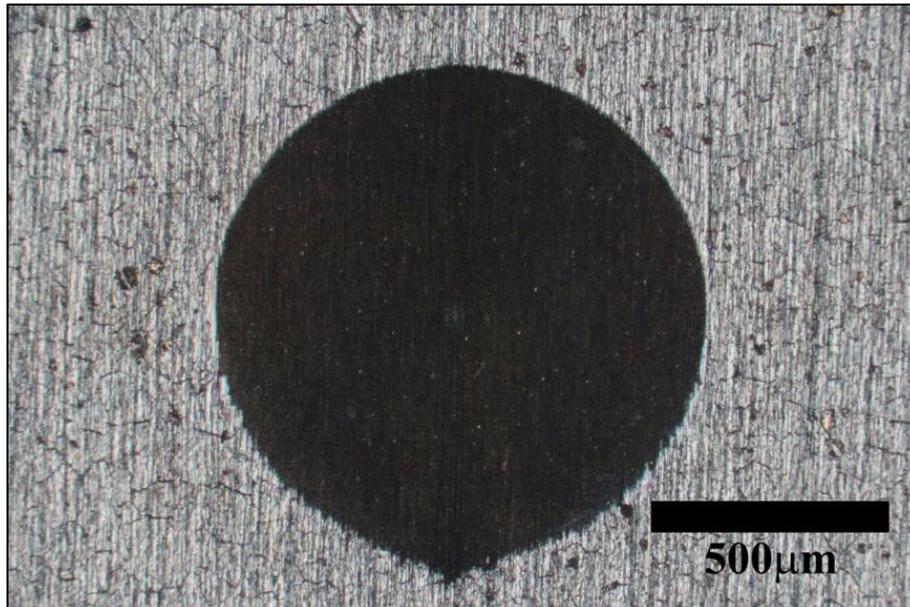


Figura 22 - Cratera de desgaste produzida na amostra 06 revestida com CrN.

3.2.5.1 - Meia Calota de Canto para Medição da Espessura do Revestimento

Através dessa técnica, uma calota geometricamente incompleta e análoga àquela produzida normalmente nos ensaios de desgaste é gerada na borda da amostra, contudo, lateralmente à mesma. A Fig. 23(a) ilustra o posicionamento da esfera em relação à amostra, de modo estático e sem a presença do abrasivo. Com a preparação MCC, a espessura do filme pode ser observada e medida precisamente sem que haja necessidade de polimento, que, por sua vez, sempre causa o arredondamento nas bordas. Na verdade, o abaulamento da aresta provocado pelo ato de polir atuou como obstáculo nas primeiras tentativas com essa técnica. Mostrou-se mais eficiente produzir a MCC nas arestas nas quais o acabamento foi preservado de maneira mais grosseira, ou seja, apesar de mais ásperas, as lixas de menor número (até nº 320) preservam mais a geometria do canto. Embutir a amostra também foi desconsiderado com a intenção de se utilizar posteriormente o MEV.

É importante salientar que esse procedimento tem como finalidade apenas fornecer uma medida precisa da espessura do revestimento. Apesar de uma calota incompleta de desgaste ser produzida, o desgaste não foi medido.

Para realizar a medida da espessura do revestimento, uma meia calota deve ser produzida na borda do espécime (Fig. 23(b)). O lado revestido da amostra deve ter sua superfície voltada para baixo. Usando esse posicionamento, a calota é produzida ortogonalmente à superfície revestida.

Para alcançar uma profundidade razoável da calota, a distância de deslizamento deve ser suficiente para remover o abaulamento da borda. As meias calotas de canto foram produzidas sob mesmas condições dos ensaios microabrasivos, ou seja, mesmo abrasivo, mesma força de carregamento e mesma velocidade de deslizamento. Não que houvesse necessidade de proceder deste modo para produzi-las, a velocidade de deslizamento e a carga de contato provavelmente poderiam ser incrementadas para esse fim. Porém, caso os parâmetros fossem modificados, ao recalibrar o equipamento para retomar ensaios restantes, poderiam ocorrer pequenas alterações não perceptíveis e indesejadas.

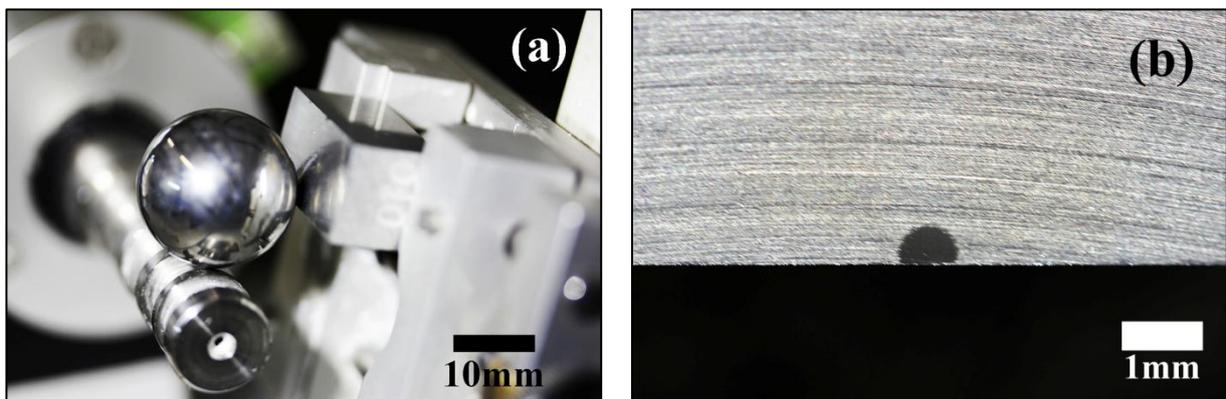


Figura 23 (a): Posicionamento ilustrativo (sem abrasivo) da esfera de desgaste utilizada para produzir a MCC. (b): MCC gerada na borda da esfera.

3.3 - TRATAMENTO CRIOGÊNICO

O tratamento criogênico profundo foi realizado pela empresa Kryos Engenharia Criogênica com um ciclo de tratamento de 36 horas no total, sendo 12 horas em taxa constante de resfriamento, 12 horas em temperatura de encharque com temperatura constante e 12h com taxa constante de aquecimento. O gráfico da Fig. 24 ilustra a curva teórica de temperatura durante o tratamento. As taxas teóricas programadas de resfriamento e aquecimento são aproximadamente de $-0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

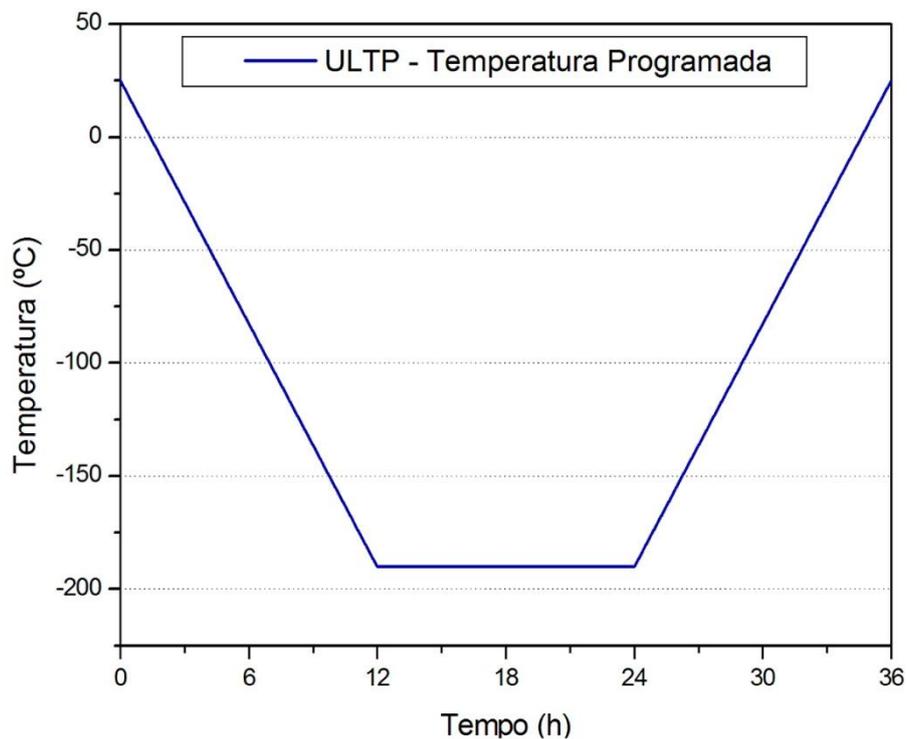


Figura 24 - Curva teórica do ciclo térmico do tratamento criogênico profundo.

Na Fig. 25 está uma foto do equipamento utilizado pela empresa para realizar o tratamento criogênico profundo. Nessa foto são identificados o dewar de armazenamento (A) de nitrogênio líquido com capacidade de 160 litros, um computador (B) que é utilizado para programação e controle do processo e a câmara criogênica (C).

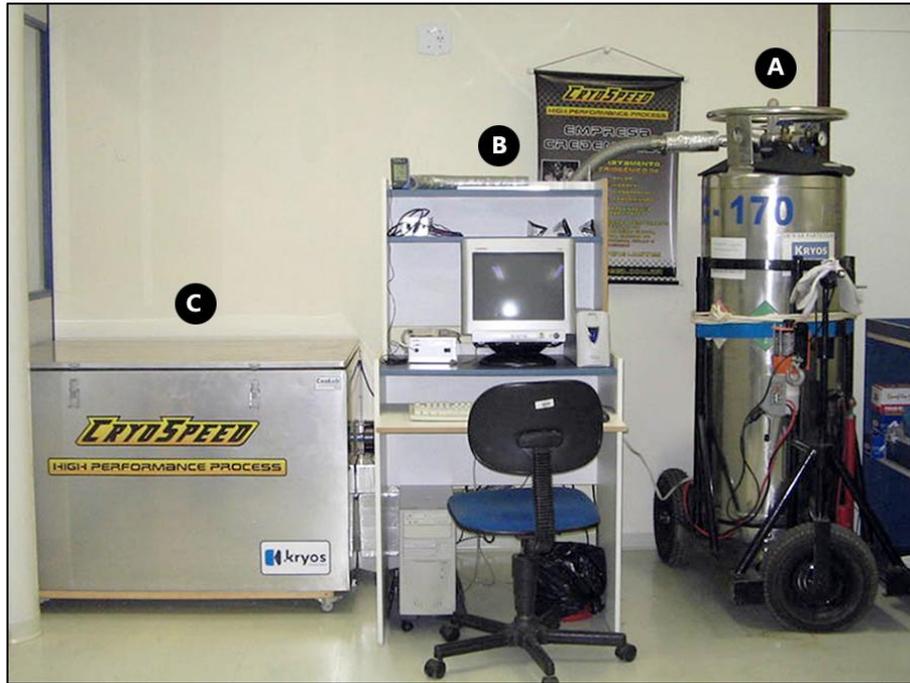


Figura 25 - Equipamento da empresa Kryos para realização de ciclos criogênicos.

3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O MEV foi utilizado principalmente para medir a espessura do filme. A Fig. 26 mostra a imagem do MEV modelo *JSM - 7001F*.



Figura 26 - MEV modelo JSM - 7001F do Departamento de Biologia-UnB.

3.5 - DUREZA

Foram realizados ensaios de dureza Vickers HV1 no equipamento Zwick Roell ZHU250 pertencente ao Laboratório de Metalurgia e Materiais, ENM-UnB (Fig. 27). Foram analisadas as amostras como recebidas, tratadas criogenicamente e também nas amostras revestidas apenas no substrato. Para essa liga de alumínio, um material dúctil, a carga e o tempo de impressão foram de 10N e 10s, respectivamente. Foram realizadas dez medições para cada espécime. Para as amostras que receberam o revestimento, esse foi removido cuidadosamente com lixa nº 800 apenas até uma profundidade muito próxima do limite abaixo do filme. Para que isso fosse alcançado, o procedimento de lixar era interrompido periodicamente para verificar o aspecto da superfície. Conforme a cor era alterada, foi possível determinar onde o filme já havia sido devidamente removido. Isso foi feito para verificar se o aquecimento do processo de deposição interferiu com o tratamento térmico do material.



Figura 27 - Durômetro Zwick Roell ZHU250

A diminuta espessura do revestimento combinada à pequena capacidade do substrato para suportar a carga do ensaio impossibilitaram a medida da dureza do filme depositado. Para entender tal fato, basta lembrar que seja esperado uma grande diferença entre a dureza do substrato e a dureza do filme, somado ao fato do filme ter apenas 660nm de espessura. Essa medida teria de ser realizada em um equipamento de nano dureza que não estava disponível.

3.6 - ENSAIO DE VARREDURA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL

O ensaio de varredura de calorimetria diferencial (VCD) tornou-se uma importante ferramenta de caracterização de materiais ao auxiliar outros tipos de investigações, nas quais as mudanças estruturais podem se apresentar de maneira discreta. Esse ensaio é muito utilizado na metalurgia e também na indústria farmacêutica como forma de caracterizar, por exemplo, a desnaturação de substâncias.

O ensaio de VCD consiste em aquecer ou resfriar uma amostra, medindo a potência absorvida ou dissipada e a sua conseqüente variação de temperatura. Obtém-se como resultado a distribuição do fluxo de calor absorvido em função da temperatura.

O calorímetro duplo de aquecimento/resfriamento para ensaios VCD ou em inglês DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) possui duas câmaras, uma para a amostra propriamente e outra apenas para um porta-amostra vazio cuja função é servir de referência. A Fig. 28 exibe de maneira simplificada o esquema de funcionamento do calorímetro de ensaios VCD com aquecimento isotérmico.

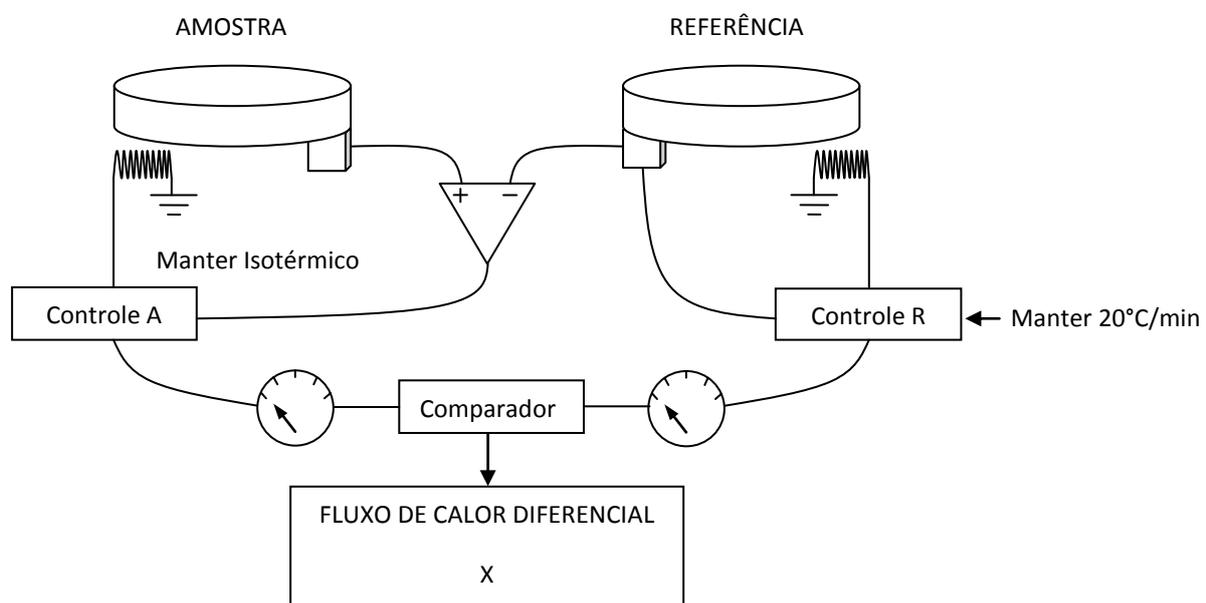


Figura 28 - Esquema de funcionamento do calorímetro de ensaio VCD [Autor].

É frequente a atribuição de nome cadinho ao porta-amostra usado nos ensaios VCD e assim, o mesmo será designado deste ponto em diante. Existem vários tipos de cadinhos disponíveis no laboratório e os mesmos foram fornecidos junto com o equipamento, eles são

mais utilizados em alumínio, platina e outros materiais. O volume das amostras depende do cadinho escolhido. É possível adotar o inverso, porém, se outro tipo de cadinho for selecionado, o equipamento deve ser recalibrado para sua utilização. Uma vez escolhido o cadinho adequado, outro igual será usado vazio como referência. Na câmara à esquerda deve ser colocada a amostra propriamente, na câmara da direita o cadinho de referência.

É extremamente importante respeitar a temperatura limite de fusão da amostra e do próprio cadinho, pois se um deles chegar à fusão, o calorímetro pode se tornar inutilizável e ocasionar enorme prejuízo financeiro. Deste modo, a faixa de investigação foi limitada para não ultrapassar 400°C e ficar com bastante segurança abaixo da temperatura de fusão do alumínio puro (660,3°C).

A faixa de temperatura de trabalho do calorímetro DSC-8500 (Fig. 30) vai de -100°C até 750°C. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Termomecânica e Microestrutural de Materiais Inteligentes, ENM-UnB. Para a condução dos ensaios, optou-se por 4 passos divididos nas instruções de comando mostradas na Tab. 7.

Tabela 7 - Programação do ensaio VCD

Passo	Instrução
1	Manter a amostra em 25°C por um minuto;
2	Aquecer a amostra em taxa constante de 20°C/min até 400°C;
3	Manter a amostra em 400°C por um minuto;
4	Resfriar a amostra em taxa constante de -20°C/min até -70°C.

O passo 1 é referente a estabilização térmica da amostra e do cadinho em temperatura de 25°C por um período de 1 minuto. No passo 2, tanto a amostra quanto o cadinho de referência são aquecidos isotermicamente com taxa de 20°C/min até atingir a temperatura limite de 400°C. O passo 3 consiste em manter a amostra e o cadinho em 400°C por um minuto. No passo 4 as amostras são resfriadas isotermicamente até -70°C.

O cadinho escolhido foi a de alumínio com volume útil é de 20µL. As amostras foram preparadas em forma de disco com dimensões aproximadas 4,0mm de diâmetro de e 0,8mm de espessura. Os cortes foram realizados a frio com serra manual e lixa para atingir essas dimensões. Antes do ensaio, ambas foram pesadas e a massa de cada uma ficou próxima de

28,4mg. A foto da Fig. 29 mostra uma das amostras já encapsulada no cadinho para o ensaio de VCD.



Figura 29 - Amostra encapsulada no cadinho para ensaio VCD.

Para o manuseio das amostras ou dos cadinhos o contato direto com as mãos não é tolerado, caso isso ocorra o cadinho é descartado por contaminação. São utilizadas pinças até a fase de encapsulamento. Para introduzir os cadinhos no calorímetro é utilizada uma caneta especial própria do equipamento dotada de uma ventosa com sucção ativa. As amostras são limpas com acetona e banho de ultrassom.



Figura 30 - Calorímetro de aquecimento e resfriamento para ensaios VCD modelo DSC-8500 - ENM-UnB.

Para subtrair a exata contribuição própria do cadinho, outro igual é selado vazio e inserido em uma segunda abertura do calorímetro que também sofre aquecimento. Esse cadinho vazio é mantido com mesma temperatura do outro que contém a amostra durante todo o processo. Obviamente, o fluxo de calor necessário para aquecer a amostra e seu respectivo cadinho é maior do que o fluxo necessário para aquecer isotermicamente o cadinho vazio de referência. O software subtrai a fluxo de calor do cadinho vazio e temos o comportamento da amostra em si. Por essa razão, esse ensaio é chamado de diferencial.

Para a análise de ligas de alumínio, outro ensaio de referência também é normalmente utilizado tendo como amostra o alumínio puro (99,99%). Nesse trabalho, optou-se por tomar como referência o material tal como recebido (CR) e observar os efeitos do processo ULTP na cinética de precipitações e dissoluções.

A varredura de calorimetria diferencial tem sido usada largamente para estudar os processos de precipitação nas ligas Al-Mg-Si. Muitos desses experimentos envolvem aquecimento linear e são iniciados por volta ou abaixo da temperatura ambiente. Em geral, a VCD é utilizada em dois momentos: (i) logo após a têmpera; ou (ii) depois de algum pré-envelhecimento e assim levando em conta a influência do armazenamento em temperatura ambiente na cinética de precipitações. Para as ligas Al-Mg-Si mais ricas, um período de armazenamento mais longo do que alguns minutos depois da têmpera têm mostrado ser suficiente para retardar bastante a cinética de precipitação da principal fase endurecedora β' formada durante o posterior envelhecimento artificial. Esse fenômeno é chamado frequentemente de "efeito negativo" e possui significativa importância industrial, pois reduz a resistência que pode ser alcançada nos processos de envelhecimento. Muitos estudos tem investigado a sequência de precipitação logo após a têmpera pela VCD, mas nenhum investigou ou sequer considerou o potencial impacto dos processos que ocorrem em baixas temperaturas durante as medidas de VCD, que são, de certa forma, comparáveis ao efeito do armazenamento na precipitação da fase β' [71].

A liga AA 6101-T4 é naturalmente envelhecida e possui resistência mecânica menor do que se tivesse sido envelhecida de maneira artificial (T6). Os problemas de retardo da cinética de precipitações com o tempo de armazenamento para ligas semelhantes que são posteriormente envelhecidas artificialmente devem ser considerados, caso seja feita alguma comparação entre os resultados com esse tipo de material em algum provável estudo futuro.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - DUREZA

A impossibilidade da realização dos ensaios de dureza para o revestimento reforçou a ideia de que a adoção de revestimentos de filmes finos para materiais dúcteis somente será vantajosa em sistemas tribológicos muito particulares, nos quais as cargas de contato e a abrasividade são reduzidas. A dureza do nitreto de cromo é estimada tipicamente entre 2000 e 2100 HV [68]. A Tab. 8 reúne os resultados dos ensaios de dureza.

Tabela 8 - Resultados da dureza Vickers HV1 para o substrato

Tipo de amostra	Dureza[HV] \pm 3%	Alteração%
CR	69,9	-
ULTP	66,6	-4,7
CrN (com o filme removido)	44,5	-36,3
ULTP + CrN (com o filme removido)	44,9	-35,8
CrN + ULTP (com o filme removido)	48,1	-31,2

Todos os tratamentos resultaram na diminuição da dureza do substrato. Classificando os resultados em comparação com o material como recebido CR, em ordem de efeitos, do de maior para o de menor intensidade: o revestimento CrN com -36,3%, e o material tratado criogenicamente com apenas -4,7%.

4.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O ensaio de difração de raios-X (XRD - *X-Ray Diffraction*) pode ser utilizado sob certas condições como ferramenta para identificação de precipitados e fases. Este ensaio faz parte de uma cadeia de investigação básica da microestrutura de qualquer material.

O difratograma da Fig. 31 expõe os resultados desta investigação com varredura de 0 a 120°. Foram analisadas apenas as amostras tais como recebidas (CR) e as tratadas criogenicamente (ULTP), de acordo com os objetivos deste trabalho. O gráfico da Fig. 32 exhibe os picos característicos para uma amostra de alumínio puro. Muito frequentemente, este tipo de espectro de difração é realizado somente até 90°, por esse motivo, o alumínio puro não

exibe os picos dos planos cristalográficos <400>, <331> ou <420> encontrados no alumínio AA 6101.

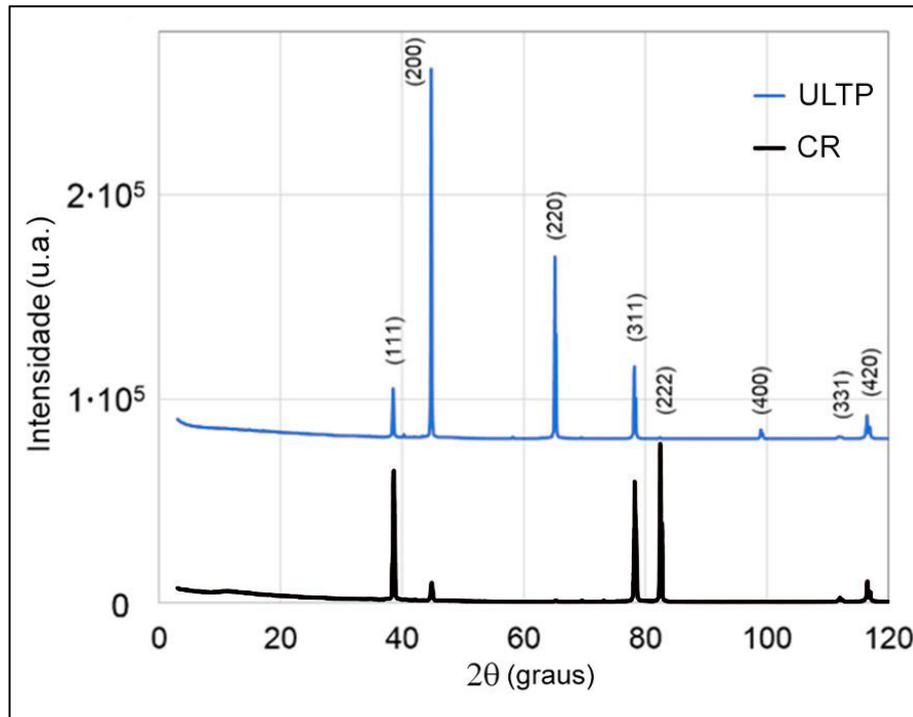


Figura 31 - Espectros sobrepostos da difração de raios-X de uma amostra tal como recebida (CR) e outra tratada criogenicamente (ULTP).

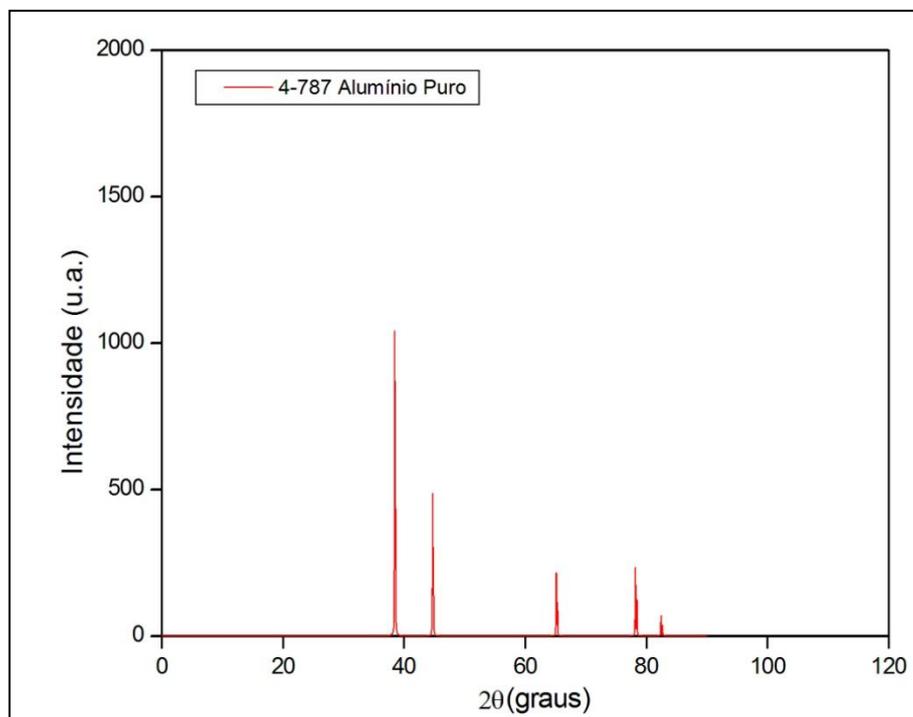


Figura 32 - Espectro de difração de raios-X do alumínio puro retirado do programa Crystalgraphic Seach-Match.

O espectro do espécime criogenicamente tratado foi deslocado para cima pela adição de uma constante, isso foi feito para visualizar os dois espectros simultaneamente em um mesmo difratograma. Todos os diferentes picos aparecem em ambos os espectros, porém a intensidade de cada um deles é muito diferente. A amplitude de cada pico está relacionada com o alinhamento entre cada plano cristalino da estrutura e o feixe de raio-X. Como pode ser verificado pelo difratograma, cada um dos picos é atribuído a um dos planos cristalográficos característicos do alumínio. Não se revelaram evidências nítidas de uma nova fase ou precipitados, tanto para a amostra como recebida quanto para o material tratado criogenicamente. Em geral, a alteração entre as proporções dos picos é apontada como indício do processo de recristalização, no entanto, o fato de não serem medidas de uma mesma amostra impedem a confirmação de tal processo.

De certa forma, esse resultado não é inesperado, pois é necessário uma concentração mínima da ordem de 1 a 2% de alguma fase para que a mesma possa ser detectada. A concentração dos elementos de liga do alumínio AA 6101-T4 está muito próxima desse limite inferior, como já mostrado na Tab. 4.

4.6 - INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL

A investigação microestrutural foi conduzida na tentativa de diferenciar o material como recebido do tratado criogenicamente. Para isso, foram realizadas observações por metalografia e microscopia eletrônica de transmissão.

4.6.1 - Metalografia

Dois métodos de preparação foram utilizados para observar a superfície das amostras. No primeiro, a superfície foi apenas polida como mostram as fotos da Fig. 33. No segundo método, as amostras foram atacadas com o reagente Barker e exibiram as imagens mostradas nas fotos da Fig. 34 (a) e (b). A foto da Fig. 33 (a) é referente ao material como recebido, e a foto da Fig. 33(b) ao material tratado criogenicamente.

A área clara das fotos representa a matriz de alumínio. Foram encontrados dois tipos de precipitados representados pelas manchas escuras na imagem. Os precipitados em forma de bastão e tamanho mais pronunciado são característicos de Mg_2Si e $Al_xFe_xSi_x$. Os precipitados menores de formato mais arredondado são SiO_2 .

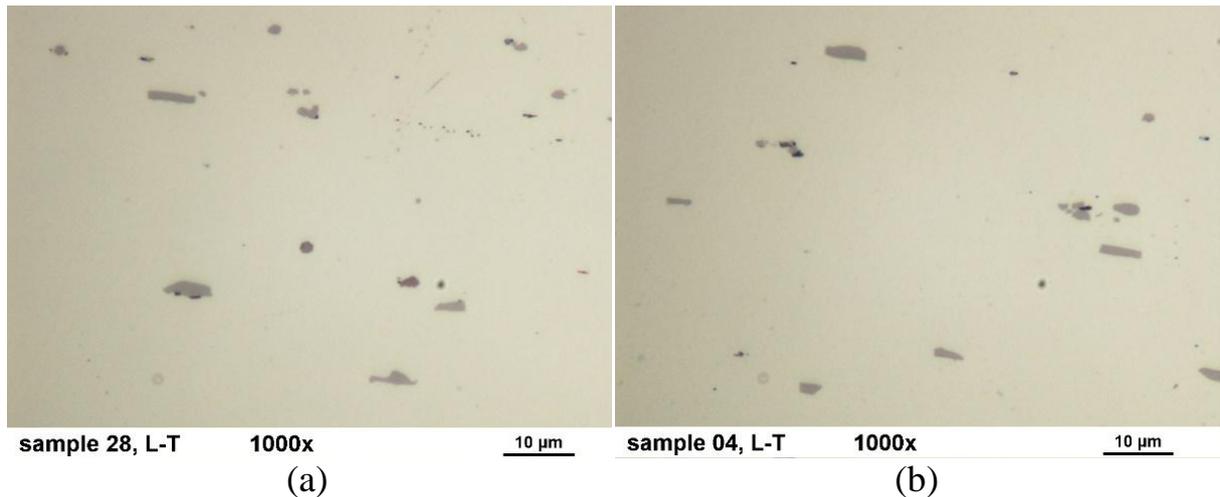


Figura 33(a): Amostra polida CR.

Figura 33(b): Amostra polida ULTP.

Para confirmar a identificação desses precipitados, foi realizada a análise de energia dispersiva de raios-x (*Energy Dispersive X-ray* - EDX ou EDS) sobre as regiões escuras durante a observação por MEV. A identificação dos mesmos foi feita seguindo a hipótese já mencionada dos formatos característicos. Os resultados são mostrados na Tab. 9.

Tabela 9 - Concentrações de elementos por observação em EDS.

Elementos	C [%]	O [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	Fe [%]
$Al_xFe_xSi_x$	49,6	-	0,3	47,0	1,2	1,9
Mg_2Si	25,9	-	3,2	64,3	2,8	0,2
SiO_2	39,2	13,2	-	43,8	3,7	-

A imagem da Fig. 34(a) mostra a microestrutura da amostra atacada tal como recebida e a imagem da Fig. 34(b) da amostra tratada criogenicamente, ambas foram registradas com luz polarizada. Os dois métodos não revelaram mudanças visíveis na microestrutura dos grãos ou na concentração de precipitados. O tamanho médio ou orientação dos grãos não transparecem terem sido significativamente afetados. Os tamanhos médios dos grãos obtidos dessas micrografias são apresentado na Tab. 10 como resultado de 7 medidas para cada um. Este é um ponto em desfavor a possibilidade de ter ocorrido o processo de recristalização da liga. De fato, as investigações óticas isoladamente têm falhado em observar os efeitos do tratamento criogênico profundo.

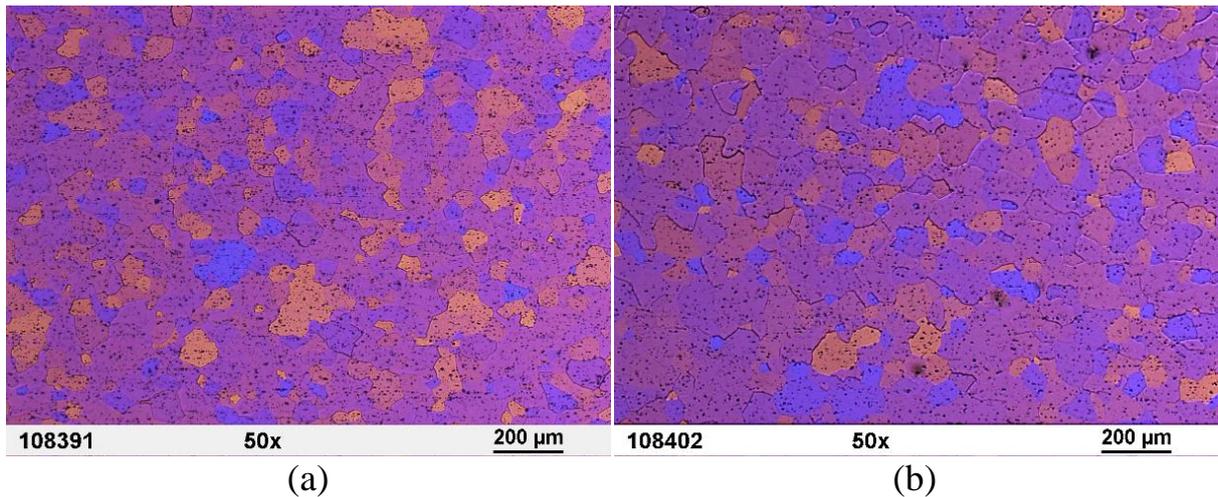


Figura 34(a) - Amostra CR atacada.

Figura 34(b) - Amostra ULTP com ataque.

Tabela 10 - Tamanho de grãos das amostras com e sem tratamento criogênico.

Amostra	CR	ULTP
Diâmetro médio do grão [μm]	63 ± 5	65 ± 4

4.6.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para o aprofundamento da investigação microestrutural, conduziu-se então a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em busca de estruturas de menores dimensões. As nanoestruturas, que podem ser observadas com uso desse equipamento, são indetectáveis por outras técnicas de observação, principalmente por suas dimensões. Foram encontrados pequenos aglomerados (*clusters*) com tamanho de 4nm e 50nm usando o MET (Fig. 35 (a)). A análise de EDX mostrou que essas partículas eram compostas primordialmente de cobre (Fig. 35 (b) e (c)).

Um grande número de zonas GP com tamanho aproximado de 4nm foi encontrado aleatoriamente distribuído no espécime tratado criogenicamente ULTP e no espécime tal como recebido CR (Fig. 36 (a) e (b) respectivamente).

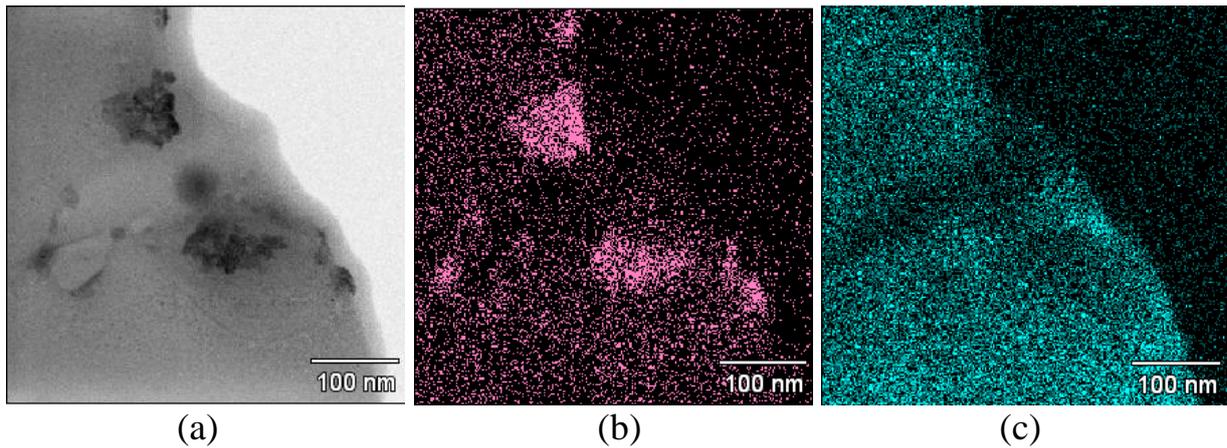


Figura 35 (a) - Imagem de MET de campo claro de uma amostra CR (os pequenos pontos escuros são zonas GP); Figura 35 (b) Análise de elementos das zonas GP (pontos em rosa indicam a presença de cobre); Figura 35 (c) Análise de elementos das zonas GP (pontos em verde indicam a presença de alumínio).

As imagens mostradas de MET indicam que os precipitados encontrados são, em sua maioria, do tipo Cu_xAl_x . Esse resultado condiz com os precipitados geralmente encontrados nas ligas de alumínio da classe 6xxx [72, 73]. Tais precipitados foram encontrados em ambos os tipos de amostras, CR e ULTP, assim como as zonas GP. O tamanho e a distribuição das zonas GP não permitiram realizar uma análise óptica quantitativa.

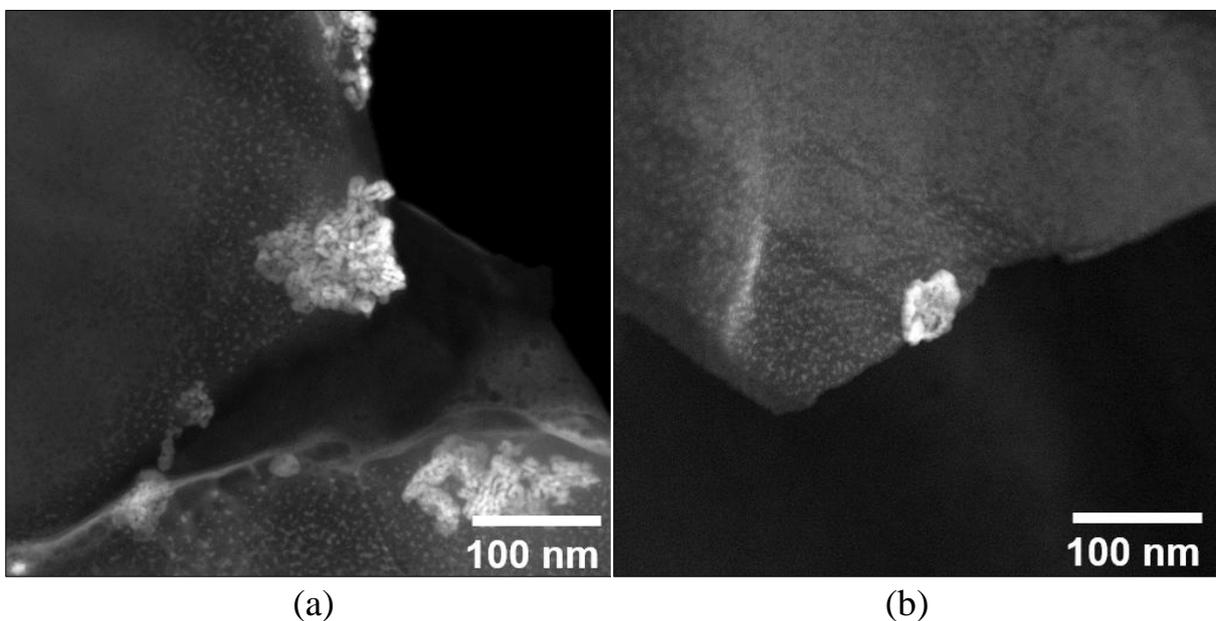


Figura 36 (a) - Imagem de MET de campo escuro de uma amostra CR. Figura 36 (b) - Imagem de MET de campo escuro de uma amostra ULTP (em ambas as imagens os pontos claros com 4nm são zonas GP).

4.7 - ENSAIOS DE DESGASTE

4.7.1 - Verificação da geometria das calotas de desgaste

Como já descrito na introdução, o formato da calota pode influenciar a medição significativamente. Para mostrar que a topografia da calota acompanha o formato da esfera, foram realizadas medições que são apresentadas na Fig. 37. Esses dados foram obtidos com um rugosímetro de contato Mitutoyo SJ201 pertencente ao Laboratório de Metrologia (ENM-UnB). Se o formato das diferentes calotas fosse indiferente do formato da esfera, os valores calculados dos volumes removidos não representariam o volume removido real. Na Fig. 37 o perfil medido de uma calota é traçado. Acima desse perfil, registrado como uma linha de cor preta, o perfil teórico da esfera é mostrado como uma linha de cor vermelha. As duas linhas estão posicionadas uma da outra pelo espaço ortogonal de 1 micrômetro. Esse intervalo corresponde ao tamanho médio das partículas da lama abrasiva e o gráfico está intencionalmente fora de proporção, entre a vertical e a horizontal, para evidenciar a curvatura.

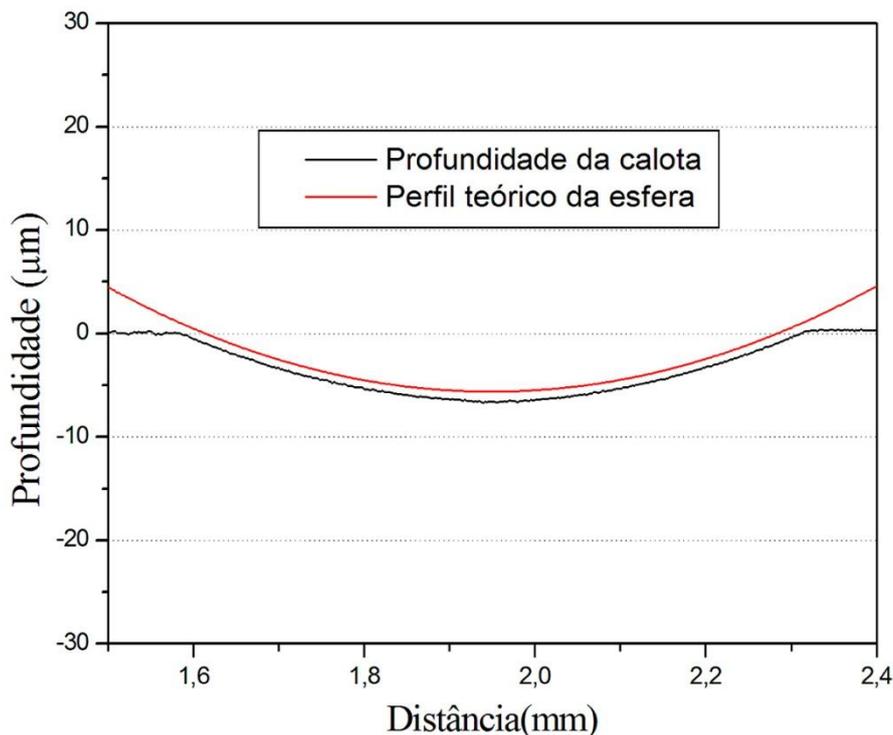


Figura 37: Geometria da profundidade da calota comparada ao perfil teórico da esfera.

Devido à pequena espessura da camada revestida e reduzido contraste entre as imagens da mesma e o substrato, a espessura do filme não pôde ser medida usando as

imagens das calotas. Para determinar a espessura do revestimento, foram conduzidas investigações por MEV como visto na sessão 2.1.6 (Ensaio de desgaste-Meia calota de canto).

Outro ensaio realizado com microscópio confocal laser (Fig. 38) mostrou que a área de esmaecimento encontrada nas amostras não revestidas e ao redor das calotas de desgaste não representa retirada de volume, pelo contrário, existe pequena deposição de material que causa inclusive elevação nas adjacências das calotas. Esse tipo de região foi desconsiderada no registro dos diâmetros das calotas. Nesta imagem, são sobrepostos duas caracterizações de uma calota de desgaste. Na imagem em perspectiva inferior está a topografia da cratera de desgaste. Acima da topografia está sua imagem do microscópio ótico com um corte em amarelo ocre que expõe o contorno no nível da superfície externa. A área escura do esmaecimento também pode ser identificada na topografia abaixo com o tom avermelhado que indica tênue elevação.

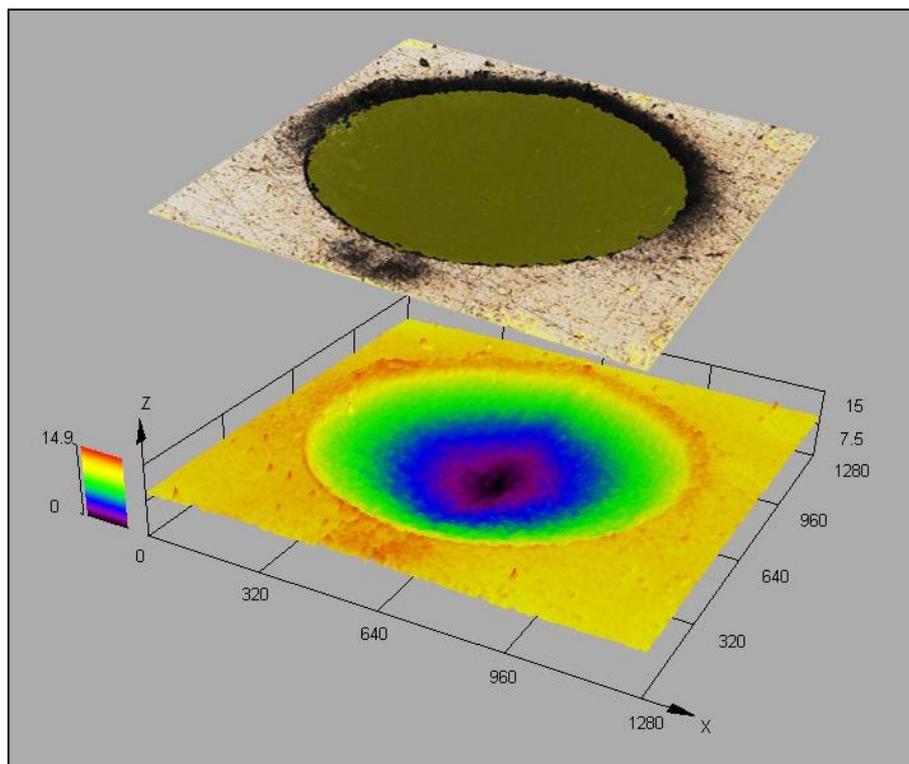


Figura 38: Análise da curvatura de uma calota produzida em uma amostra do tipo como recebida.

4.7.2 - Mecanismos de desgaste abrasivo

Para identificar os mecanismos de desgaste abrasivo dos ensaios foi necessário obter imagens mais detalhadas da topografia da região desgastada. Foram selecionados três espécimes dos quais uma calota foi observada. Esta seleção foi realizada para investigar os espécimes mais representativos em termos de resultados dos ensaios de desgaste. Na região central de cada calota foi utilizada a ampliação de 100 vezes com o microscópio confocal laser. A imagem da Fig. 39 mostra estas três calotas e suas respectivas topografias de desgaste. No topo da imagem, à esquerda, está a calota do corpo-de-prova 15 como recebido e à direita sua imagem do confocal. Ao meio está a imagem do CP 11 que foi tratado criogenicamente. Na base da imagem está o CP 21 que foi revestido e depois tratado criogenicamente.

Embora em todos os espécimes prevaleçam os riscos característicos de microcorte, também é possível identificar o deslocamento de material ainda aderido nas bordas que caracteriza o microsulcamento. O CP 15, composto de material tal como recebido, exhibe riscos de aspecto mais profundo, mais largos e espaçados. Ambos os espécimes que foram tratados criogenicamente, tanto aquele que recebeu o revestimento (CP 21) quanto o que não recebeu (CP 15), exibem ranhuras menos profundas, menos largas, mais próximas e regulares.

Ainda com o objetivo de evidenciar os mecanismos de desgaste em questão, outra imagem foi obtida no MEV da calota do CP 21 com ampliação de 2000 vezes (Fig. 40). Nessa foto, é possível identificar também o mecanismo de micropenetrações cíclicas no interior das ranhuras que mostra que as partículas abrasivas não apenas deslizaram sobre a superfície desgastada, mas também rolaram tendo como guias as ranhuras de desgaste. A distância entre as penetrações gira em torno de 2,5 microm ou menos, valor próximo da ordem de grandeza do diâmetro das partículas abrasivas (1 microm).

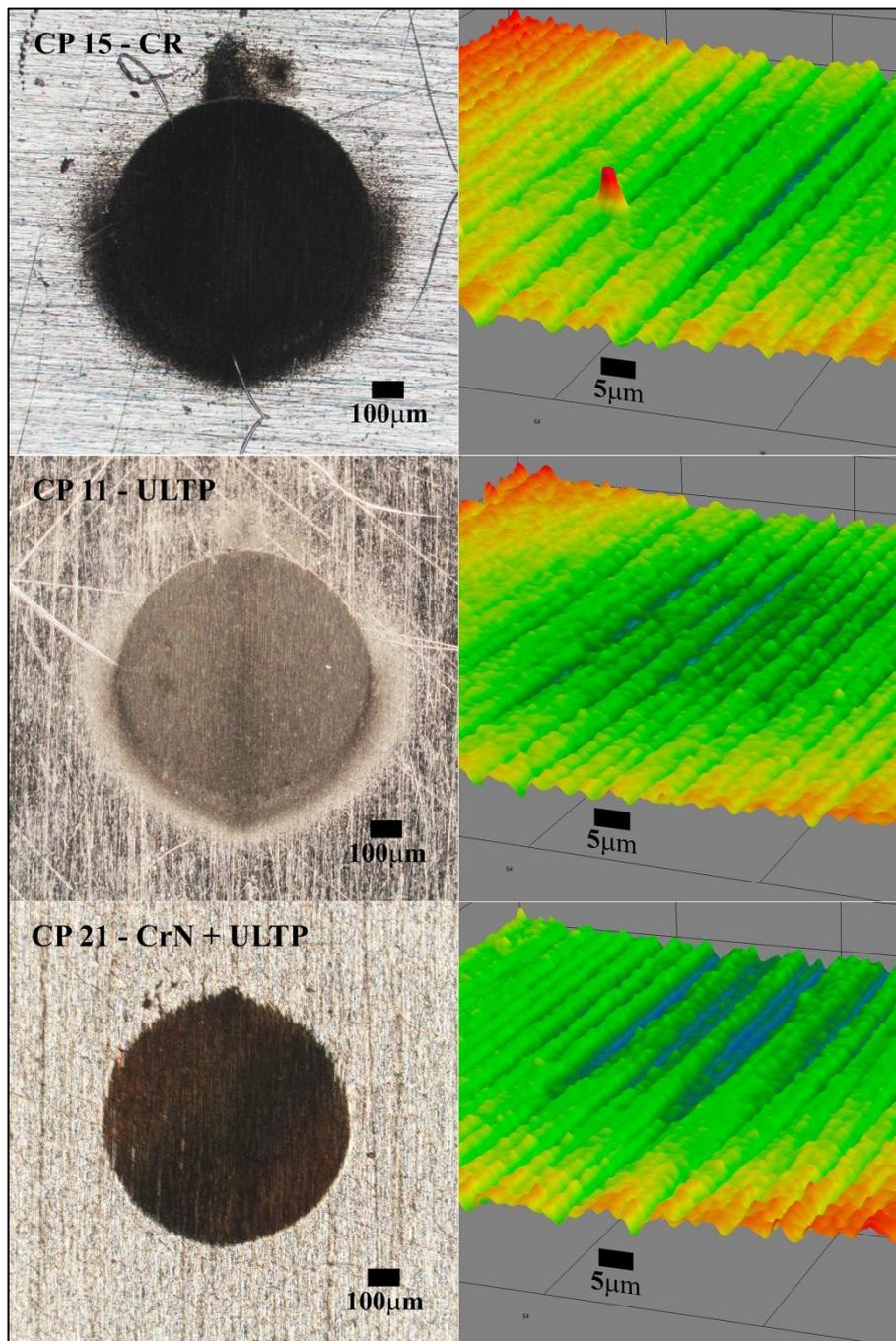


Figura 39: Identificação dos mecanismos de desgaste.

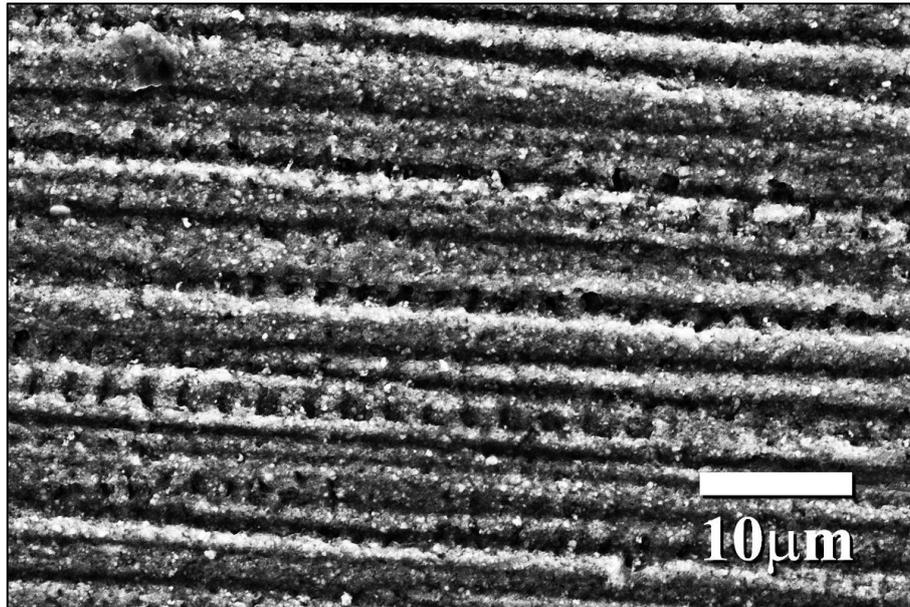


Figura 40: Identações periódicas nas ranhuras de desgaste.

4.7.3 - Espessura do revestimento por meia calota de canto

A Fig. 41 ilustra uma amostra revestida que foi preparada pela técnica MCC para expor seccionalmente o revestimento. A área clara no topo da foto mostra a superfície do filme vista em perspectiva que pode ser percebida pela mudança de foco. A área escura representa o material base do substrato. Entre essas duas áreas da foto em tom cinza mais claro está o secção do filme de CrN. Pode-se observar que além da diferença de tonalidade observada nesta imagem, também há diferença de textura. O substrato sendo um material mais dúctil apresenta um aspecto mais rugoso enquanto que a secção do revestimento aparenta um desgaste mais fino e regular. A Fig. 41 também ilustra bem como o revestimento tende a acompanhar as irregularidades da superfície do substrato.

Com base em uma série de imagens de MEV, foi determinada uma média de três medições para a espessura do filme da ordem de $t = 660nm$, essas medidas foram efetuadas no próprio equipamento. Esse valor foi utilizado para os cálculos das taxas de desgaste dos espécimes revestidos.

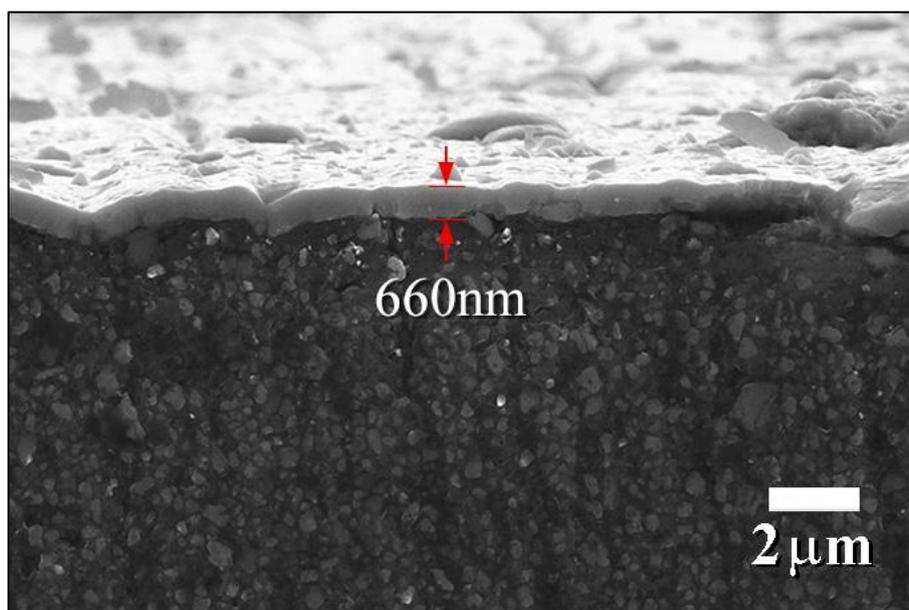


Figura 41. Determinação da espessura do revestimento por meio do MEV preparada por MCC.

4.7.4 - Progressão dos volumes e das taxas de desgaste

Os resultados dos ensaios desgaste são apresentados nas Fig. 42 e 43. A Fig. 42 mostra o volume retirado em função do múltiplo entre a distância de deslizamento e o carregamento de contato para as diferentes séries de ensaios. Fig. 43 ilustra as taxas de desgaste calculadas para as mesmas amostras usando inclusive a mesma escala e unidade para o eixo das ordenadas. Como esperado, a quantidade de volume removido aumenta acompanhando o crescimento da distância de deslizamento enquanto as amostras como recebidas (CR) mostram a maior perda de volume em todos os pontos de medição. Comparando os resultados das amostras revestidas (CrN) e criogenicamente tratadas (ULTP), pode-se reconhecer uma intersecção entre as curvas. As taxas de desgaste da Fig. 43 mostram um comportamento semelhante. Os espécimes do tipo CR possuem as maiores taxas de desgaste que são decrescentes com SN. De modo similar à análise do volume removido, as curvas das amostras revestidas também se cruzam. Isso significa que a taxa de desgaste das amostras revestidas aumenta com S·N em contraste com o comportamento encontrado das amostras criogenicamente tratadas.

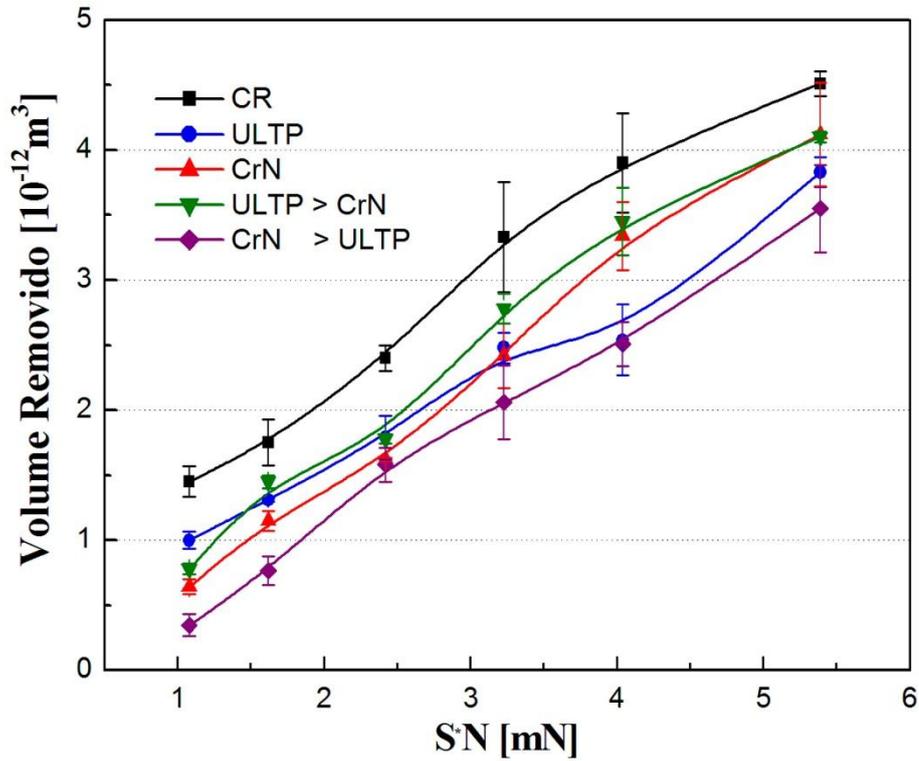


Figura 42 - Volume removido *versus* o múltiplo entre a distância de deslizamento e o carregamento de contato.

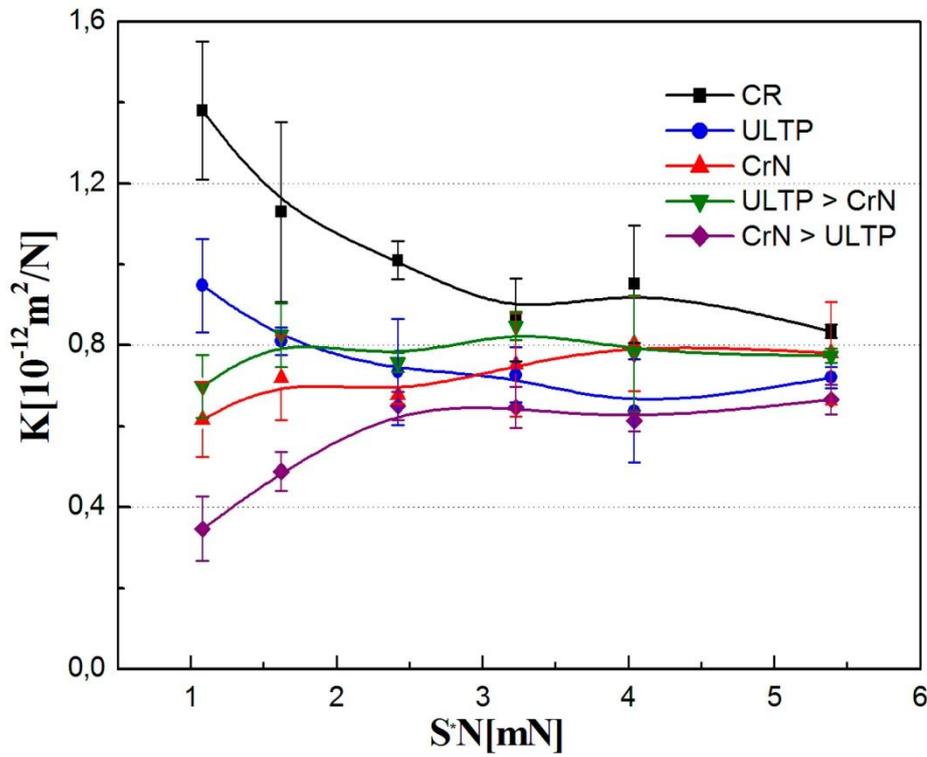


Figura 43 - Taxas de desgaste *versus* o múltiplo entre a distância de deslizamento e o carregamento de contato.

O gráfico da Fig. 44 exibe com maior atenção as taxas de desgaste das combinações reais do tratamento criogênico e do revestimento de CrN quanto a ordem em que foram conduzidas. Essas combinações reais são então comparadas com a combinação numérica entre os efeitos individuais destes processos que foram aplicados independentemente em amostras distintas. Para obter essa combinação numérica, da curva do tratamento criogênico foi subtraída a diferença encontrada entre o material apenas com revestimento e do material tal como recebido.

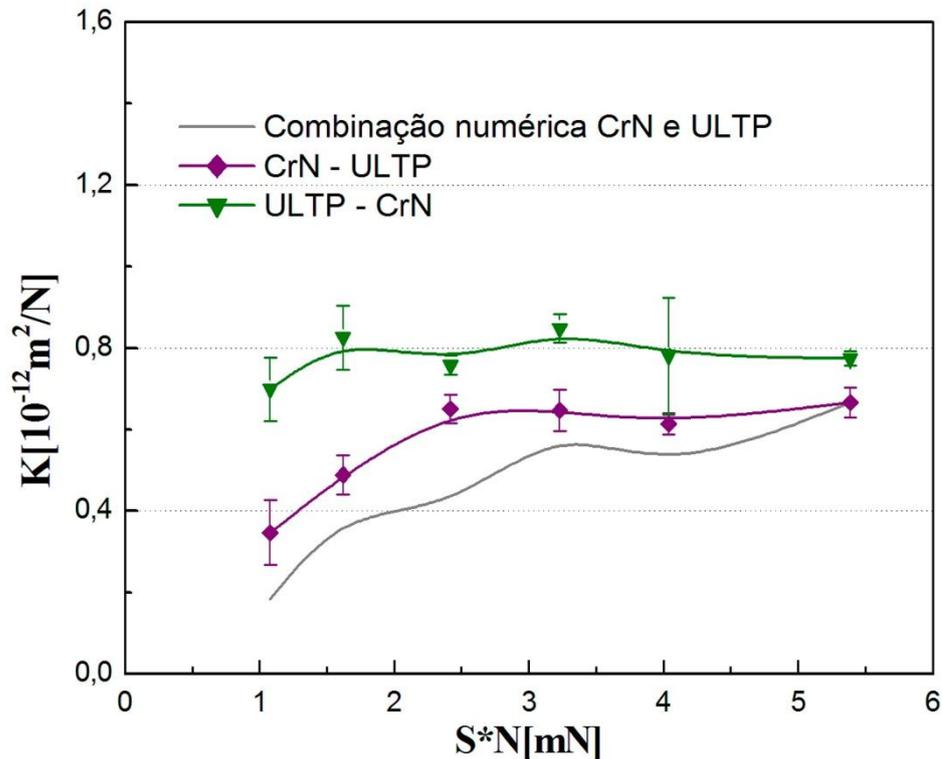


Figura 44 - Comparação entre os resultados combinados numericamente e os resultados combinados de fato entre a aplicação do revestimento e o tratamento criogênico.

Caso fosse verificada que as sobreposições real e numérica fossem equivalentes, se poderia concluir que os efeitos dos processos não interferem entre si, todavia, isso não foi totalmente confirmado. A taxa de desgaste microabrasivo das amostras que foram inicialmente tratadas criogenicamente e depois revestidas é representada pela linha verde. A taxa de desgaste das amostras que foram tratadas criogenicamente após o revestimento é representada pela linha púrpura. Já a combinação numérica dos dois processos combinados é representada pela linha cinza. Observa-se que a combinação com o tratamento criogênico sendo realizado posteriormente é a que mais se aproxima da combinação numérica e traz os melhores resultados na diminuição das taxas de desgaste. Já a combinação com o tratamento

criogênico sendo realizado anteriormente ao revestimento demonstra inclusive resultados inferiores aos observados com amostras apenas revestidas.

Para comparar as taxas de desgaste como médias entre todas as distâncias de deslizamento, essas foram agrupadas em valores médios na Fig. 45. Cada barra representa a média das taxas de desgaste escalares médias obtidas de três espécimes do mesmo grupo. Em cada amostra dessas foram geradas seis calotas.

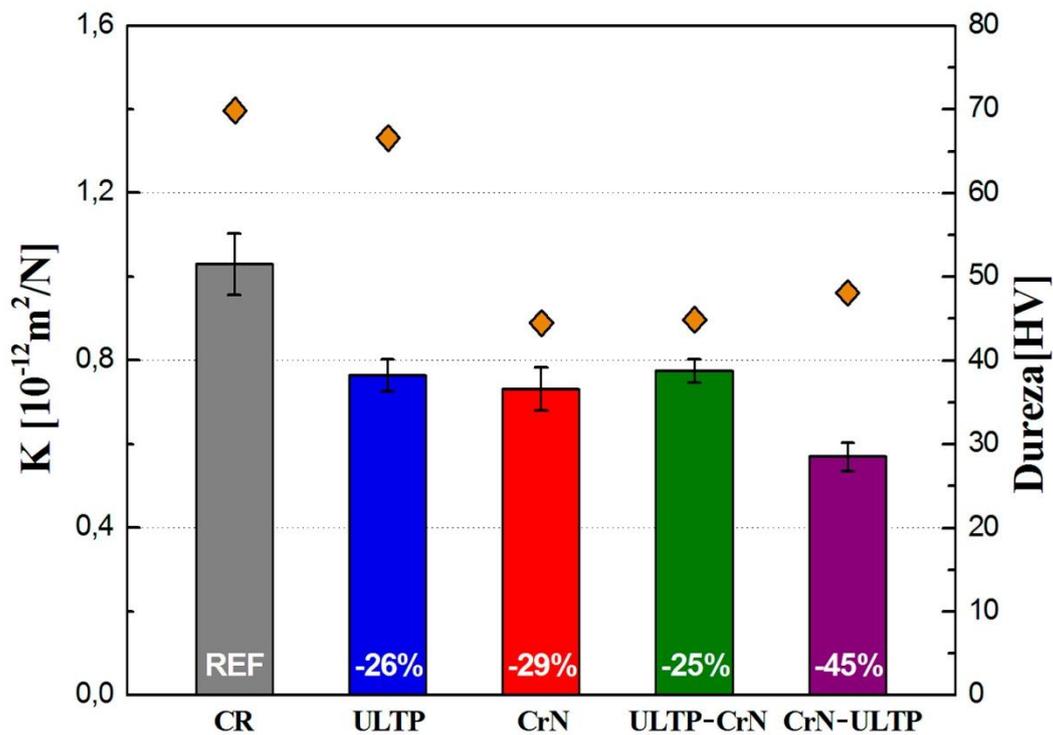


Figura 45 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios investigadas e a relação com a dureza do substrato exposto quando necessário.

Os tratamentos aplicados mostraram efeitos significativos no comportamento de desgaste da liga de alumínio examinada. Foi medida uma redução de 26% para o material tratado criogenicamente. As amostra revestidas com CrN mostraram uma redução da taxa de desgaste de 29% comparadas com as amostras como recebidas. As amostras que receberam o tratamento criogênico antes do revestimento de CrN mostraram a menor das reduções do coeficiente de desgaste de 25%. As amostras de melhor desempenho para esse parâmetro foram aquelas que receberam o revestimento antes de serem tratadas criogenicamente com redução da taxa de desgaste de 45%. Nesse mesmo gráfico, são apresentados em outra camada sobreposta os valores de dureza do substrato já descritas na Tab. 8.

Como pode ser visto também no gráfico da Fig. 45, a dureza do material tal como recebido não foi beneficiada por nenhum dos processos aplicados, embora todos eles tenham apresentado resultados favoráveis com relação ao desgaste.

4.7.5 - Taxas de desgaste médias do regime de transição e do regime permanente

A taxa de desgaste geralmente é estabelecida apenas no seu regime permanente. No entanto, como o revestimento de CrN tem espessura muito fina (660nm) ainda havia interesse em investigar o seu comportamento na fase de transição. O gráfico da Fig. 46 registra a média entre as taxas de desgaste das três primeiras calotas de cada tipo de amostra. Como pode ser visto no gráfico da Fig. 43, o regime permanente pode ser considerado para a maioria das amostras a partir do quarto ponto de medição, ou seja, da quarta calota de desgaste gerada.

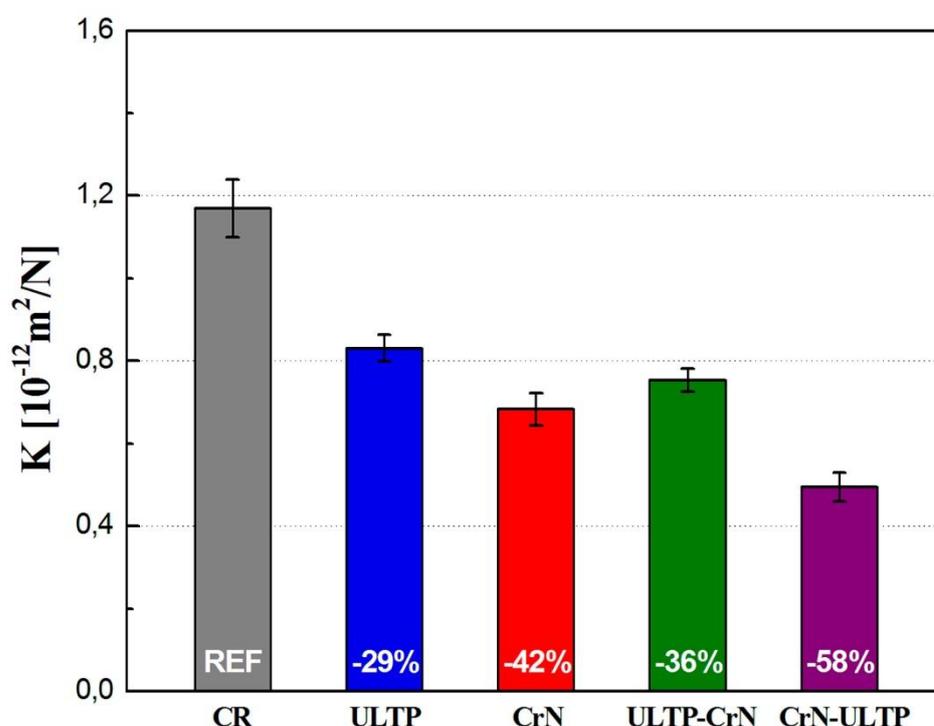


Figura 46 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios das 3 primeiras calotas de deslizamento ainda no regime de transição.

No regime de transição, os efeitos do processo ULTP, do revestimento de CrN e as combinações entre ambos são ainda mais acentuados, não prevalece a classificação obtida no gráfico da Fig. 45. O material criogenicamente tratado ULTP, o material apenas revestido com CrN, o material que recebeu o tratamento criogênico profundo antes do revestimento ULTP-CrN e o material tratado criogenicamente depois do revestimento de CrN-ULTP

obtiveram reduções das taxas de desgaste de 29%, 42%, 36% e 58% respectivamente. Para esse último, considerando apenas este regime de transição que é mais próprio da superfície da amostra, a resistência ao desgaste atingiu acréscimo de 136%.

O material do tipo ULTP-CrN inverte a vantagem que o material ULTP obteve na média global e no regime de transição e passa a ter um desempenho maior.

Considerando como o regime permanente a faixa de deslizamento que ocorre a partir da quarta calota de desgaste, os efeitos dos processos são menos pronunciados, como mostra o gráfico da Fig. 47. O material apenas tratado criogenicamente ULTP, o material apenas revestido CrN, o material que recebeu o revestimento após o tratamento ULTP-CrN e o material tratado criogenicamente após o revestimento CrN-ULTP obtiveram reduções das taxas de desgaste da ordem de 25%, 17%, 15% e 32% respectivamente quando comparados ao material como recebido de referência. No regime permanente, que é mais afastado da superfície, as taxas de desgaste nos materiais processados ainda são todas inferiores a do material tal como recebido.

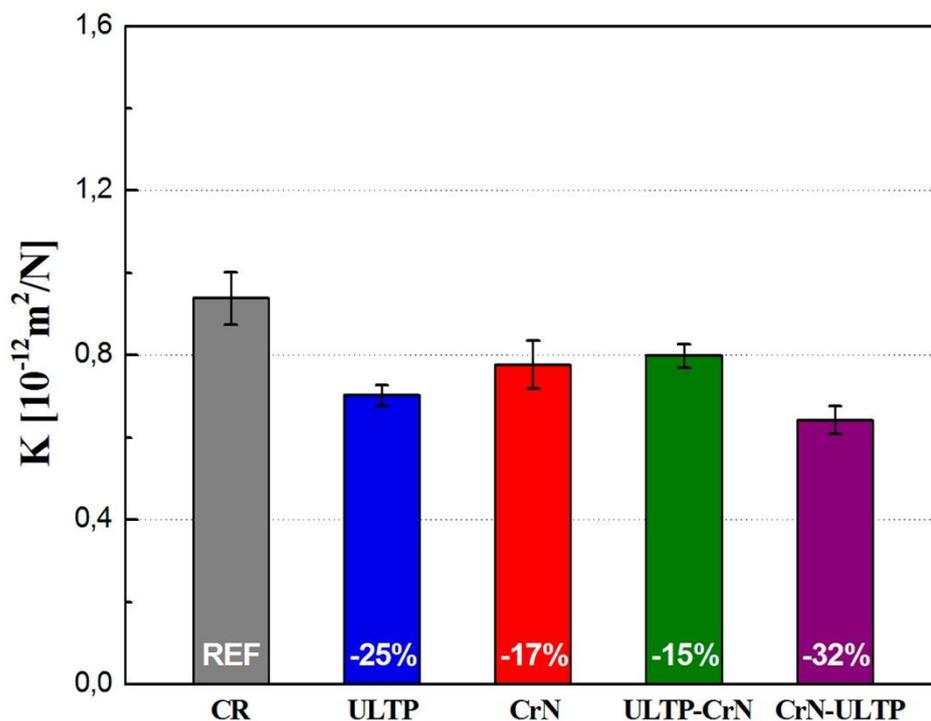


Figura 47 - Taxas de desgaste médias das séries de ensaios das três últimas calotas de deslizamento, agora considerando o regime permanente.

Nesse regime, o material tratado criogenicamente ULTP só não obteve resultados mais intensos do que o material que recebeu o revestimento antes de ser tratado CrN-ULTP.

Ambos os materiais que receberam o tratamento criogênico profundo como último processo apresentaram taxas de desgaste menores do que os demais no regime permanente.

4.7.5 - Resistência ao desgaste média

O gráfico da Fig. 48 explora o conceito de resistência ao desgaste como o inverso das taxas de desgaste (K^{-1}). Comparados ao material tal como recebido, o material que recebeu o tratamento criogênico antes do revestimento (ULTP-CrN), o material apenas tratado criogenicamente (ULTP), o material apenas revestido (CrN) e o material que recebeu o revestimento antes do tratamento criogênico profundo (CrN-ULTP) alcançaram acréscimos na resistência ao desgaste de 33%, 35%, 42% e 81% respectivamente quando comparados ao material tal como recebido que serviu de referência. A dureza é mostrada com escala vertical à direita e demonstra que a sua redução não é acompanhada pela resistência ao desgaste.

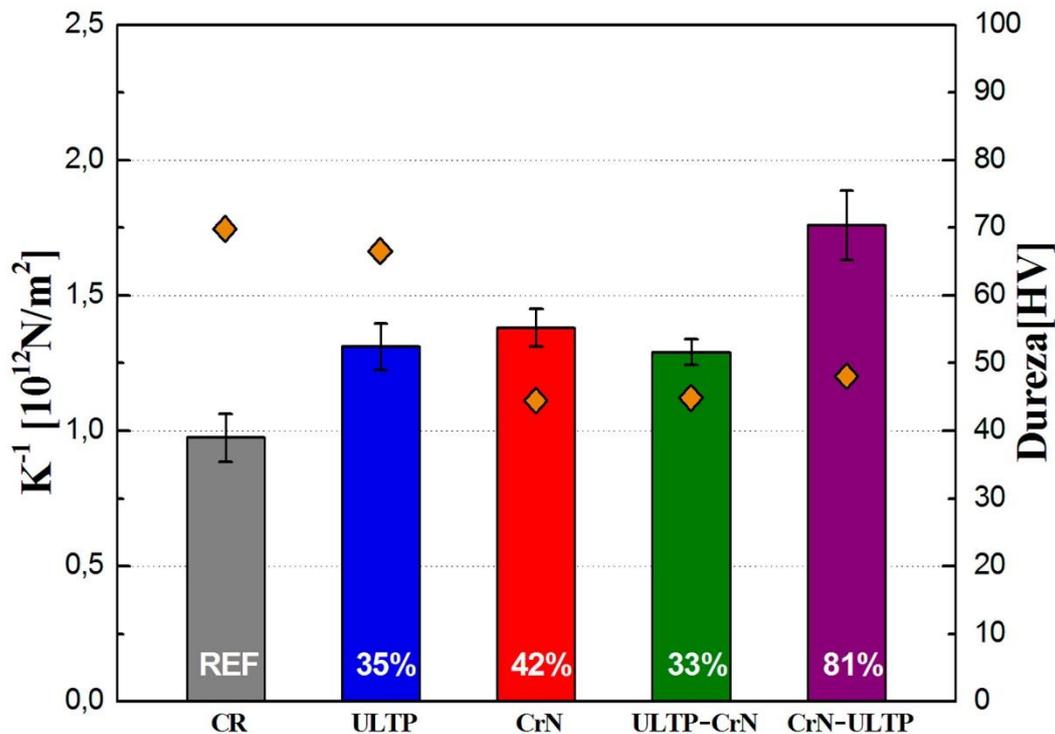


Figura 48 - Valores médios de resistência ao desgaste (K^{-1}) das séries de ensaios investigadas e a relação com a dureza do substrato exposto quando necessário.

Na Fig. 49, as taxas de desgaste do substrato e do revestimento das amostras apenas revestidas (CrN) são mostradas para cada método de análise aplicado, Vc-AT, DI e Poly-AT. Para comparar os valores calculados desses métodos com o material de referência (CR-REF), a taxa de desgaste das amostras não tratadas são adicionalmente mostradas no gráfico.

Também são ilustrados juntamente os valores calculados para a taxa de desgaste (κ_c) da própria camada de revestimento de CrN.

Os valores calculados de κ_s combinam relativamente bem com o material tal como recebido CR de referência do regime permanente, porém é possível notar um pequeno acréscimo, além disso, a incerteza encontrada para essas medidas de desgaste as torna estatisticamente equivalentes. De forma grosseira, isso é aparentemente incompatível com os resultados dos ensaios de dureza, se em um primeiro momento não forem levados em consideração os mecanismos de desgaste envolvidos. São encontradas apenas pequenas diferenças entre os métodos numéricos investigados para o cálculo simultâneo das taxas de desgaste do substrato e do revestimento. Como esperado, a taxa de desgaste do revestimento κ_c é significativamente menor do que a taxa de desgaste do substrato κ_s . Pode-se notar muito tênues diferenças entre os métodos de análise aplicados ao material do tipo CrN.

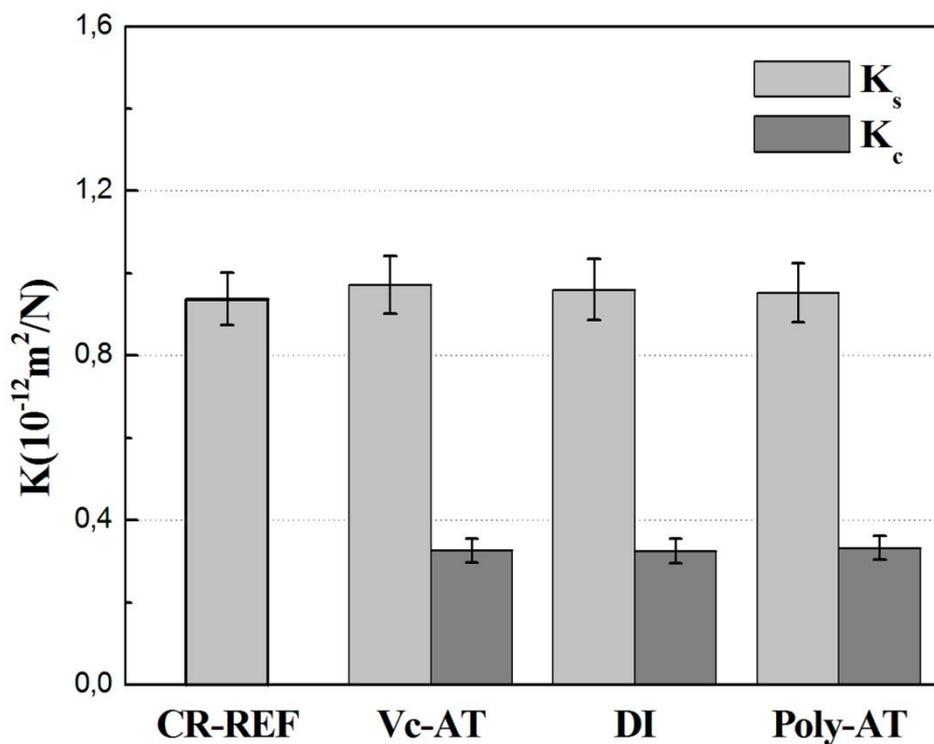


Figura 49 - Comparação entre os métodos de análise aplicados para as amostras revestidas CrN em comparação com o material como recebido CR de referência.

Os processos aplicados nas amostras que receberam revestimento foram comparados pelo método da dupla interceptação (DI) e seus resultados são mostrados na Fig. 50. Esses resultados não refletem aqueles mostrados para as taxas médias de desgaste, pois não é

evidente observar as mesmas reduções significativas. O tratamento criogênico parece ter provocado pequenas reduções nas taxas de desgaste tanto do substrato quanto do revestimento, porém, existe sobreposição entre os desvios de cada uma dessas médias, fazendo com que todas sejam estatisticamente equivalentes.

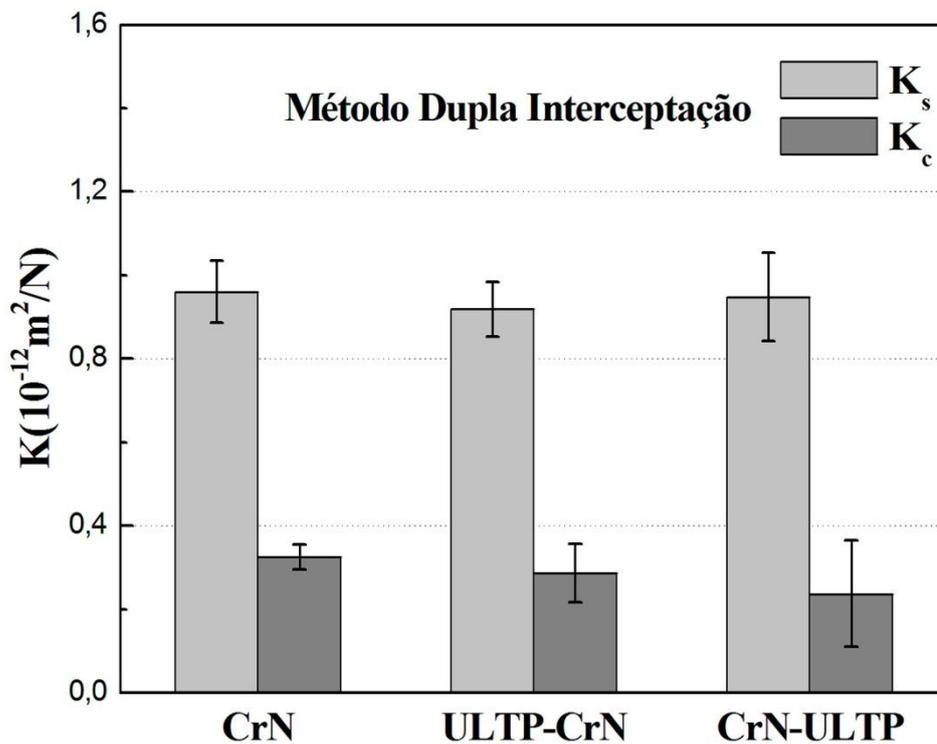


Figura 50 - Comparação entre os métodos de análise aplicados para as amostras revestidas.

4.8 - ENSAIOS DE VARREDURA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL

Os promissores resultados dos ensaios de microdesgaste abrasivo das amostras tratadas criogenicamente geraram relativa expectativa para revelar os mecanismos pelos quais o material alcançava tal modificação.

No curso normal de uma investigação metalúrgica, existem os ensaios que são considerados habitualmente obrigatórios, mais alguns atualmente disponíveis e altamente desenvolvidos são ainda menos utilizados, isso acontece com o ensaio de VCD.

Diante apenas dos resultados de metalografia, MEV e MET, pode haver dúvidas se o material foi efetivamente modificado pelo tratamento criogênico profundo, pois aparentemente isso se deu de maneira muito sutil em sua microestrutura. No entanto, deve ser considerado que essas três técnicas esbarram nas próprias características do material.

Inclusive, os resultados desses ensaios revelaram que a microestrutura da liga de alumínio AA 6101-T4 se mostra progressivamente heterogênea na medida em que aumenta-se o grau de ampliação da observação. Ou seja, quanto mais detalhadamente o material é observado, menor é a área coberta, cada foto de um mesmo material se revela, por diversas vezes, completamente diferente quando comparada a uma imagem de uma região imediatamente vizinha.

Desse modo, pouco crédito quantitativo pode ser atribuído à comparação de imagens obtidas por metalografia, MEV ou MET. Não haveria dificuldades em selecionar imagens resultantes desses ensaios que concordassem com qualquer conclusão, mesmo que houvessem outras que levassem a interpretações completamente contrárias. Torna-se absolutamente necessário reforçar as limitações dessas técnicas de observações em relação ao material estudado.

Levantou-se a hipótese de que haveria alguma fase precipitada que seria responsável pelo aumento da resistência ao desgaste. Evidentemente, as mudanças microestruturais estão lá, contudo, com modificações muito sutis ou pouco claras na microestrutura, seria necessário software de interpretação de imagens e procedimentos automatizados de aquisição para gerar dados mensuráveis quantitativamente.

A Fig. 51 mostra a curva de fluxo de calor do material tratado criogenicamente quando subtraída a curva do material como recebido, ambas obtidas de ensaios de varredura de calorimetria diferencial. É necessário salientar que essa imagem foi obtida ao tratar o material como recebido como referência e, portanto, se o tratamento criogênico não tivesse modificado a microestrutura do material, nada além de uma linha plana e horizontal seria obtida.

O ensaio de varredura de calorimetria diferencial é um processo destrutivo em relação aos tratamentos térmicos e mecânicos, pois o aquecimento da amostra provoca a dissolução das fases e microestruturas presentes no material antes do ensaio.

É possível observar quatro picos distintos da dinâmica de fases identificados de I a IV. O pico endotérmico I localizado entre 80°C e 160°C revela o processo de dissolução das zonas GP formadas em maior proporção pelo tratamento criogênico. Sua largura e intensidade indicam expressiva quantidade dessas nanoestruturas. Os picos exotérmicos II e III localizados entre as temperaturas de 200°C e 330° representam a formação dos precipitados

β'' e β' respectivamente [79]. A longa rampa endotérmica iniciada em 325°C da região IV é atribuída ao início do processo de dissolução dos precipitados β e Si [80].

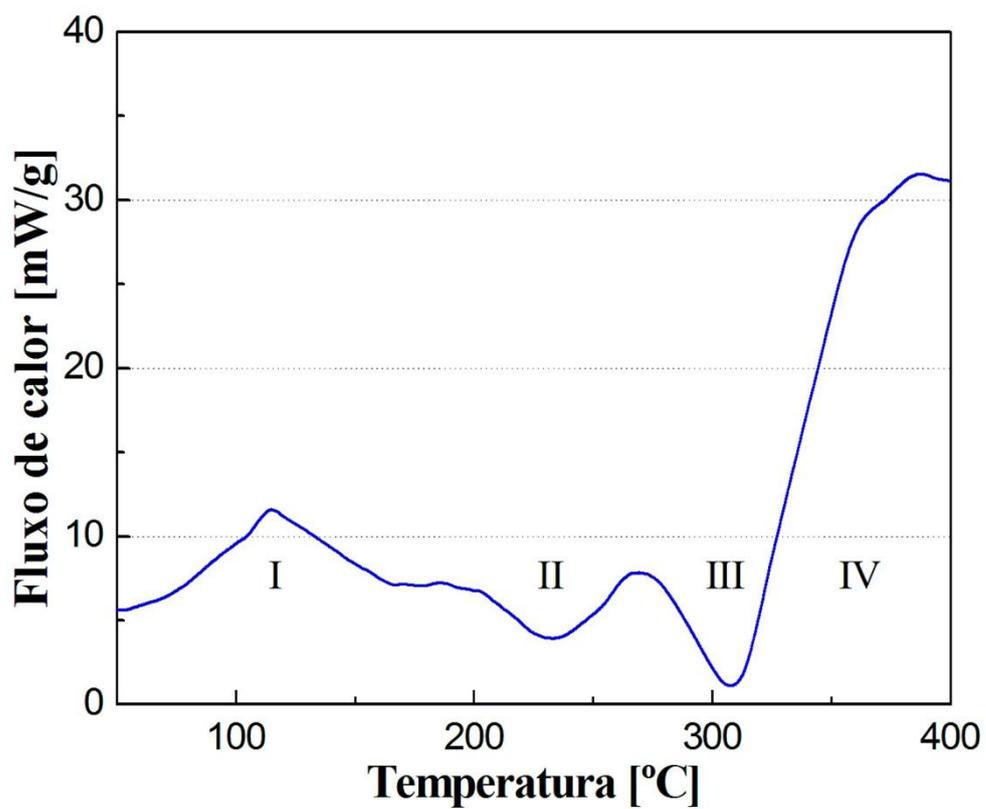


Figura 51 - Curva de fluxo de calor do material tratado criogenicamente em relação ao material tal como recebido.

5 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Todas as amostras dos ensaios de desgaste mostraram acréscimo de volume retirado com a evolução do produto S·N, como mostrado na Fig. 42. Uma vez que a força de contato foi mantida em torno de 50mN para todos os ensaios, prevalece a variação da distância de deslizamento e a teoria de Archard pôde ser confirmada. Como esperado, as amostras como recebidas mostraram a maior perda de volume em cada uma das distâncias de deslizamento avaliadas. Vale notar nesse gráfico, que as curvas das amostras revestidas e das criogenicamente tratadas se cruzaram depois do terceiro ponto de medição. Essa transição revela que cada um dos tratamentos aplicados apresenta uma faixa de maior efetividade em função da profundidade, embora ambos tragam reduções do desgaste para toda a distância de deslizamento. O revestimento de CrN aprimora mais intensamente a resistência ao desgaste na superfície, deste modo, seu efeito de reduzir o volume de material removido ocorre principalmente em menores distâncias de deslizamento.

Para a compreensão dos fenômenos envolvidos, é preciso analisar a evolução da calota de desgaste em um material revestido. Depois que a camada revestida é perfurada, a área de interação de desgaste com a esfera e abrasivo exibe duas regiões, uma zona de revestimento de CrN e outra região exposta de substrato da liga de alumínio. Com a evolução do volume de desgaste, a razão entre as superfícies expostas do revestimento e do substrato de alumínio na zona de desgaste vai se tornando cada vez menor. Por esse motivo, as taxas de desgaste das amostras revestidas e das como recebidas se aproximam com um aumento da distância de deslizamento. Por outro lado, a progressão da curva das amostras tratadas criogenicamente mostra um comportamento diferente. Em distâncias de deslizamento menores, a perda de volume das amostras tratadas criogenicamente é menor do que das amostras como recebidas, mas ainda maior do que as revestidas. Contudo, o efeito do tratamento criogênico não é limitado à superfície [51], o aperfeiçoamento da resistência ao desgaste pôde ser medido em distâncias maiores de deslizamento.

A mesma tendência foi verificada para os resultados da taxa de desgaste (Fig. 43). Em teoria, a taxa de desgaste de uma amostra não revestida e tratada criogenicamente deve ser constante sobre toda a distância de deslizamento [74]. De qualquer modo, muitos efeitos podem influenciar a dependência da taxa de desgaste com a distância de deslizamento. O efeito mais provável para a diferença observada na taxa de desgaste seria estimar em excesso

a remoção de volume em distâncias menores de deslizamento devido à dificuldade de medir o diâmetro da calota nessas condições [70]. Como mostra a Fig. 21, as amostras não revestidas mostram uma faixa larga de esmaecimento em volta do contorno da calota. Isso de fato torna a tarefa de medir o diâmetro da calota um pouco menos precisa e, por conseguinte, o volume perdido. Outros autores encontraram comportamentos semelhantes para materiais dúcteis não revestidos [69]. Além disso, dificuldades adicionais de medição nesse tipo de ensaio podem ser causadas por calotas que não espelham exatamente o formato da esfera. Outros cientistas relataram sobre dois possíveis efeitos [75]: primeiro, uma elevação pode se formar em volta da calota. Isso normalmente acontece se materiais dúcteis são examinados, como é o caso. Para evitar ou minimizar esse efeito, a força de contato foi reduzida para 50mN (0.05N); segundo, a calota pode exibir um formato elíptico (visão seccional) com bordas arredondadas. Em ambos os casos, o volume calculado não representaria o volume real retirado. A fim de verificar se tais fenômenos aconteceram, foi usada a perfilometria por contato (Fig. 37) e por confocal laser (Fig. 38) para determinar o formato das calotas. Como mostrado, esses efeitos foram satisfatoriamente evitados nos ensaios das amostras. Deste modo, atribui-se o comportamento encontrado nas três primeiras calotas de desgaste ao regime de transição entre o desgaste de superfície e o desgaste em regime permanente.

Como já mencionado na seção Materiais e Métodos, a espessura do revestimento não pôde ser medida com um microscópio ótico já como rotina dos ensaios de desgaste, que representa ser o método clássico de medição. A pequena espessura do revestimento impediu a medição do diâmetro da calota interna. Por essa razão, a espessura do revestimento foi medida dentro de outra calota gerada independentemente dos ensaios de desgaste em si, essa calota foi propositalmente produzida à borda lateral da amostra. A já descrita preparação da MCC foi o método mais prático e rápido para medir a espessura do revestimento sem que houvesse interferência do processo de polimento que, inevitavelmente, produz efeitos indesejáveis de abaulamento das bordas.

Assim determinada, a espessura do revestimento foi então usada para calcular as taxas de desgaste, tanto do substrato quanto do revestimento, dentro de uma mesma rotina. Três métodos de análise diferentes foram avaliados. Esses métodos exibiram resultados semelhantes (Fig. 49). Todos os métodos são modelos matemáticos baseados na lei de Archard e usam o volume retirado, o diâmetro da calota e a distância deslizada para calcular as taxas de desgaste [78]. Cada método de cálculo possui aspectos positivos e negativos, por

essa razão, o resultado de cada um é sutilmente diferente. O método de Dupla Intercepção, por exemplo, coloca ênfase em distâncias de deslizamento menores, que são normalmente as distâncias com maior possibilidade de imprecisão de medidas. Por outro lado, ambas as taxas de desgaste são divididos por $S \cdot N$, que pode ser medido muito mais precisamente do que o diâmetro das calotas, o que diminui os desvios das medidas [78]. O método Allsoop (V_c -AT) também coloca forte ênfase nas calotas menores, uma vez que se baseia em uma regressão linear para calcular k_s . O problema envolvido na análise baseada na regressão linear é o alto peso individual dos pontos de medição. Para evitar essa forte influência e expandir a análise, o terceiro método trabalha com uma regressão de uma função polinomial. Usando esse método, coloca-se mais ênfase nas maiores calotas de desgaste [78]. O objetivo era avaliar se havia um método mais adequado entre os escolhidos, mas não foi possível elegê-lo. Contudo, tal uniformidade de resultados mostrou que os dados coletados exibiram satisfatória conformidade com os modelos matemáticos.

Os resultados também mostram (Fig. 45) que o tratamento criogênico reduz a taxa média de desgaste em 26% (sobre toda a distância de deslizamento) se comparados aos resultados das amostras como recebidas. Levando em consideração os parâmetros específicos desse tribossistema, isso representa um claro aperfeiçoamento nas propriedades de desgaste para a liga de alumínio associada com tal tratamento. Outros autores mencionaram a possibilidade de formação de fases secundárias duras em suas pesquisas com o tratamento criogênico em ligas semelhantes de alumínio, são essas fases $Mg_{17}Al_{12}$, $AlCu_3$, Al_7Cu_2Fe , $MgZn_2$ ou Al_2Cu [50,52,76,77]. Como mostrado na Tab.4, os elementos Mg, Cu e Fe estão presentes na liga de alumínio analisada.

Considerando todas as distâncias de deslizamento analisadas e respectivas calotas de desgaste, uma redução da taxa de desgaste de 29% foi atingida devido ao revestimento de CrN. O nitreto de cromo é conhecido como um bom revestimento quando se deseja aprimorar a resistência ao desgaste, por tal razão, uma redução na taxa de desgaste era esperada [44,45]. Porém, o revestimento de materiais dúcteis apresenta certas limitações, uma vez que pode acontecer o descolamento do filme ou a formação de trincas na camada depositada, principalmente nos casos de contatos severos que venham a provocar deformações do substrato [49]. Para evitar tais efeitos indesejados, baixas cargas de contato foram usadas neste trabalho, entre a esfera e a amostra. A redução na taxa de desgaste de 29% é maior do que a esperada, uma vez que a camada de revestimento possui uma espessura de

apenas 660nm. Esta espessura é inclusive menor do que o diâmetro médio das partículas abrasivas (1 μ m).

Outros ensaios foram necessários para investigar a influência do tratamento criogênico sobre o revestimento de CrN, e também para o oposto. O material que foi revestido e depois tratado criogenicamente (CrN-ULTP) obteve os resultados mais expressivos. A redução na taxa de desgaste encontrada foi de 45%, o que representa aumento da resistência ao desgaste de 81%. Quando a ordem de aplicação dos beneficiamentos foi invertida, esses resultados não se repetiram em intensidade. Para o material que foi tratado criogenicamente e depois revestido (ULTP-CrN), a redução da taxa de desgaste foi de apenas 25%, ficando pouco abaixo do desempenho do material apenas tratado criogenicamente. A superposição entre o revestimento de CrN e o tratamento criogênico profundo foi mais bem sucedida quando a ordem respectiva CrN-ULTP foi adotada (Fig. 44).

Ao considerar o regime permanente de desgaste, apenas a partir da quarta tomada da distância de deslizamento (Fig. 47), os resultados são menos acentuados, mas ainda expressivos. O material de melhor desempenho foi aquele revestido e depois tratado criogenicamente com 32% de redução da taxa de desgaste seguido pelo material apenas criogenicamente tratado com 25%, o material apenas revestido com 17% e o material que recebeu o tratamento criogênico antes do revestimento com 15%. Contudo, a análise dos resultados não se conteve apenas no regime permanente, em razão da necessidade de descrever a evolução do processo de desgaste em toda sua amplitude, e pela própria natureza dos métodos de análise de ensaios perfurantes. Observando apenas o regime de transição (Fig. 46), representado pelas três primeiras calotas, os resultados são ainda mais expressivos, com destaque para o material CrN-ULTP que atingiu acréscimo na resistência ao desgaste da ordem de 136%. Esse resultado sugere que o tratamento criogênico pode ter favorecido a aderência do filme.

Devem ser observados os mecanismos de desgaste envolvidos nesses ensaios. Como mostrado na Fig. 39, o microcorte foi o mecanismo predominante em todas as amostras, contudo, não absolutamente. Foram comparadas as amostras CR, ULTP e CrN+ULTP. Também é possível observar indícios da ocorrência de microsulcamento nessas amostras, pelo material existente nas bordas dos riscos, porém menos pronunciado. A Fig. 40 exhibe microidentações periódicas como resultado de provável rolamento de partículas dentro dos

sulcos de desgaste por deslizamento. O material como recebido mostra ranhuras de desgaste mais profundas e espaçadas, as outras duas amostras (ULTP e CrN+ULTP) apresentam aspecto de desgaste muito semelhantes entre si, embora a resistência ao desgaste de cada um tenha sido substancialmente diferente. Deste modo, ou as reduções das taxas de desgaste não foram refletidas nas relações entre os mecanismos de desgaste ou essas relações sofreram mudanças muito sutis para que pudessem estar associadas a esse comportamento.

Os resultados dos ensaios de desgaste também não estão relacionados a modificações no tamanho de grão, como mostrado pela Tab. 10. O tratamento criogênico profundo não alterou essa propriedade, já que as medidas entre o material como recebido e o tratado criogenicamente são estatisticamente equivalentes.

A propriedade mecânica mais frequentemente associada à resistência ao desgaste é a dureza do material, contudo, essa associação não se aplica a todas as circunstâncias e parâmetros que caracterizam um sistema tribológico. Nem sempre a dureza acompanha o sentido de variação da resistência ao desgaste. Esse aparenta ter sido o caso deste trabalho. Foi verificado que as amostras tratadas criogenicamente exibiram uma pequena redução da dureza, embora a resistência ao desgaste tenha sido desproporcionalmente aprimorada se comparadas às amostras revestidas. Para as amostras que receberam o revestimento, a dureza do substrato foi indesejavelmente reduzida em 36% (Fig. 45). Essa redução representa uma consequência do processo de deposição devido ao aquecimento do substrato.

Em linhas gerais, a dureza de um material representa a sua resistência localizada à penetração. No entanto, para que ocorra o desgaste de um material dúctil, algum material deve ser removido e a simples penetração individual não é suficiente para isso, já que o volume é somente deslocado. O processo de desgaste abrasivo é dinâmico e complexo, as partículas abrasivas tanto deslizam quanto rolam na configuração de três corpos. Se tivessem sido encontradas apenas evidências de microcorte, dever-se-ia considerar a dureza como fator determinante ou então a presença de microfase dura. Esse não foi o caso, além disso, a dureza não acompanhou a resistência ao desgaste (Fig. 48). Contudo, as relações entre os mecanismos de desgaste entre os tratamentos não revelaram significativa modificação, então o microsulcamento e as microidentações poderiam explicar o aumento da resistência ao desgaste, mesmo com diminuição da dureza, pois dependem de microfadiga para o destacamento de material. Em tese, ao tornar o material mais dúctil, a vida em fadiga em

baixo ciclo tende a aumentar. Essa explicação cabe relativamente bem para os materiais que receberam o revestimento, em decorrência do aquecimento do processo de deposição que pode ter dissipado as zonas GP e os precipitados. Infelizmente, a intensidade do aquecimento do material não foi revelado pela empresa responsável, por se tratar de segredo industrial. É possível estimar que a temperatura do substrato durante a deposição certamente ultrapassou a faixa entre 175°C e 205°C. Essas temperaturas são relatadas para precipitação das ligas da série 6xxx por períodos de 1h a 18h, de acordo com as especificações de cada material [1]. Esse efeito sobre a resistência ao desgaste pode ser melhor visualizado no regime permanente, a partir do qual se diluem as influências da camada revestida sobre a resistência ao desgaste. Por outro lado, este argumento não se encaixa no comportamento do material do tipo ULTP, haja visto que a dureza não foi proporcionalmente tão afetada (-4,7%) em comparação com o material CrN (-36,3%), inclusive, houve pequena recuperação dessa propriedade para o material CrN-ULTP em relação ao material CrN e ainda assim a resistência ao desgaste foi incrementada entre eles.

Deste modo, considerando as características do sistema tribológico quanto a combinação dos mecanismos de desgaste, a variação da dureza do substrato não poderia ser desprezada. Porém, os resultados demonstraram que a dureza não foi o único fator contribuinte para alterar o desgaste micro abrasivo, principalmente para o material tratado criogenicamente.

O material do tipo ULTP foi então analisado quanto a sua caracterização microestrutural. Como ponto de partida, foi utilizada a difração de raios-X na procura de fases precipitadas. Essa técnica não se mostrou eficaz para detectar tais microestruturas, pelo menos na baixa proporção de elementos de liga do alumínio AA-6101. As modificações entre as proporções dos picos relativos aos planos cristalográficos geralmente indicam a ocorrência de recristalização, mas somente podem ser assim consideradas quando são realizadas em uma mesma amostra. A hipótese de ter havido recristalização devido ao tratamento criogênico profundo não foi verificada, pelo menos não de forma conclusiva, pois o tamanho de grão se mostrou praticamente inalterado. O material do tipo ULTP então foi examinado por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão e novamente comparado ao material tal como recebido. As mesmas microestruturas foram encontradas em ambas as amostras, mas devido à heterogeneidade da nanoestrutura, não foi possível avaliar se havia diferenças significativas na proporção entre zonas GP ou outros tipos de precipitados. De qualquer

modo, esta comparação tem caráter qualitativo, pois o tratamento estatístico nesse caso se apresentou impraticável por diversas razões, entre as quais se destacam o elevado número de amostras que seriam necessárias aliado ao fato do equipamento pertencer a outra instituição.

O ensaio de varredura de calorimetria diferencial foi então utilizado como última ferramenta para confrontar o material tratado criogenicamente com o material como recebido. Os resultados das curvas de fluxo de calor em função da temperatura (Fig. 51) mostraram que a dinâmica de precipitações do material ULTP não é a mesma encontrada no material CR. O primeiro pico endotérmico sugere maior presença de zonas GP no material ULTP, sendo as mesmas dissolvidas pelo aquecimento até 160°C. Os outros picos exotérmicos localizados em torno das temperatura de 230°C e 310°C representam os processos de precipitação das fases β'' e β' , porém, essas precipitações em maior intensidade no material tratado criogenicamente sugerem que essas fases foram precipitadas com elementos de liga dissolvidos previamente das zonas GP, ou ainda que as zonas GP de maiores dimensões sobreviventes da dissolução poderiam nuclear e acelerar a formação de tais precipitados, isso em decorrência de uma taxa de aquecimento relativamente alta de 20K/min [79, 80]. Deste modo, o ensaio de varredura de calorimetria diferencial sugere que as zonas GP em maior proporção no material ULTP possuem papel principal no acréscimo da resistência ao desgaste.

5.1 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Diante de tudo que foi exposto, são listadas como principais conclusões deste trabalho:

- O tratamento criogênico profundo promoveu maior resistência ao desgaste micro abrasivo da liga de alumínio AA 6101 T4, com ganho médio de 35%. Este acréscimo é relacionado à precipitação em maior quantidade de zonas de Guinier-Preston, contudo, sem afetar significativamente os tratamentos térmico e mecânico da liga, ou seja, sem alterar de forma intensa a dureza do material, sem gerar ou dissolver precipitados maiores ou mudar o tamanho médio de grão;
- O revestimento de CrN por PVD também contribuiu para o aumento da resistência ao desgaste micro abrasivo, com ganho médio de 42%, mas sua influência foi mais expressiva na superfície e suas vizinhanças. O aquecimento do processo de deposição provocou a diminuição da dureza do substrato, afetando assim parte dos tratamentos térmico e mecânico da liga, muito provavelmente inclusive da precipitação;
- A combinação entre o tratamento criogênico profundo e o revestimento CrN deve ser realizada na ordem CrN-ULTP, pois a resistência ao desgaste aumentou em 81% em comparação ao material como recebido, caso contrário, não haverá ganho de desempenho com o TCP. Os resultados da ordem inversa (ULTP-CrN) mostraram que o aquecimento do processo de deposição de CrN praticamente anula os efeitos do tratamento criogênico profundo, ou seja, esse aquecimento elimina as mudanças microestruturais e dissolve as zonas GP, pelo menos da forma como foi conduzido;
- Inesperadamente, os métodos de análise de ensaios perfurantes falharam em avaliar simultaneamente as taxas de desgaste do substrato e do revestimento de CrN, pois não refletiram as diferenças encontradas com as taxas de desgaste médias. Os resultados deste trabalho não apontam boas respostas à adoção de tais métodos de análise para revestimentos de filmes tão finos.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Metals Handbook, Heat Treating, ASM International 4 (10) (1991).
- [2] Mark Milliken, Cryogenic treatment of production components in high-wear rate wells, Rocky Mountain Oilfield Testing Center Test Report May 23, (2002) 3–29.
- [3] Rawlins, C.B., EPRI Transmission Line Reference Book: Wind-Induced Conductor Motion (Orange Book), Electric Power Research Institute, 1979.
- [4] Azevedo, C.R.F., Henriques, A.M.D., Pulino Filho, A.R., Ferreira, J.L.A., Araújo, J.A., Fretting fatigue in overhead conductors: rig design and failure analysis of a Grosbeak aluminium cable steel reinforced conductor, Eng. Fail. Anal. 16 (2009) 136–151.
- [5] Bryson, W.E., Cryogenics, Hanser Gardner Publications, 1999, 210p.
- [6] da Silva, F.J., Franco, S.D., Machado, A.R., Ezugwu, E.O., Souza Jr, A.M., Performance of cryogenically treated HSS tools, Wear 261 (2006) 674–685.
- [7] Barron, R.F., Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance, Cryogenics 22 (8), (1982) 409–413.
- [8] Meng, F., Tagashira, K., Azuma, R., Sohma, H., Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment, ISIJ International 34 (1994) 205–210.
- [9] Collins, D.N., Cryogenic treatment of Tool Steels, Advanced Materials & Processes, 154 (6), (1998) H23–H29.
- [10] Huang, J.Y., Zhu, Y.T., Liao, X.Z., Beyerlein, I.J., Bourke, M.A., Mitchell, T.E., “Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel”, Materials Science Engineering A, 339, (2003) 241–244.
- [11] Singh, P.J., Guha, B., Achar, D.R.G., "Fatigue life improvement of AISI 304L cruciform welded joints by cryogenic treatment". Engineering Failure Analysis, 10, (2003) 1–12.
- [12] Lulay, K.E., Khan, K., Chaaya, D., “The effect of cryogenic treatments on 7075 Aluminum Alloy”, J. of Mat. Eng. and Perform., 11(5), (2002) 479–480.
- [13] Chem, P., Malone, T., Bond, R., Torres, P., Effects of cryogenic treatment on the residual stress and mechanical properties of an aerospace aluminum alloy, 5th Conference on Aerospace Materials, Process, and Environmental Technology (AMPET), (2002), Von Braun Center Huntsville, Alabama, 5pp.
- [14] Lugscheider, E., Kramer, G., Barimani, C., Zimmermann, H., PVD coatings on aluminium substrates. Surface and Coatings Technology, (1995) 497–502.
- [15] Zeng, L.R., Song, Z.M., Wu, X.M., Li, C.H., Zhang, G. P., Room-temperature workability of 6063 alloy for fitting clamps of overhead conductor lines Materials and Design 65 (2015) 187–192.

- [16] Chong GAO, Yang LUAN, Jun-chuan YU, Yue MA, Effect of thermo-mechanical treatment process on microstructure and mechanical properties of 2A97 Al–Li alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 2196–2202.
- [17] Callister, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC, 5ª edição, 2002.
- [18] Martins, M.M.M., *Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082*. Dissertação Universidade de Aveiro, (2008).
- [19] ASM Metals Handbook, Desk Edition, (1998).
- [20] ASM Handbook Volume 20: Materials Selection and Design, (1997).
- [21] Siddiqui, R.A., Abdullah, H.A., Al-Belushi, K.R. Influence of aging parameters on the mechanical properties of 6063 aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 102 (2000) 234–240.
- [22] Totten, George, Mackenzie, Scott, *Handbook of Aluminum, Volume 1, USA*. (2003).
- [23] Ezuber, H., El-Houd, A., El-Shawesh, F., A study on the corrosion behavior of aluminium alloys in seawater. *Materials and Design*, (2008) 801–805.
- [24] Santos, R.G., *Transformações de fases em materiais metálicos*. Editora Unicamp, (2006).
- [25] Miao, W. F., Laughlin, D. E.. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022. *Scripta Materialia*, Vol. 40, No 7, (1999) 873–878.
- [26] Korngiebel, E., et al, On the Kinetics of the Decomposition of Al-Mg-Si Alloys, *Physica Status Solidi A*, v.30, (1975), p.K-125.
- [27] Lendvai, J., et al, The Effect of the Temperature of Solution Treatment and Quenching on the Zone Formation Process in Al-Mg-Si Alloys, *Materials Science and Engineering* , v.16, (1974), 85–89.,
- [28] Thomas, G., The Ageing Characteristics of Aluminum Alloys - Electron Transmission Studies of Al-Mg-Si Alloys, *Journal of the Institute of Metals*, v.90, (1961), October, part 2, 57–63.,
- [29] Holmberg, K., Matthews, A., *Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science B.V., The Netherlands, (1994), 442 pp.
- [30] Ramalingam, S., Zheng, L., Film–substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings. *Tribology International*, (1995), 28(3),145 –161.
- [31] Holmberg, K., Ronkainen, H., Matthews, A.. Review: Tribology of thin coatings. *Ceramics Internacional* 26 (2000) 787–795.
- [32] Holmberg, K., Matthews, A., Ronkainen, H., *Coatings Tribology – Contact mechanisms and surface design*, *Tribology International*, Vol 31, (1998) 107–120.

- [33] Kovács, J., et al, The Effect of Preaging at Room Temperature on the Ageing Process of Al-Mg-Si Alloys, *Aluminium*, v.50, (1974), n° 9, 578–581.
- [34] Van Horn, K.R., *Aluminum*, v.1, ASM, 1st printing, Metals Park, Ohio, (1967) 324–327.
- [35] Tichy, J.A., Meyer, D.M., Review of solid mechanics in tribology, *International Journal of Solids and Structures* 37 (2000) 391–400.
- [36] Stachowiak, Gwidon W.; Batchelor, Andrew W. *Engineering Tribology*. Butterworth Heinemann.
- [37] Zum Gahr, K. -H, *Microstructure and wear of materials*, Tribology series 10, (1987) 560.
- [38] Stolarski, T. A. *Tribology in Machine Design*. Butterworth Heinemann, (1990).
- [39] Da Silva, W.M, Binder, R., de Mello, J.D.B., Abrasive wear of steam-treated sintered iron, *Wear* 258, (2005) 166–177.
- [40] Hutchings, I.M. *Tribology friction and wear of engineering material*. Edward Arnold, London. England (1996).
- [41] Zum Gahr, K. -H., Wear by hard particles, *Tribology International* 31, No. 10, (1999) 587-596.
- [42] Hutchings, I.M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Metallurgy & Materials Science Series (1992).
- [43] Angus, H. T., The Significance of Hardness, *Wear* 54, (1979) 33-78.
- [44] Zhou, F., Suh, C.-M., Kim, S.-S., Murakami, R.-I., Sliding-Wear Behavior of TiN- and CrN-Coated 2024 Aluminum Alloy Against an Al₂O₃ Ball. *Tribology Letters* 13, (2002) 173–178.
- [45] Zhou, F., Suh, C.-M., Kim, S.-S., Murakami, R.-I., Tribological behavior of CrN coating on aluminum alloys deposited by arc ion plating. *Journal of Materials Research* 17, (2011) 3133–3138.
- [46] Liang, W.J., Rometsch, P.A., Cao, L.F., Birbilis, N., General aspects related to corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu, *Corrosion Science* 76, (2013) 119–128.
- [47] *Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International 2 (10) (1990).
- [48] Araújo, J. A., & Nowell, D., The effect of rapidly varying contact stress fields on fretting fatigue, *International Journal of Fatigue* 24 (7), (2002) 763–775.
- [49] Guanhong, S., Xiaodong, H., Jiuxing, J., Yue, S., Parametric study of Al and Al₂O₃ ceramic coatings deposited by air plasma spray onto polymer substrate, *Applied Surface Science* 257, (2011) 7864–7870.

- [50] Zhirafar, S., Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of steel and aluminum alloys, Mechanical and industrial Engineering, Thesis Master of Applied Science. (Library and Archives Canada: Concordia University Quebec) (2005).
- [51] Podgornik, B., Majdic, F., Leskovsek, V., Vizintin, J., Improving tribological properties of tool steels through combination of deep-cryogenic treatment and plasma nitriding. *Wear* 288, (2012) 88–93.
- [52] Gui Rong Li, Hong Ming Wang., Yun Cai, Xue Ting Yuan, Behavior of $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ Phases in Mg-Al Alloy Subject to Cycling Cryogenic Treatment, *Key Engineering Materials* 575 - 576, (2013) 390–393.
- [53] Liu, J., Li, G., Chen, D., Chen, Z., Effect of Cryogenic Treatment on Deformation Behavior of As-cast AZ91 Mg Alloy, *Chinese Journal of Aeronautics* 25 ,(2012) 931–936.
- [54] Holmberg, K., Ronkainen, H., Matthews, A., Review: Tribology of thin coatings. *Ceramics International* 26 (2000) 787–795.
- [55] Maissel e Glang, ed. Handbook of thin film technology, 1970.
- [56] Harris, S.G., Doyle, E.D, Vlasveld, A.C., Audy J, Long J.M., Quick, D. Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings. *Wear* 254 (2003) 185–194.
- [57] Hutchings, I.M., Tribology friction and wear of engineering material. Edward Arnold, London. England (1996).
- [58] Rickerby, D.S., Matthews, A., Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering. Led. Blackie. Glasgow and London (1991).
- [59] Ollendorf, H., Schneider, D., Schwarz, Th., Mucha, A., Non-destructive evaluation of TiN films with interface defects by surface acoustic waves. *Surface and Coatings Technology*. 74-75 (1995) 246–252.
- [60] Wolfe, D.E., Singh, J., Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 124 (2000) 142–153.
- [61] Lopes, K.C., Matsuoka, M., Sucasaire, W., Mittani, J.C., Perego, C.C., Tromba, A.C., de Moraes, O.B., Meira, A.O.R. Montagem e caracterização do sistema de deposição assistida por feixe de íons. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n.3, (2006) 131–134.
- [62] Moll, E., Buhl, R., Pulker, H.K., Bergmann, E., Active reactive ion plating (ARIP). *Surface Coatings Technology*. 39/40, (1989) 475–486.
- [63] Skoric, B., Kakas, D., Rakita, M., Bibic, N., Peruskob, D., Structure, hardness and adhesion of thin coatings deposited by PVD, IBAD on nitride steels. *Vacuum* 76 (2004) 169–172.
- [64] Smidt, F.A. *International Materials Reviews*. 35 (1990) 61.

- [65] Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New Jersey, USA, (1992).
- [66] Cuomo, J.J., Rossnagel, S.M.; Kaufman, H.R., *Handbook of ion beam processing technology*, Noyes Publ., New Jersey, USA, (1989).
- [67] Hirvonen, J.K. *Materials Science Report*. 6 (1991) 215.
- [68] Batista, J.C.A., Godoy, C., Matthews, A., Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti, Al)N, TiN and Cr-N coatings, *Tribology International* 35 (2002) 363–372.
- [69] Trezona, R.I. and Hutchings, I.M., Three-body abrasive wear testing of soft materials, *Wear* 233–235, (1999) 209–221.
- [70] Gee, M.G., Gant, A.J., Hutchings, I.M., Kusano, Y., Shiffman, K., Van Acker, K., Poulat, S., Gachon, Y., von Stebut, J., Hatto, P., Plint, G., Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test, *Wear* 259 (2005) 27–35.
- [71] Pogatscher, S., Antrekowitsch, H. Uggowitzer, P.J., Influence of starting temperature on differential scanning calorimetry measurements of an Al-Mg-Si alloy, *Materials Letters* 100, (2013) 163-165.
- [72] Song, W.Q., Krauklis, P., Mouritz, A.P., and Bandyopadhyay, S. (1995). The effect of thermal ageing on the abrasive wear behaviour of age-hardening 2014 Al/SiC and 6061 Al/SiC composites. *Wear* 185, 125-130.
- [73] Ouyang, J., Yarrapareddy, E., and Kovacevic, R. (2006). Microstructural evolution in the friction stir welded 6061 aluminum alloy (T6-temper condition) to copper. *Journal of Materials Processing Technology* 172, 110-122.
- [74] Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*, *Journal of Applied Physics* 24, (1953) 981–988.
- [75] Schiffmann, K.I., Bethke, R., Kristen, N., Analysis of perforating and non-perforating micro-scale abrasion tests on coated substrates, *Surface and Coatings Technology* 200, (2005) 2348-2357.
- [76] Wang, P., Lu, W., Wang, Y., Liu, J., Zhang, R., Effects of cryogenic treatment on the thermal physical properties of Cu76.12Al23.88 alloy, *Rare Metals* 30, (2011) 644–649.
- [77] Jain, C.-C., Bai, C.-Y., Chen, S.-W., Koo, C.-H., The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31-xRE Magnesium Alloys, *Materials Transactions* 48, (2007) 1149–1156.
- [78] Kusano, Y., Van Acker, K., Hutchings, I.M., Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 312–327.
- [79] Miao, W.F., and Laughlin, D.E. A differential scanning calorimetry study of aluminum alloy 6111 with different pre-aging treatments. *Journal of Materials Science Letters* 19, (2000) 201-203.

[80] Miao, W.F., and Laughlin, D.E. Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022. Metall and Mat Trans A 31, (2000) 361-371.