

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

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AÇO AUSTENÍTICO
304 SUBMETIDO À NITRETAÇÃO POR: IMPLANTAÇÃO IÔNICA E
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.**

Andressa Cristiane Zaika

Ponta Grossa

2007

Andressa Cristiane Zaika

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AÇO AUSTENÍTICO
304 SUBMETIDO À NITRETAÇÃO POR: IMPLANTAÇÃO IÔNICA E
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.**

Dissertação apresentada ao programa de
Mestrado em Ciências com área de
concentração em Física da Universidade
Estadual de Ponta Grossa como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIAS.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster.

Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2007

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

Z21p Zaika, Andressa Cristiane
 Propriedades mecânicas e tribológicas de aço austenítico
304 submetido à nitretação por : implantação iônica e implantação
iônica por imersão em plasma . / Andressa Cristiane Zaika. Ponta
Grossa, 2007.
 118p.
 Dissertação (Mestrado em Ciências com área de
concentração em Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
 Co-orientador : Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster

1. Implantação iônica. 2. Plasma. 3. Nitretação. 4. Aço
inoxidável. 5. Dureza. 6. Módulo elástico. I. Serbena, Francisco
Carlos. II. Foerster, Carlos Eugênio. III. T.

CDD: 669.1

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a sua realização:

A **Deus**, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, mesmo naqueles momentos em que eu achava que ele não estava presente.

Ao meu amor, Sandro, pelo carinho e incentivo em todas as horas Aos meus pais e familiares por tudo.

Ao Dr. Francisco Carlos Serbena pela orientação em todos os momentos e sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Dr. Carlos Eugênio Foerster pelos ensinamentos e o auxílio durante a realização dos procedimentos experimentais.

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

Ao grupo de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR pelo auxílio nos testes de nanodureza, seminários e discussões.

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

Ao Dr. Mario Ueda, INPE, São José dos Campos, pela realização do 3IP sobre as amostras.

Ao Dr. Paulo César Soares júnior (DEFIS/UFPR), pela realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao grupo de Propriedades Nanomecânicas do departamento de Física da UFPR pelo auxílio nos testes de indentação instrumentada, seminários e discussões.

Ao LORXI- Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da UFPR, pela realização do Raio-X.

Ao Centro de Microscopia eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV.

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

Ao Dr. Ivo A. Hümmelgen pelas medidas de perfil.

Ao Dr. Gerson Kniphoff da Cruz, pela disponibilização do microscópio ótico.

Ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas amostras implantadas com íons de nitrogênio.

Ao Mestre Júlio César Sczancoski, pelo auxílio com referências bibliográficas e discussões.

Aos colegas do curso de pós-graduação e do laboratório de materiais pela amizade e cooperação durante este trabalho.

Aos funcionários do DEFIS/UEPG, principalmente a Josecler, pelos serviços prestados, pela amizade e inestimável consideração.

A CAPES/PROAP pelo auxílio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- AÇOS INOXIDÁVEIS.....	3
2.1-INTRODUÇÃO.....	3
2.2-SISTEMA Fe-Cr-Ni.....	3
2.3-O AÇO AUSTENÍTICO E SUAS COMPOSIÇÕES.....	7
2.4- MICROESTRUTURAS E PROPRIEDADES.....	11
3- IMPLANTAÇÃO IÔNICA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.....	16
3.1- IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	16
3.1.1-PODER DE FREAMENTO NUCLEAR E ELETRÔNICO.....	18
3.1.2-ALCANCE E PEFIS DOS ÍONS IMPLANTADOS.....	20
3.2-IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.....	21
4- PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	25
4.1-DUREZA.....	25
4.2-MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	26
4.3-INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	27
5- PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	33

5.1-ATRITO.....	33
5.2-DESGASTE.....	34
5.2.1-DESGASTE ADESIVO.....	34
5.2.2-DESGASTE ABRASIVO.....	36
6- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
6.1-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS IMPLANTADAS.....	43
6.2-IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	44
6.3-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS IMPLANTADAS POR 3IP.....	45
6.4-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	49
6.5-INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	49
6.6-COEFICIENTE DE ATRITO E DESGASTE.....	50
6.7-PERFILOMETRIA.....	52
6.8-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
6.9-MICROSCOPIA ÓTICA.....	55
7- RESULTADOS	57
7.1-DETERMINAÇÕES DAS CONDIÇÕES DE ELETROPOLIMENTO.....	57
7.2-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM Θ - 2Θ	59
7.2.1-AMOSTRAS IMPLANTADAS E AMOSTRAS NITRETADAS POR 3IP.....	59
7.3-DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO DAS AMOSTRAS IMPLANTADAS E 3IP.....	62
7.4-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA.....	69
7.4.1-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA COM ESFERAS DE 100Cr6.....	69
7.4.2-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA COM ESFERAS DE WCCo.....	80

7.5-DESGASTE.....	90
8- DISCUSSÃO.....	94
8.1- FASES FORMADAS PELA NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.....	94
8.2- DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO.....	96
8.3- COEFICIENTE DE ATRITO E DESGASTE.....	99
9- CONCLUSÕES.....	102
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Sítios intersticiais da austenita [5].....	4
Figura 2.2: Sítios intersticiais da ferrita [5].....	4
Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr, mostrando os campos de existência da ferrita e da austenita [4].....	5
Figura 2.4: Diagramas ternários do sistema Fe-Cr-Ni para: (a) 650°C e (b) 1000°C, elementos em % peso [6].....	6
Figura 2.5: Modificação da composição a partir do aço inoxidável 304 [7].....	10
Figura 2.6: Variação do limite de escoamento, limite da resistência mecânica, alongamento e estrição com teor de ferrita [4].....	13
Figura 2.7: Contribuições para o limite de escoamento do: (a) aço 304 recristalizado; (b) aço 304 não recristalizado e (c) aço 347 [14].....	15
Figura 3.1: Representação do aparato experimental para implantação iônica [15].....	17
Figura 3.2: Representação esquemática do fenômeno de implantação iônica [16].....	19
Figura 3.3: Aparato experimental utilizado no processo de 3IP [15].....	22
Figura 3.4: Mecanismo proposto por Kölbel [26].....	23
Figura 4.1: Esquema do aparelho utilizado em ensaios de indentação instrumentada [33].....	28
Figura 4.2: Representação de uma seção de teste de indentação instrumentada durante e após a aplicação de uma carga sobre um material elasto-plástico [39].....	29
Figura 4.3: Carga aplicada x profundidade de penetração indentador [33].....	30
Figura 5.1: Representação do cisalhamento ocorrido após o deslizamento entre dois corpos [50].....	35

Figura 5.2: Desgaste abrasivo [51].....	37
Figura 5.3: Representação de algumas das técnicas utilizadas em testes de desgaste, a figura (a) representa um teste de risco para uma única passada, (b) com movimento recíproco, (c) com múltiplas passadas, todas elas para baixas velocidades, (d) máquina do tipo pendulo para uma única passada sobre o material e (e) para uma única passada, ambas (d) e (e) são máquinas para velocidades altas [53].....	38
Figura 5.4: Processos de desgaste abrasivo [47].....	39
Figura 5.5: Esquema simplificado do desgaste abrasivo. Onde F_T é a força tangencial, F_N é a força normal ou carga aplicada e θ é o ângulo de inclinação das asperezas [54].....	40
Figura 5.6: Esquema dos parâmetros encontrados em testes de risco utilizados no estudo do desgaste [53].....	41
Figura 5.7: Efeito da orientação, tamanho, módulo de elasticidade, dureza e fragilidade da segunda fase sobre um desgaste abrasivo [46].....	42
Figura 6.1: Perfis de implantação e suas respectivas energias para se obter uma concentração atômica em forma de plateau de 1%.....	45
Figura 6.2: Esquema para visualização do sistema usado para o processo de eletropolimento, onde a conexão em vermelho ilustrada na fonte corresponde ao pólo negativo e em preto ao pólo positivo.....	47
Figura 6.3: Esquema do mecanismo para ensaio de risco recíproco utilizado [51].....	51
Figura 6.4: coeficiente de atrito em função do deslocamento em teste de risco realizado sobre a amostra com 27% de N^+ , com uma carga aplicada de 5N, deslocamento de 9m e meia amplitude de 1mm: (a) módulo do coeficiente de atrito, dados não filtrados; (b) um	

aumento da região do gráfico a ;(c) dados filtrados para o teste mostrado no gráfico a em função do coeficiente de atrito e do deslocamento.....	52
Figura 6.5: Perfil realizado na trilha de desgaste; (a) amostra sem ultra-som, (b) com a realização de ultra-som sobre a superfície da amostra.....	53
Figura 6.6: Perfil obtido da trilha desgastada mostrando a relação das áreas de desgaste segundo a equação 6.1.....	54
Figura 7.1: Amostra não tratada submetida a diferentes tempos de eletropolimento (a) gráfico de dureza; (b) módulo elástico.....	58
Figura 7.2: Espectros de difração das amostras implantadas.....	60
Figura 7.3: Difração de raios-x para amostras implantadas com N por 3IP.....	61
Figura 7.4: Curvas de carregamento e descarregamento das amostras implantadas com diferentes doses de nitrogênio.....	63
Figura 7.5: Dureza das amostras de aço inoxidável AISI 304 implantadas com diferentes doses de nitrogênio.....	64
Figura 7.6: Dureza das amostras 3IP.....	65
Figura 7.7: Módulo Elástico das amostras implantadas ionicamente para diferentes doses de implantação.....	67
Figura 7.8: Módulo elástico das amostras 3IP.....	68
Figura 7.9: Fotos de MEV e variação do coeficiente de atrito em função do deslocamento para as amostras implantadas com 1% de N ⁺ : (a) 1,2m, (b) 6m, (c) 12m e (d) 24m, com carga de 1N e meia amplitude e 1mm.....	70
Figura 7.10: MEV e variação do coeficiente de atrito em função do deslocamento para as amostras implantadas submetidas a teste de desgaste por teste recíproco durante 6m, com carga de 1N e meia amplitude de 1mm: (a) amostra não tratada, (b) amostra 1% de	

N^+ , (c) amostra com 3% de N^+ e (d) amostra com 9% de N^+72

Figura 7.11: Fotos de microscopia eletrônica de varredura, sendo fotos da esfera (cima) e fotos da amostra (baixo): (a) corresponde a amostra não tratada, (b) a amostra com 1% de implantação de N^+ , (c) amostra com 3% de implantação de N^+ e (d) amostra com 9% de implantação de N^+ , com carga aplicada de 1N e distância de deslizamento de 9m.....74

Figura 7.12: MEV, Risco e Perfil para amostras: (a) não tratada, (b) 1% de N^+ , (c) 3% de N^+ e (d) 9% de N^+ , com deslocamento de 12m, carga aplicada de 1N e meia amplitude de 2mm.....76

Figura 7.13: (a) corresponde à foto de microscopia eletrônica de varredura MEV da amostra implantada com 3% de N^+ com deslocamento de 0,2 m e carga aplicada de 1N, (b) deslocamento de 1m e (c) deslocamento de 6m.....78

Figura 7.14: Análise da esfera de 100Cr6 para três diferentes pontos após teste de risco sobre uma amostra com 1% de implantação, carga de 1N, meia amplitude de 2mm e deslocamento de 12m.....79

Figura 7.15: mostra o risco realizado sob 5 a amostra não tratada implantada com cargas de 1 e 5N, distância de deslizamento de 9m.....81

Figura 7.16: Teste de risco sobre amostras implantadas realizado com esfera de WC(Co) com deslocamento de 9m e carga de 5N.....82

Figura 7.17: Perfil realizado sobre as amostras implantadas com N^+ , com 9m de distância de deslizamento e carga aplicada de 5N.....83

Figura 7.18: Amostra não tratada 3IP submetida a teste de risco com diferentes cargas aplicadas, distância de deslizamento de 9m.....84

Figura 7.19: Teste de risco realizado sobre amostras de aço 304 implantadas por 3IP realizado com esfera de WC(Co) com distância de deslizamento de 9m e carga de 5N.....	85
Figura 7.20: Perfil das amostras 3IP.....	86
Figura 7.21: Microscopia ótica, risco e perfil da amostra não tratada 3IP para cargas aplicadas de (a) 1N, (b) 2N, (c) 5N e (d) 12,25N.....	87
Figura 7.22: Microscopia ótica, risco e perfil: (a) não tratada, (b) TT=2h e T=320°C, (c) TT=2h e T=400°C e (d) TT=4h e T=387°C.....	89
Figura 7.23: Taxa de desgaste para amostras implantadas com diferentes doses de nitrogênio.....	91
Figura 7.24: Taxa de desgaste para as amostras 3IP em função das condições de implantação.....	92
Figura 7.25: Taxa de desgaste para as amostras não tratadas em função da carga aplicada.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais elementos de liga (em % em peso) de alguns aços inoxidáveis austeníticos da norma AISI [4]. Em amarelo destaca-se o aço inoxidável AISI 304 utilizado em nosso trabalho.....	8
Tabela 6.1: Concentração atômica e suas respectivas energias.....	44
Tabela 6.2: Soluções utilizadas na tentativa de se obter o processo de polimento químico ou de eletropolimento em aço AISI 304 [55].....	46
Tabela 8.1: Evolução das fases em função das condições de nitretação.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

SÍMBOLOS LATINOS

A	Área de contato projetada
A_T	Área total desgastada
A_1	Área da trilha desgastada
A_2	Área do sulcamento esquerdo
A_3	Área do sulcamento direito
a_0	Raio de Bohr
c	Constante
dE	Diferencial de energia
dV	Diferencial de volume
Dx	Diferencial de distância
E	Módulo de elasticidade
E_i	Módulo elástico do indentador
E_0	Energia inicial do íon incidente
E_r	Módulo reduzido
e	Carga do elétron
F_N	Força normal
$F(h_c)$	Função matemática de calibração do indentador
H	Dureza
H	Profundidade máxima
h_c	Profundidade de contato

h_f	Profundidade de impressão residual ou final
h_s	Deslocamento da superfície no perímetro de contato
k	Coeficiente de desgaste
L	Distância de deslizamento
$P(x)$	Probabilidade de um íon ser incorporado ao substrato
P	Carga aplicada
$P_{m\acute{a}x}$	Carga máxima aplicada
S	Rigidez
V	Volume desgastado
W_{ad}	Taxa de desgaste por adesão
W_{ab}	Taxa de desgaste por abrasão
x	Distância

SÍMBOLOS GREGOS

α'	Martensita
ϵ	Nitretos $Fe_{2-3}N$
ϕ	Fluência dos íons implantados
γ	Austenita
γ'	Nitretos Fe_4N

γ_N	Austenita expandida
δ	Ferrita
μ	Coeficiente de atrito
θ	Ângulo de incidência
σ	Fase intermetálica
ν	Razão de Poisson

ABREVIATÕES

Al	Alumínio
C	Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DEFIS	Departamento de Física
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
EFE	Energia de falha de empilhamento
Fe	Ferro
IF	Instituto de Física
II	Implantação iônica
3IP	Implantação iônica por imersão em plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
N ⁺	Íons de nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
P	Fósforo
Si	Silício
S	Enxofre
Ti	Titânio
TT	Tempo de Tratamento
T	Temperatura de tratamento
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
V	Vanádio
WC(C0)	Carbeto de tungstênio

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a caracterização de propriedades mecânicas e tribológicas de amostras de aço inoxidável austenítico 304 quando submetido a implantação iônica com nitrogênio e a implantação iônica por imersão em plasma.

As amostras foram implantadas ionicamente por N^+ em concentrações atômicas de 1% a 27%, em um perfil de platô com profundidade aproximada de 200 nm. As amostras foram nitretadas também por imersão em plasma em temperaturas de até 400°C e tempos de até 4 hs.

As técnicas utilizadas para caracterizar as superfícies modificadas durante este trabalho foram a difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva e microscopia ótica. As medidas de dureza e módulo de elasticidade foram obtidas através de técnica de indentação instrumentada. O coeficiente de atrito foi determinado utilizando um tribômetro linear recíproco, com esferas de 100Cr6 e de WC(Co), com trilhas de 1 ou 2 mm de meia amplitude, deslocamentos variados e também diversas cargas.

Os resultados são comparativos entre as amostras implantadas com nitrogênio e as amostras submetidas a 3IP. Observa-se que a maior dose de implantação iônica de nitrogênio equivale em termos de dureza à nitretação por 3IP em 387°C durante 4 horas. Já, a taxa de desgaste das amostras implantadas aumenta com a dose de implantação enquanto que para as amostras nitretadas por 3IP, a taxa de desgaste diminui com o aumento do tempo e da temperatura de nitretação.

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize the mechanical and tribological properties of AISI 304 austenitic stainless steel submitted to N^+ ion implantation and Nitrogen plasma immersion ion implantation (PI3). The ion implantation conditions were to obtain a plateau distribution of N ions in atomic concentrations of up to 27%. The PI3 nitretation were performed at temperatures up to 400°C for 4 h.

The samples were characterized by θ -2 θ X-ray diffraction in Bragg-Bretano condition, scanning electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy and optical microscopy. The hardness and elastic modulus were obtain by using the nanoindentation technique. The tribological properties were measured by a linear reciprocating tribometer, with spheres of 100Cr6 and WC(Co), with loads up to 12 N.

The results compare the mechanical properties of ion implanted samples with those submitted to PI3. The hardness of the highest ion implanted dose (27%) is equivalent to the sample nitrided by PI3 at 387°C for 4 hs. The wear rate of the ion implanted samples increases with dose. For the PI3 samples, the wear rate decreases with increasing time and temperature of the nitriding process.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os aços são os materiais metálicos de maior utilização em aplicações industriais. Dentre estes, destacam-se os aços inoxidáveis austeníticos por possuírem elevada resistência à corrosão e oxidação. Esta classe de aços contém: Cromo, carbono, nitrogênio, níquel e manganês. Ligas de aço austenítico com pouca quantidade de carbono são usadas em processos de soldagem devido a sua baixa susceptibilidade a sensitização provocada por este processo [1].

Os aços inoxidáveis austeníticos, apesar de apresentarem boa resistência à corrosão, não possuem elevada resistência ao desgaste. Desta forma, tratamentos de endurecimento de superfície são necessários para melhorar as suas propriedades tribológicas. Estes métodos de modificação de superfícies estendem-se desde a nitretação convencional por plasma, a implantação iônica por imersão em plasma e são usados com o objetivo de aumentar a dureza de superfície e manter ou até melhorar a resistência à corrosão [2].

Neste trabalho, algumas propriedades mecânicas e tribológicas do AISI 304, foram investigados após serem submetidos à implantação iônica de N^+ e a implantação iônica assistida por imersão em plasma (3IP). Propriedades mecânicas e tribológicas foram obtidas através de testes de indentação instrumentada e por tribômetro linear recíproco, respectivamente.

No capítulo 2 desta dissertação é apresentada uma breve revisão sobre os aços inoxidáveis austeníticos onde são abordadas as principais características destes aços, como a sua composição, microestrutura, fase, mecanismos de endurecimento e características mecânicas. Os processos de implantação iônica e de implantação iônica por imersão em plasma são descritos no capítulo 3. No capítulo 4 é relatada a técnica de indentação instrumentada utilizada nas propriedades mecânicas. No capítulo 5 são descritas as propriedades tribológicas: atrito e desgaste. No capítulo 6 o procedimento experimental, como: a preparação e tratamento das amostras, as condições de implantação iônica e 3IP utilizados e as técnicas experimentais empregadas para caracterizar as propriedades mecânicas e tribológicas, são relatadas. Os resultados obtidos são descritos no capítulo 7. No capítulo 8 tem-se a discussão dos resultados obtidos. Conclusões são relatadas no capítulo 9.

CAPÍTULO 2: AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

2.1-INTRODUÇÃO

Os aços são materiais de grande utilização industrial devido à sua produção em grande escala, com custo relativamente baixo e também com propriedades mecânicas que apresentam níveis moderados e de alta resistência [3]. Os ferros e os aços constituem cerca de 80 % em peso das ligas metálicas de utilização industrial [3].

Em 1912, a firma Krupp, patenteou como aços inoxidáveis austeníticos os aços que contém 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono [4]. Surgiu assim um novo material que poderia ser largamente usado pela indústria química para aplicações a alta temperatura e a utilização em meios agressivos, mas que ainda apresentava problemas de corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento de cromo das regiões vizinhas aos contornos de grãos e a precipitação de carbonetos nestes locais. Hoje, a utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a uma combinação de vários fatores, entre estes estão: a propriedade de resistência à corrosão e à oxidação, a resistência mecânica a quente, a ductibilidade e a soldabilidade.

2.2-Sistema Fe-Cr-Ni

Os aços inoxidáveis possuem algumas fases predominantes dentre elas: a austenita, a ferrita e a martensita.

A fase austenita possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, representada na figura 2.1. Nos aços a austenita permite uma maior quantidade de

carbono dissolvida na matriz o qual proporciona um aumento na dureza. A fase ferrita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, representada na figura 2.2, e cuja solubilidade do carbono é baixa. A fase martensítica consiste de uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. A martensita é uma fase muito dura, porém frágil.

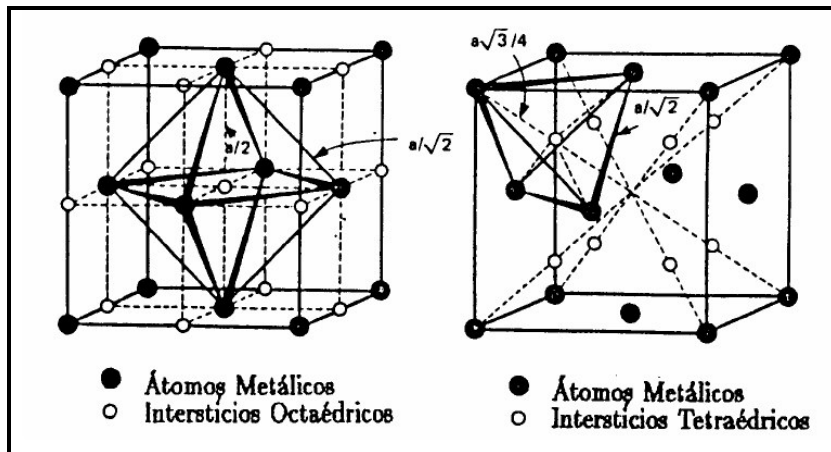


Figura 2. 1: Sítios intersticiais da austenita [5].

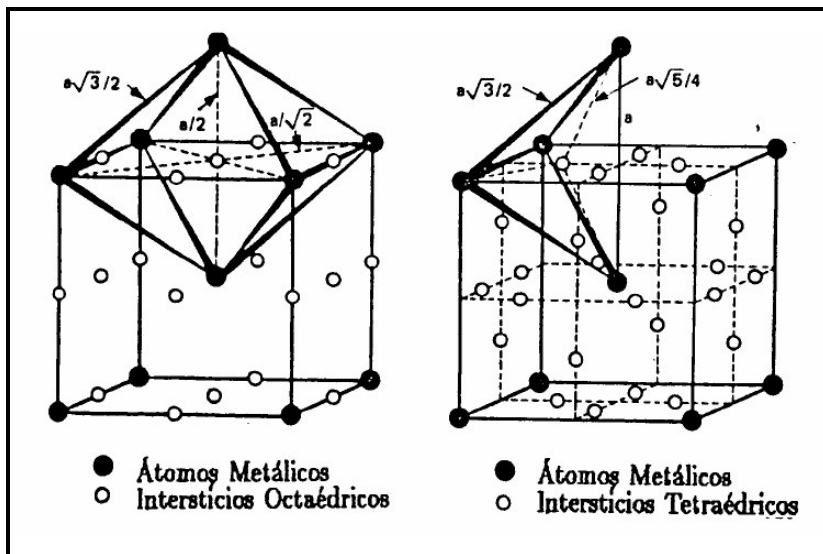


Figura 2. 2: Sítios intersticiais da ferrita [5].

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços inoxidáveis com matriz predominantemente austenítica. As ligas que pertencem a este grupo podem apresentar

no estado bruto uma estrutura ferrítica, uma estrutura austenítica ou uma estrutura ferrítica-austenítica (Duplex), podendo-se ainda encontrar a presença da fase sigma [4].

A solidificação no sistema Fe-Cr se inicia com a formação da ferrita. Quando a ferrita tem origem no processo de solidificação ela é denominada ferrita δ . A figura 2.3 é o diagrama de fases Fe-Cr, onde é observado que a medida que a quantidade de cromo aumenta a existência da austenita (γ) é reduzida e para quantidades maiores que 13% de Cr a ferrita é estabilizada [4].

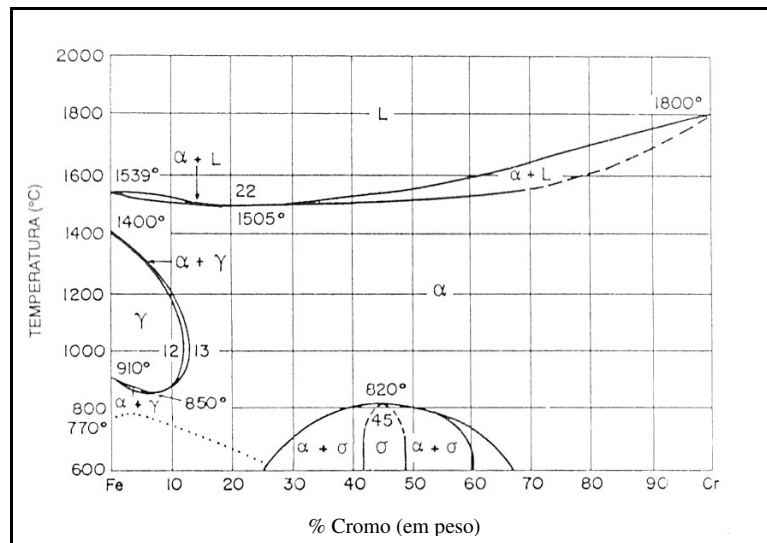


Figura 2.3-Diagrama de equilíbrio Fe-Cr, mostrando os campos de existência da ferrita e da austenita [4].

A figura 2.4 mostra dois diagramas ternários do sistema Fe-Cr-Ni, o primeiro para 650°C e o outro para 1000°C. É possível observar para (a) a presença da austenita, da ferrita e da fase sigma de acordo com a porcentagem em peso de cada elemento; para (b) temos a presença da ferrita nas regiões mais ricas em cromo, e a presença austenita nas regiões mais ricas em níquel [6].

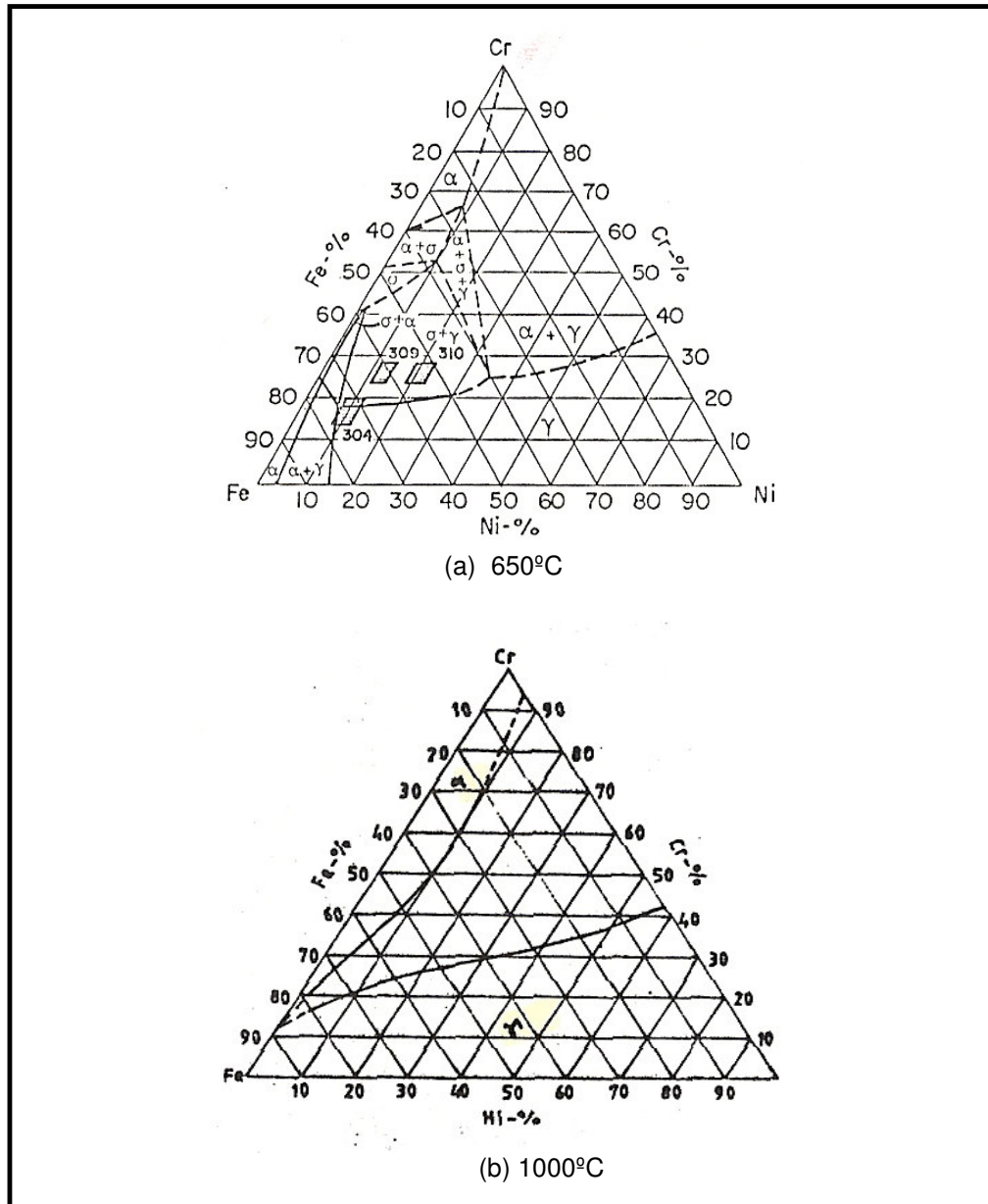


Figura 2.4: Diagramas ternários do sistema Fe-Cr-Ni para: (a) 650°C e (b) 1000°C , elementos em % peso [6].

Numerosas fases podem existir na microestrutura dos aços inoxidáveis, dentre elas: ferrita δ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensitas induzidas por deformação. O resfriamento rápido da austenita à temperatura ambiente

leva a formação da martensita [3]. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a matriz consiste basicamente de uma austenita Fe-Cr-Ni com parâmetro de rede de aproximadamente 3,6 Å. Quando expostos a temperaturas que variam de 500°C a 900°C, podem formar carbonetos e fases intermetálicas [4]. As fases intermetálicas são: a fase sigma σ , a fase χ e as fases de Laves, onde as duas primeiras causam o empobrecimento da matriz em elementos como Cr, Mo, Ti, Nb e V, e a terceira, apesar de causar perda de ductilidade e empobrecimento em Mo, Ti e Nb, causa um considerável endurecimento. As matrizes e a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos dependem da história térmica do aço e podem não ser completamente austeníticas podendo ser encontrada a presença de ferrita δ [3].

A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm forte influência nas propriedades do material [4].

2.3- O aço austenítico e suas composições

O aço austenítico possui a fase austenita presente a temperatura ambiente devido à presença de níquel e cromo em quantidades suficientes para estabilizá-las.

Os aços apresentam composições diferentes e específicas de acordo com as exigências de cada país. Para os aços da norma americana AISI temos alguns exemplos de composições de acordo com a tabela 2.1:

Designação	Carbono (Max)	Manganês (Max)	Silício (Max)	Cromo	Níquel	Outros elementos
301	0,15	2,0	1,0	16,0-18,0	6,0-8,0	–
302	0,15	2,0	1,0	17,0-19,0	8,0-10,0	–
303	0,15	2,0	1,0	17,0-19,0	8,0-10,0	Fósforo = 0,2 Enxofre = 0,15min
303Se	0,15	2,0	1,0	17,0-19,0	8,0-10,0	Fósforo = 0,2 Enxofre = 0,15min
304	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-10,5	–
304L	0,03	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-12,0	–
304N	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-10,5	Nitrogênio = 0,10-0,16
308	0,08	2,0	1,0	19,0-21,0	10,0-12,0	–
309	0,20	2,0	1,0	22,0-24,0	12,0-15,0	–
310	0,25	2,0	1,5	24,0-26,0	19,0-22,0	–
314	0,25	2,0	1,5	23,0-26,0	19,0-22,0	–
316	0,08	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	Molibdênio = 2,0-3,0
316L	0,03	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	Molibdênio = 2,0-3,0
316N	0,08	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	Molibdênio = 2,0-3,0 Nitrogênio = 0,10-0,16
317	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	11,0-15,0	Molibdênio = 3,0-4,0
317L	0,03	2,0	1,0	18,0-20,0	11,0-15,0	Molibdênio = 3,0-4,0
321	0,08	2,0	1,0	17,0-19,0	9,0-12,0	Titânio = 5 x C(min)
330	0,15	2,0	1,5	14,0-17,0	33,0-37,0	–
347	0,08	2,0	1,0	17,0-19,0	9,0-13,0	Nióbio = 10x C(min)

Tabela 2.1: Principais elementos de liga (em % em peso) de alguns aços inoxidáveis austeníticos da norma AISI [4]. Em amarelo destaca-se o aço inoxidável AISI 304 utilizado em nosso trabalho.

A função de cada elemento no aço inoxidável austenítico é segundo [4,7]:

✓ **Cromo:** elemento de liga mais importante, pois aumenta consideravelmente a resistência à corrosão e a oxidação. O aumento de cromo nos aços inoxidáveis austeníticos desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de ferrita e das fases intermetálicas δ e χ e aumenta a atividade do carbono favorecendo a formação de compostos $M_{23}C_6$.

✓ **Níquel:** é forte estabilizador da austenita e aumenta a atividade do carbono, aumenta também a resistência à corrosão sob tensão em soluções e tem pequena influência quanto à corrosão localizada.

✓ **Carbono:** ao mesmo tempo em que aumenta a resistência mecânica e estabiliza a austenita, o carbono é indesejável por causar corrosão intergranular.

✓ **Silício:** desestabiliza a austenita e aumenta a atividade do carbono, aumenta a resistência à corrosão em ambientes com alta concentração de ácido nítrico (HNO_3) e a resistência à oxidação, diminui a resistência à corrosão localizada (pois as partículas de SiO_2 são atacadas preferencialmente), mas quando em solução sólida, o Si aumenta a resistência à corrosão.

✓ **Manganês:** Diminui a atividade do C e do N na austenita, estabiliza a austenita ajudando a diminuir os efeitos provocados pela ferrita δ e pela fase σ e tem pouca influência direta sob os efeitos de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos.

✓ **Molibdênio:** melhora o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos em água do mar e também a resistência à corrosão localizada e a corrosão sob tensão, mas por outro lado acentua a formação de ferrita δ , das fases σ e χ e Fe_2Mo .

✓ **Enxofre:** sua presença torna o aço mais frágil durante trabalhos a quente. A sua introdução se dá durante o processo de fabricação sendo considerado como impureza.

✓ **Fósforo:** aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste, mas diminui a resistência ao choque aumentando a fragilidade do material.

✓ **Titânio e Nióbio:** reduzem tensões intergranulares. O teor mínimo de Ti e de Nb é de **5 e 10** vezes a porcentagem de C, respectivamente.

✓ **Terras Raras:** Em pequenas quantidades tem influência na corrosão intergranular. O cério segrega em contornos de grão e dificulta a formação de $M_{23}C_6$.

A figura 2.5 mostra os elementos químicos que podem ser adicionados à composição do aço inoxidável austenítico 304 para a obtenção de outros aços inoxidáveis austeníticos com as propriedades desejadas.

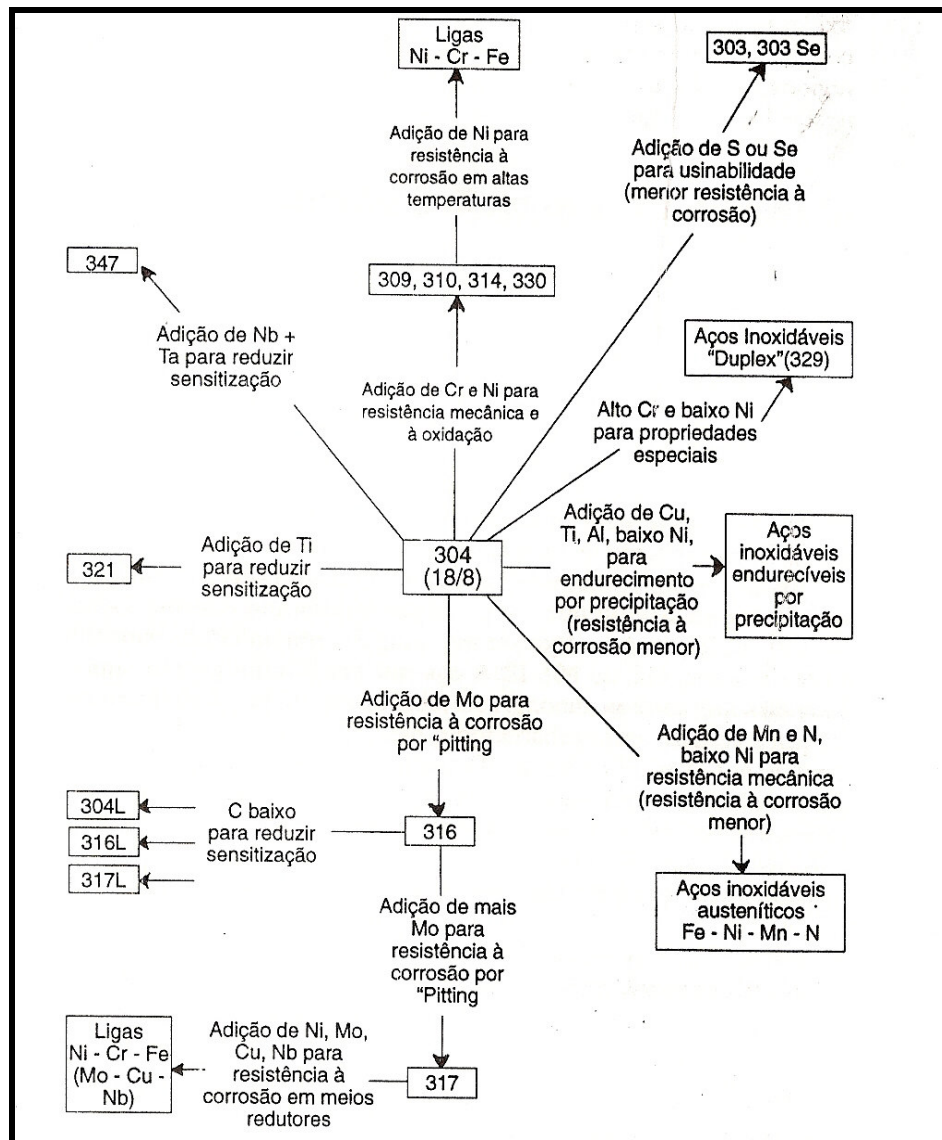


Figura 2.5: modificação da composição a partir do aço inoxidável 304 [7].

2.4- Microestruturas e Propriedades

As microestruturas obtidas durante o processo de solidificação dos aços são provenientes de fatores que atuam no processo, tais como a composição química do aço e da sua velocidade de resfriamento [4].

Das seqüências de solidificação existentes a que apresenta maior interesse é aquela em que a transição da ferrita para a austenita ocorre devido ao fato de que as ligas metálicas que iniciam o seu processo de solidificação pela ferrita são menos suscetíveis a presença de trincas [4].

A energia de falha de empilhamento (EFE) fornece importantes informações sobre as propriedades mecânicas, as distribuições dos defeitos cristalinos, a estabilidade de microestrutura e até da estrutura eletrônica de metais e ligas [8]. Um aumento na EFE causa a diminuição da resistência à fluência, da taxa de encruamento, menor frequência de maclas de recozimento, arranjos não planares de discordâncias (a formação de células de deformação), menor inchamento sob irradiação, menor susceptibilidade à corrosão sob tensão, maior estabilidade da fase cúbica de face centrada (cfc) e variações na relação elétron/átomo e no número de lacunas eletrônicas dos materiais [9, 10].

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais de baixa EFE [4]. A formação de martensita aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição da temperatura de deformação e com o aumento da velocidade de deformação.

Algumas propriedades são muito dependentes da microestrutura como, por exemplo: limite de escoamento, limite da resistência, alongamento, tenacidade, resistência à fadiga, resistência à fluência, condutividade elétrica, coercividade, a

resistência à corrosão e a resistência ao desgaste. Outras tais como: módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento, módulo de Poisson, módulo de compressibilidade, densidade, calor específico e coeficiente de dilatação térmica são menos dependentes da microestrutura [4].

Para aumentar a resistência mecânica de uma liga metálica podemos utilizar alguns mecanismos de endurecimento, sendo os principais: endurecimento por solução sólida, endurecimento por deformação (encruamento), endurecimento por precipitação de partículas coerentes e incoerentes (onde os precipitados atuam como barreiras ao movimento das discordâncias, onde estas discordâncias podem cisalhar ou contornar os precipitados) e endurecimento por refino de grão [11]. Elementos que ocupam posições intersticiais na rede cristalina da austenita, como o nitrogênio e o carbono, causam endurecimento por solução sólida [4].

Uma alternativa para aumentar a resistência mecânica é a deformação a frio, onde se eleva o limite de escoamento e o limite de resistência. O alto encruamento dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se as suas baixas energias de falha de empilhamento [10]. A adição de elementos de liga que causam o endurecimento por precipitação coerente também causa um aumento na resistência mecânica, onde coerência significa que existe uma correspondência entre os parâmetros de rede dos precipitados e da matriz [12]. O endurecimento por dispersão de partículas incoerentes é chamado de mecanismo de Orowan [11].

Os sistemas endurecidos por dispersão de partículas coerentes e incoerentes possuem uma vantagem sobre os sistemas endurecidos por precipitação: estes sistemas têm alta resistência em temperaturas elevadas onde os precipitados tendem a se dissolver na matriz [12].

No ferro, átomos de C e N difundem-se facilmente a temperatura ambiente, mas, em outras ligas é necessário tratamentos a temperaturas elevadas. No caso do C e N em ferro à temperatura ambiente, a interação elástica é muito forte fazendo com que a atmosfera se condense completamente em uma linha de átomos ao longo do núcleo das discordâncias. Este fenômeno é conhecido como atmosfera de Cottrell [11].

O endurecimento causado pela presença de ferrita δ não pode ser considerado do tipo dispersão, pois a ferrita também se deforma plasticamente, contudo ainda é um efeito importante como mostra a figura 2.6 [4].

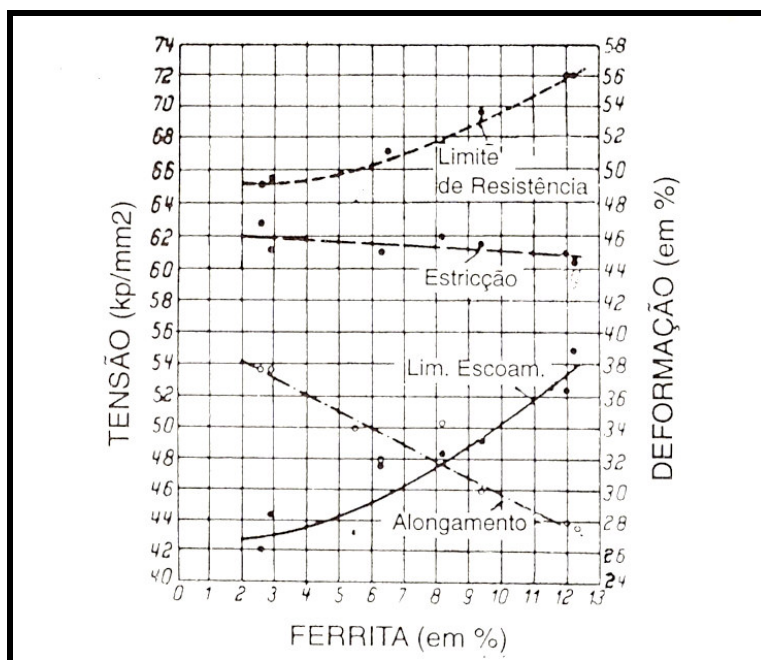


Figura 2.6: Variação do limite de escoamento, limite da resistência mecânica, alongamento e estricção com teor de ferrita [4].

Temos ainda o endurecimento por refino de grão, conhecido como mecanismo de Hall-Petch. Ele não é de grande valia para tamanhos de grão na faixa de 30 a 100 μm . No entanto, se o resfriamento é ultra-rápido a partir do estado líquido, torna-se possível a existência de um tamanho de grão na faixa de 1 a 3 μm . Sob estas condições,

o endurecimento por refino de grão é significativo, já que os processos de solidificação ultra-rápida ampliam consideravelmente a solubilidade dos elementos de liga na austenita [13]. Os tamanhos de grãos são determinados pela temperatura. Para temperaturas mais baixas é obtido um número maior de grãos e, portanto com grãos menores.

Pode-se observar na figura 2.7 que o limite de escoamento para: (a) o aço 304 recristalizado (temperatura final de laminação de 950°C) é bem menor em relação ao aço onde ocorreu alguma precipitação; (b) O limite de escoamento do aço 304 não recristalizado (temperatura final de laminação de 800°C) também é menor do que o aço onde observa-se uma precipitação e a adição de Nióbio; e que c) aço 347 não recristalizado (temperatura final de laminação de 800°C) apresenta o maior limite de escoamento [14].

Também é observado na figura 2.7 que para (a) e (b) tem-se a mesma composição de base, silício, cromo, nitrogênio e mesmo tamanho de grão, já para (c) percebe-se uma quantidade menor de carbono e a adição de nióbio. A figura 2.8 apresenta as contribuições ao aumento do limite de escoamento dos aços AISI 304 e 347.

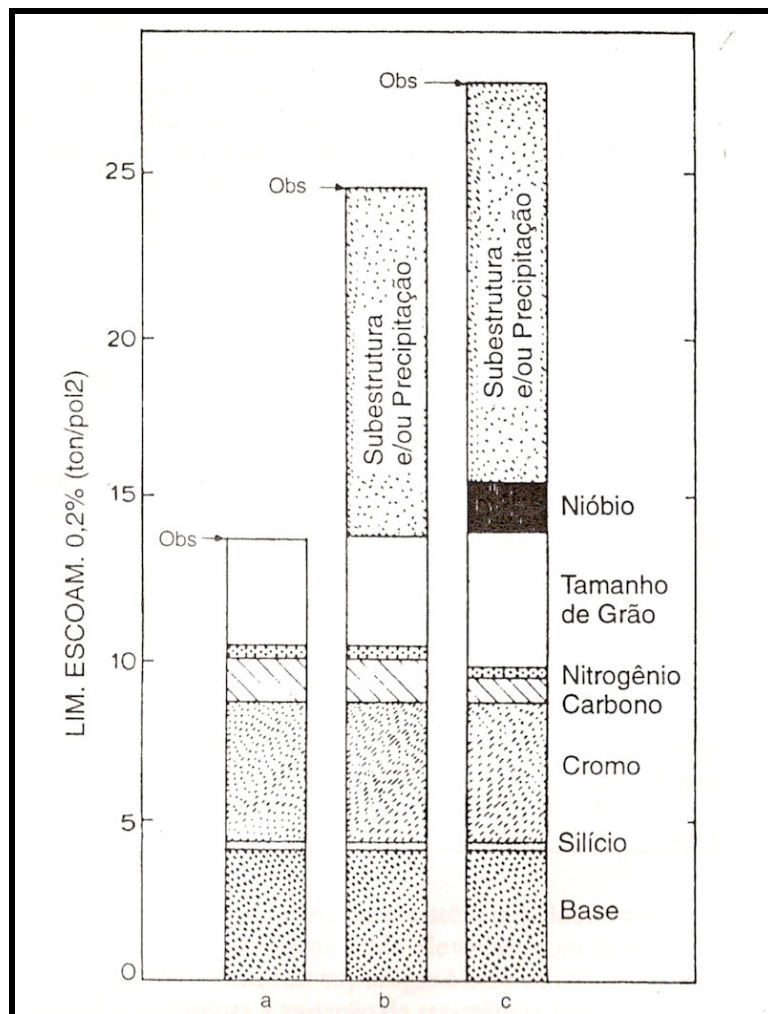


Figura 2.7: Contribuições para o limite de escoamento do: (a) aço 304 recristalizado; (b) aço 304 não recristalizado e (c) aço 347. [14].

CAPÍTULO 3: IMPLANTAÇÃO IÔNICA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

A implantação iônica e a implantação iônica por imersão em plasma são dois dentre os vários processos de nitretação que possibilitam a modificação da superfície a fim de melhorar as propriedades de materiais cerâmicos, polímeros e metais. Utilizando estas técnicas de nitretação, é possível obter no material, fases que são mais duras e resistentes ao desgaste e a corrosão.

Neste capítulo serão descritas as técnicas de implantação iônica e a técnica de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) utilizadas neste trabalho.

3.1-IMPLANTAÇÃO IÔNICA

A implantação iônica é um dentre vários processos de modificação de superfícies e oferece várias possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas [15]. A sua maior vantagem é ser um processo extremamente bem definido, onde os parâmetros espécime implantado, energia de implantação, profundidade de modificação, densidade de corrente e ângulo de incidência podem ser precisamente controlados [16].

A implantação iônica é um processo pelo qual qualquer elemento pode ser introduzido para dentro da superfície de qualquer sólido usando um feixe de íons com alta velocidade e energias que alcançam de 10 keV a vários MeV [16]. Os íons injetados distribuem-se com uma profundidade que depende da energia da partícula, do ângulo de incidência e da composição química do substrato [16, 17, 18].

Um aparato experimental utilizado na implantação iônica é representado na figura 3.1. Ele consiste em um feixe de íons produzidos por uma fonte e sua trajetória é alterada por um campo magnético de modo a selecionar o íon desejado. Os íons então são acelerados em alta velocidade em direção à superfície do substrato, onde íons dissipam a sua energia através de colisões com os átomos do substrato. Os defeitos produzidos por estas colisões juntamente com a presença dos espécimes implantados interagem através de vários processos, produzindo mudanças na microestrutura da região próxima a superfície que resultam em alterações de propriedades químicas e mecânicas.

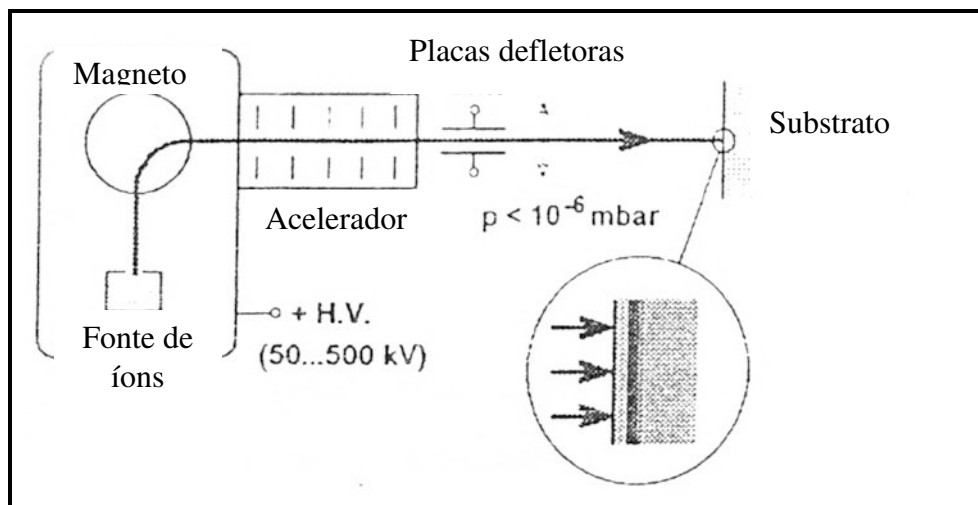


Figura 3.1: Representação do aparato experimental para implantação iônica [15]

O processo de implantação iônica apresenta algumas vantagens [19, 20]:

- Pode ser realizada em temperatura ambiente;
- Pode exceder o limite de solubilidade sólida;
- Não provoca mudanças significativas nas dimensões das amostras;
- Permite controlar a distribuição de profundidade dos íons implantados;

- Não há contaminação da amostra, já que o vácuo utilizado é da ordem de 10^{-4} Pa;
- Não apresenta problemas de adesão, como é o caso da deposição de filmes finos;
- A superfície implantada não apresenta rugosidade, o que favorece o estudo das propriedades mecânicas;

As desvantagens são:

- É uma técnica de alto custo;
- A profundidade de penetração dos íons implantados é baixa;
- Necessidade de alto vácuo para que o processo seja eficiente;
- A amostra deve ser plana.

3.1.1-PODER DE FREAMENTO NUCLEAR E ELETRÔNICO

Os íons que penetram na superfície do material possuem uma distribuição gaussiana em função da profundidade. As flutuações estatísticas decorrentes principalmente do processo de perda de energia dos íons incidentes ao colidirem com os átomos que compõem o material determinam a largura e a forma desta distribuição [20, 21].

Na figura 3.2 o processo de implantação iônica é representado. A colisão primária acontece quando os íons incidentes colidem com os átomos do substrato causando uma colisão secundária. Se a energia transferida para o substrato for suficiente ocorrerão sucessivas colisões propiciando um efeito cascata. Estas colisões mudam a direção do íon incidente e resultam em perda de energia [22].

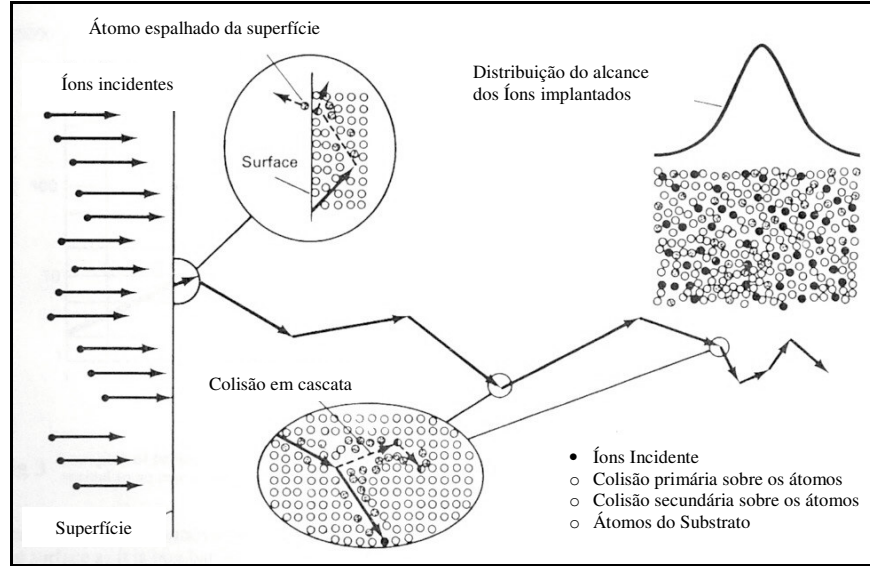


Figura 3. 2: Representação esquemática do fenômeno de implantação iônica [16].

O efeito cascata progride enquanto houver energia suficiente para deslocar átomos da rede cristalina [22]. A perda de energia ou poder de freamento é definido como [23, 24]:

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

onde ΔE é a variação de energia do íon ao percorrer uma distância Δx no meio material.

Este freamento é devido a dois processos distintos: um processo inelástico, chamado freamento eletrônico, e um processo elástico, chamado freamento nuclear.

O poder de freamento eletrônico tem origem na perda de energia do íon incidente através da colisão com os elétrons dos átomos do substrato. Firsov [21] propôs um modelo onde os íons incidentes possuem velocidades menores que a dos elétrons de Fermi do material. De acordo com Lindhard et. al. [21], este modelo prevê que o poder de freamento eletrônico S_{el} é (3.2):

$$S_{el} = \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2 V}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{2/3} V_0} \quad (3.2)$$

onde: N é a densidade atômica do material alvo, a_0 é o raio de Bohr, e_2 corresponde à massa dos elétrons do material alvo, Z_1 é o número atômico do íon incidente, Z_2 é o número atômico dos átomos do material alvo, V_0 é a velocidade orbital do elétron do átomo de hidrogênio e V é a velocidade do íon incidente.

O poder de freamento eletrônico aumenta com a velocidade do íon incidente e portanto é dominante em altas energias.

O processo de freamento nuclear é resultante da colisão elástica entre os íons incidentes e os átomos do material alvo. O potencial de blindagem pode ser assumido como Coulumbiano e descrito como mostra a equação 3.3 [1]:

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

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

3.1.2-ALCANCE E PERFIL DOS ÍONS IMPLANTADOS

O alcance obtido pela distribuição dos íons implantados é caracterizado pela probabilidade $P(x)$ de um íon ser incorporado pelo substrato a partir de uma distância x da superfície. O perfil de concentração ou densidade atômica dos íons implantados $N(x)$ é o produto da probabilidade de implantação pela fluência dos íons implantados ϕ [22]:

$$N(x) = P(x) \phi \quad (3.2)$$

onde: $N(x)$ é a densidade atômica dos íons implantados em íons/cm³;

$P(x)$ é a probabilidade de um íon ser incorporado pelo substrato e é dado em cm⁻¹;

ϕ é a fluência dos íons implantados em íons/cm².

A energia do perfil de deposição representa a energia depositada no substrato em função da profundidade. Esta energia pode ser relacionada com a energia necessária para deslocar os átomos da rede ou associada com a energia proveniente do processo de ionização [13]. Os perfis de energia podem ser calculados por tratamentos analíticos, por simulação de Monte Carlo pelo processo de 'ion-scattering' [22] e ainda pela simulação do programa SRIM [25].

3.2-IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP)

Vários estudos são realizados com a função de melhorar as propriedades de dureza, a resistência ao desgaste e a corrosão de aços inoxidáveis austeníticos através da utilização da implantação iônica por imersão em plasma [19,26].

Os processos convencionais de nitretação por plasma consistem em três etapas: formação do nitrogênio atômico como resultado de diversas reações químicas, absorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça e sua difusão para o interior do material [15].

Na implantação iônica por imersão em plasma (3IP) a peça a ser tratada é imersa em um plasma de baixa pressão e no alvo é aplicada uma alta voltagem negativa (acima

de 10 kV), onde desta forma os íons são acelerados e implantados para dentro da superfície.

A implantação de vários espécimes com alta concentração iônica pode produzir ligas próximas à região de superfície. A implantação iônica por imersão em plasma foi desenvolvida como uma alternativa tecnológica para a implantação iônica convencional. Para o 3IP o plasma é produzido em uma câmara de vácuo de tamanho suficiente para que a nitretação da peça ocorra de todos os lados [15].

A figura 3.3 mostra um esquema de um equipamento utilizado em 3IP.

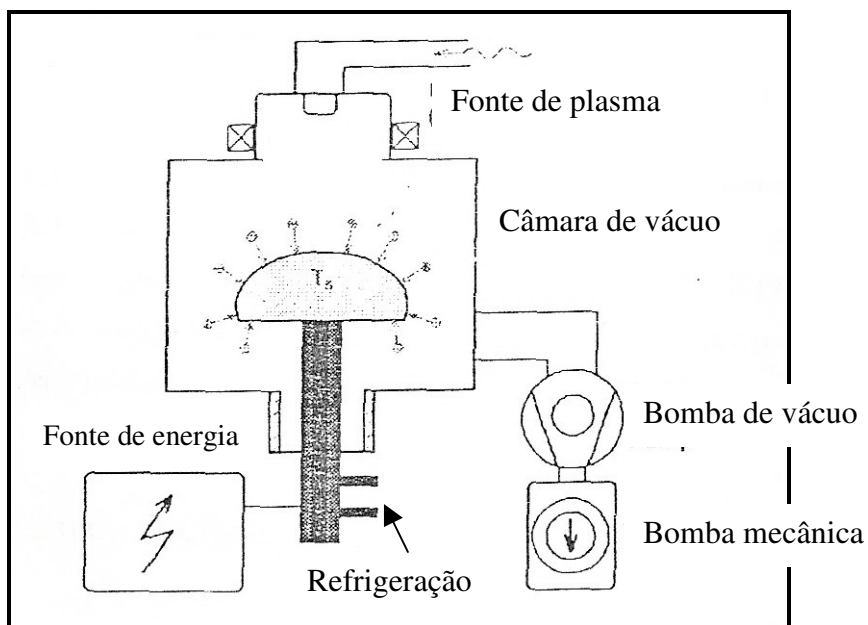


Figura 3.3: Aparato experimental utilizado no processo de 3IP [15].

Um dos primeiros modelos de plasma nitretante foi proposto por Kölbel e não leva em consideração o tipo de espécie que interage com a superfície da amostra [26].

A figura 3.4 ilustra o mecanismo proposto por Kölbel.

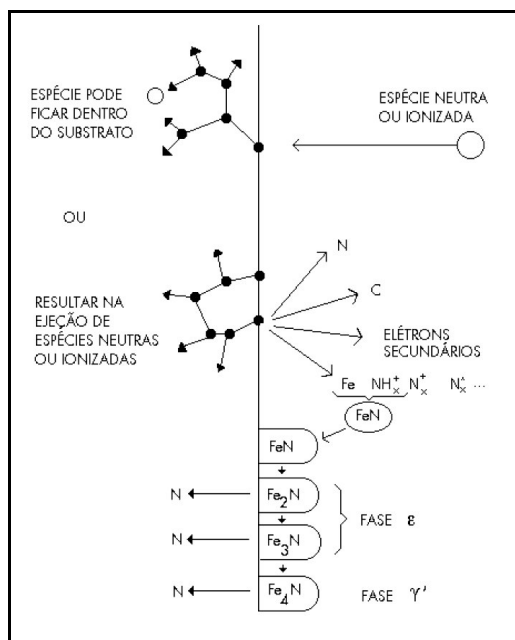


Figura 3.4: Mecânismo proposto por Kölbel [26].

O processo onde átomos são arrancados da superfície pelo processo de sputtering, é chamado de decaagem. Estes átomos reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Estes nitretos se recombinaem formando nitretos mais estáveis. Durante estas recombinações, o excesso de nitrogênio é difundido para dentro da amostra ou volta para o plasma. A camada mais interna formada pela difusão do nitrogênio é chamada de zona de difusão e a zona mais próxima à superfície é a zona de ligação ou de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço. A zona de compostos é formada pelas fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N em uma matriz de ferro [26].

No processo de 3IP pulsos de alta voltagem negativa são aplicados repetidamente sobre o alvo. Os íons do plasma são acelerados em direção ao alvo e são implantados de todos os lados no alvo simultaneamente. Ajustando a frequência de

repetição e o tempo de duração dos pulsos de alta voltagem, a temperatura de tratamento pode ser obtida [27].

A nitretação por 3IP em aços inoxidáveis em temperaturas altas (acima de 450°C) levam a formação de nitretos de cromo, nos contornos de grão e estes diminuem a resistência à corrosão em aços. Tian et. al. mostram que se a nitretação é realizada abaixo de 400°C, é possível se obter melhores propriedades de superfície [28]. A estas temperaturas, a difusão intersticial do nitrogênio é ainda bastante alta, enquanto que a difusão substitucional do cromo é proibida, levando a uma fase metaestável supersaturada chamada austenita expandida.

A austenita expandida é também chamada por alguns autores de fase “S”, tem alta dureza e boa resistência ao desgaste em relação à tensão induzida por compressão pela alta concentração de nitrogênio [28]. Esta fase apresenta um parâmetro de rede maior que o da austenita [29].

Um estudo realizado por **S. Mukherjee** et. al.. [30] mostrou que a implantação iônica por imersão em plasma em aços inoxidáveis austeníticos realizada com baixas energias tem resultados similares ao 3IP realizado com altas energias, tanto para a espessura da camada tratada, a formação de fase e a microdureza. Baixas energias no processo de 3IP levam a uma dureza menor e reduzem as dimensões da camada implantada, no entanto obtém-se uma melhor uniformidade da superfície modificada.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas são de fundamental importância no estudo e na caracterização dos materiais. Descreveremos neste capítulo a dureza, o módulo de elasticidade e a técnica de indentação instrumentada utilizadas neste trabalho.

4.1-DUREZA

A dureza é a propriedade mecânica que fornece uma medida da resistência à penetração [31]. Neste teste, uma carga P é aplicada através de uma ponta de diamante de forma geométrica conhecida em uma superfície e uma impressão de área A é produzida. De forma geral a dureza H é [32, 33]:

$$H = \frac{P}{A} \quad (4.1)$$

Para testes ou ensaios de dureza podem ser utilizadas as técnicas de: macroindentação, microindentação e a indentação instrumentada.

Os ensaios de macroindentação mais utilizados são: o Brinell, o Meyer e o Rockwell [32, 34, 35]. Nos ensaios de microindentação as cargas utilizadas são menores

que 2 N e as impressões deixadas são da ordem de microns. Os principais ensaios de microindentação são: o Knoop e o Vickers [32, 34, 35].

Para as propriedades mecânicas de filmes finos, os testes convencionais não podem ser utilizados, pois as cargas devem ser tão pequenas que as deformações causadas não são observadas por meios óticos. Nestes testes são utilizados equipamentos de indentação instrumentada, criados a partir da década de 90 [33]. Estes aparelhos permitem medir propriedades mecânicas localizadas e dependentes da penetração a partir da superfície [33].

4.2-MÓDULO DE ELASTICIDADE

Quando um material sofre a ação de uma tensão, ele se deforma. Se a tensão não é grande, o corpo retorna a sua forma original e o regime de deformação é dito elástico. O módulo de elasticidade E é definido pela razão entre a tensão τ aplicada pela deformação resultante ϵ_m conforme a equação 4.2 [32, 34, 36, 37]:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_m} \quad (4.2)$$

Alguns fatores como a composição do material, a natureza das forças de ligação entre os átomos que o constituem e a estrutura cristalina influenciam no valor do

módulo elástico [38, 39]. O primeiro a demonstrar experimentalmente esta propriedade foi Robert Hook em 1678 [36].

O módulo elástico de um material pode ser medido através de testes de tensão, medidas de velocidade de propagação do som no material e também por ensaios de indentação instrumentada [34, 40].

4.3- INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Um campo de pesquisa que é bastante desenvolvido é a aplicação de filmes finos e revestimentos para a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais [38, 40]. Em alguns casos os materiais quando se encontram sob a forma de filmes finos apresentam novas propriedades físicas. A determinação de propriedades mecânicas das superfícies modificadas por tratamentos químicos ou térmicos, ou por implantação iônica ou ainda revestida com outros materiais pode ser realizada através de nanoindentação [39].

A indentação instrumentada pode ser realizada para [38]:

- ✓ Determinar a dureza e o módulo elástico de filmes finos e revestimentos;
- ✓ Determinar propriedades mecânicas superfícies de materiais modificados por técnicas de implantação iônica, 3IP e outras;
- ✓ Estudar a tenacidade em relação à fratura de materiais;
- ✓ Analisar propriedades viscoelásticas de polímeros.

A indentação instrumentada consiste em um ciclo de carregamento e descarregamento através da monitoração da carga aplicada em função da profundidade

de penetração. As curvas formadas por estes ciclos podem apresentar diferenças dependendo do material, e através destas informações, determinam-se as propriedades mecânicas do material [33].

O aparelho é constituído por três partes fundamentais mostradas na figura 4.1 [33].

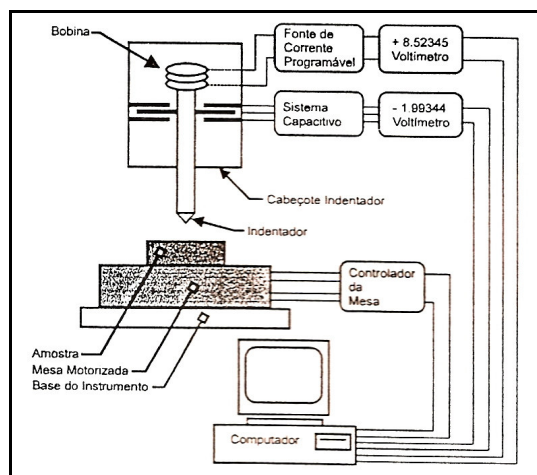


Figura 4.1: Esquema do aparelho utilizado em ensaios de indentação instrumentada [33].

➤ Cabeçote do penetrador: é a parte mais importante, sendo composta por ‘molas’ que permitem o movimento na vertical e uma pequena possibilidade de movimento na horizontal. Por meio da variação de corrente pode-se estabelecer a intensidade da força aplicada na ponta do penetrador na superfície da amostra.

➤ O microscópio: através de uma câmera de vídeo montada no topo do microscópio tem-se a imagem da amostra, possibilitando assim a visualização do local onde será aplicada a carga.

➤ A mesa móvel: local onde as amostras são fixadas e pode ser movimentado nas direções x , y e z .

Estes três elementos devem estar localizados em locais livres de instabilidade de origem mecânica e térmica [38, 40].

Quando uma carga suficientemente grande para causar deformações é aplicada sobre um material, este material se deforma e quando a carga é retirada da superfície do material, este reage de forma elástica restando ainda uma impressão residual sobre a superfície.

Essa recuperação do material devido a aplicação de uma carga é demonstrada na figura 4.2.

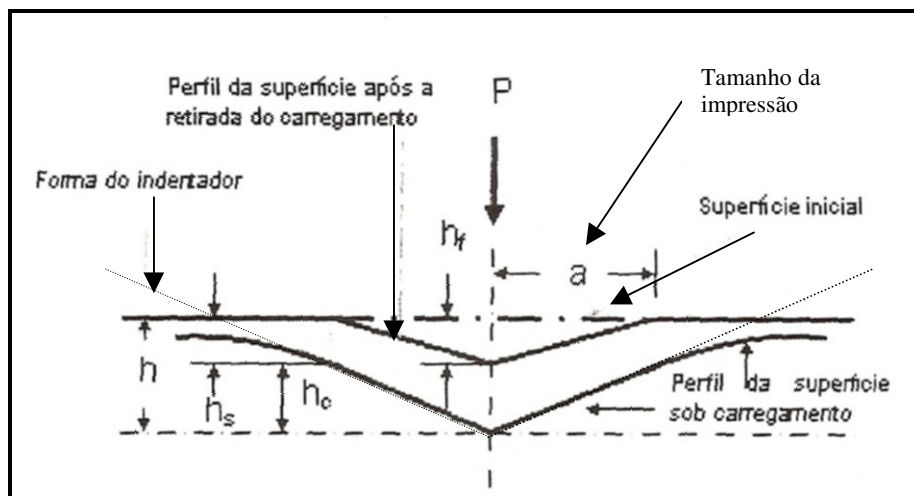


Figura 4.2-Representação de uma seção de teste de indentação instrumentada durante e após a aplicação de uma carga sobre um material elasto-plástico [39].

Conseqüentemente, para qualquer instante t , o deslocamento do penetrador será dado por [39]:

$$h = h_c + h_s \quad (4.2)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Para uma carga máxima P_{max} e para um deslocamento máximo h_{max} temos uma recuperação parcial das deformações elásticas, ficando registrada no material uma impressão residual h_f . Portanto [39]:

$$h_{\max} = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (4.3)$$

O método para se obter a dureza e o módulo de elasticidade em testes de nanoindentação foi formulado por **Oliver e Pharr** [39], a partir de um ciclo de carregamento e descarregamento realizado sob um material e sua respectiva profundidade de contato como mostra a figura 4.3 [33].

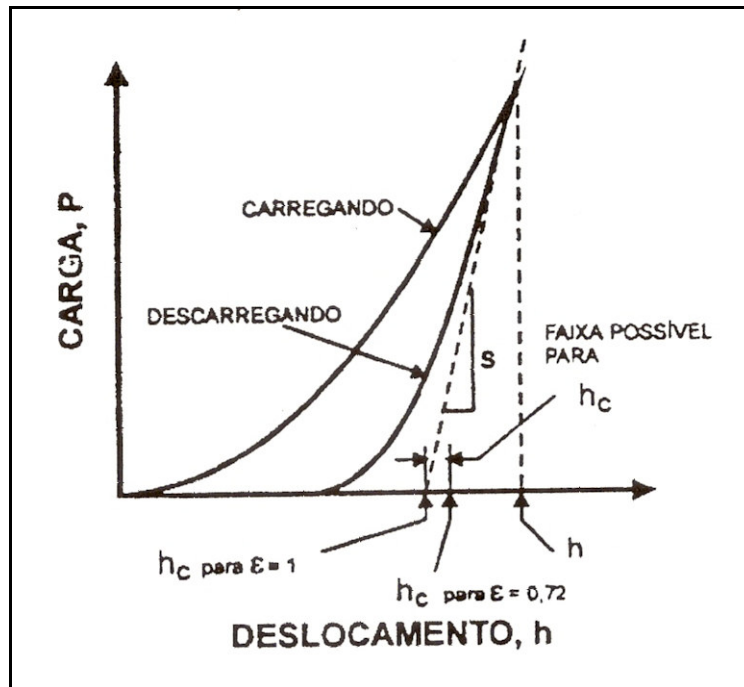


Figura 4.3: Carga aplicada x profundidade de penetração do indentedor [33].

O penetrador também sofre deformações durante o contato com a amostra e esse efeito é considerado no comportamento da curva carga versus deslocamento pela definição de módulo reduzido E_r :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4.4)$$

onde E é o módulo de elasticidade e ν a razão de Poisson da amostra. As grandezas com índice i se referem ao penetrador. Abaixo do ponto de carga máxima na curva de descarregamento calcula-se a rigidez S como sendo a inclinação da porção linear da curva de descarregamento, dada por [39]:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (4.4)$$

Segundo Oliver e Pharr [39], a rigidez está relacionada com o módulo reduzido por:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4.5)$$

onde A é a área de contato projetada para a carga máxima. Considerando que a ponta não se deforma significativamente, A é função da profundidade de contato entre o indentador e a amostra, que se obtém durante a calibragem da ponta:

$$A = F(h_c)$$

Para um indentador ideal do tipo Berkovich, temos:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (4.6)$$

onde h_c é a profundidade de contato dada pela Equação 4.3:

$$h_c = h_{máx} - h_s \quad (4.7)$$

O deslocamento da superfície h_s depende da geometria do indentador:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{máx}}{S} \quad (4.8)$$

onde ε tem valor 0,75 para o indentador Berkovich [39].

CAPÍTULO 5: PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

A tribologia compreende a investigação científica de todos os tipos de atrito, de desgaste e de lubrificação bem como suas técnicas de aplicação [41, 42]. A grande importância da tribologia na indústria é a de estimar o tempo de vida de máquinas ou componentes de sistemas de produção a fim de evitar falhas mecânicas geradas pelo atrito e pelo desgaste, impedindo assim quedas na produção, no faturamento de empresas ou até mesmo acidentes que coloquem em risco a vida de pessoas [43].

Neste capítulo descreveremos as principais características do atrito e dos desgastes adesivo e abrasivo.

5.1- ATRITO

Quando dois materiais são colocados em contato, qualquer tentativa de iniciar um movimento relativo entre elas dará origem a uma força de resistência chamada força de atrito [44].

Historicamente o atrito está relacionado com a descoberta do fogo e da roda [42]. A formação da teoria do atrito se deu por volta dos séculos XVII e XVIII com o desenvolvimento científico [42]. Duas escolas surgiram, uma na França, que enfatizava o estudo da interação mecânica de superfícies como as asperidades, e outra na Inglaterra, qual enfatizava a coesão ou adesão entre os materiais [42].

A escola Francesa publicou em 1699 um estudo que determinava duas leis fundamentais do atrito, freqüentemente chamadas de Leis de Amontons. São elas [42]:

- A força de atrito é proporcional à carga aplicada.
- A força de atrito é independente da aparente área de contato.

5.2-DESGASTE

Baumvol [46, 47] afirma que o desgaste é a remoção gradual de material de uma superfície por meio de uma ação mecânica. Na maioria das aplicações o desgaste pode gerar alterações na forma dos componentes. Existem apenas dois tipos de desgaste: o abrasivo e o adesivo.

5.2.1-DESGASTE ADESIVO

O desgaste adesivo consiste na interação plástica entre as microasperidades superficiais que resultam em adesão local e dentre os processos existentes é o único inevitável [48, 49, 50].

Bowden e Tabor [44] observaram que durante o cisalhamento, quando as junções são muito frágeis, o cisalhamento ocorre na interface e a quantidade de material removido é pequena mesmo que o atrito entre as asperidades seja grande, como mostra

a figura 5.1 (a); quando as junções são mais resistentes que um dos materiais em contato, o cisalhamento ocorre no metal mais frágil e fragmentos deste metal podem ser aderidos ao metal mais duro podendo assim aumentar a quantidade de material removido, como mostra a figura 5.1 (b).

Outra possibilidade é de que as junções realizadas pelas micro-asperidades sejam mais resistentes que ambos os metais então o cisalhamento poderá ocorrer tanto no metal mais duro quanto no metal mais mole, sendo este último com uma probabilidade maior, como mostra a figura 5.1(c). Caso as junções sejam formadas pelo mesmo metal ou similar, os processos de deformação e de soldagem entre as junções sofrem encruamento o que provoca um conseqüente aumento na resistência ao cisalhamento, como mostra a figura 5.1 (d) [50].

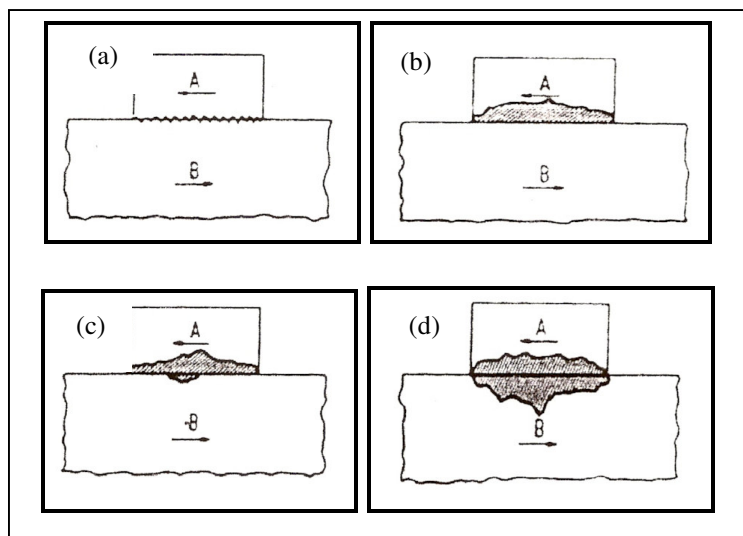


Figura 5.1: Representação do cisalhamento ocorrido após o deslizamento entre dois corpos [50].

O desgaste resultante de um processo adesivo foi descrito por Archard, por:

$$W_{ad} = \frac{V}{L} = k \frac{F_N}{H} \quad (5.1)$$

onde W_{ad} é a taxa de desgaste, k é o coeficiente de desgaste, V é o volume desgastado, L é a distância de deslizamento, F_N é a força normal e H é a dureza do material desgastado. A equação 5.1 leva em consideração a dureza entre as propriedades do material e k é uma constante que depende das características físico-químicas dos materiais em contato.

Para o desgaste adesivo a taxa de desgaste é diretamente proporcional à carga e inversamente proporcional a dureza (H) da superfície desgastada [46]. Não são somente as propriedades adesivas que determinam o volume de material cisalhado, mas também a ação de contaminantes em condições ambientes [46].

5.2.2-DESGASTE ABRASIVO

Outra forma de desgaste é o desgaste abrasivo, envolvendo uma perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre duas superfícies ou substâncias em contato [47]. A figura 5.2 mostra como um material duro pode remover fragmentos de um material mais mole, produzindo assim um desgaste abrasivo.

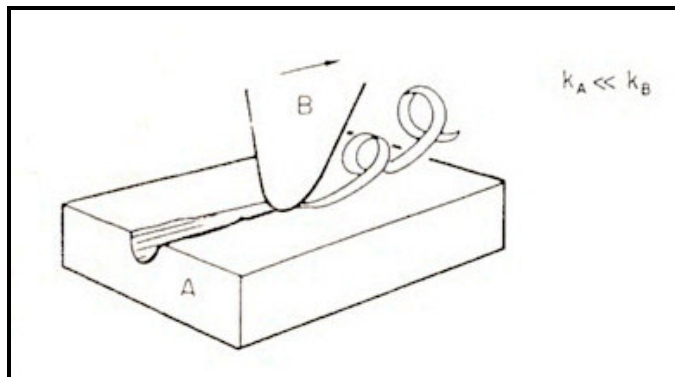


Figura 5.2: Desgaste Abrasivo [51].

onde: k_A e k_B são constantes dos materiais em contato.

Fragmentos produzidos por desgaste freqüentemente se desprendem enquanto ocorre o deslizamento das superfícies. Conseqüentemente, as asperezas do material duro penetram no material mais frágil causando deformações na superfície deste material [52].

A figura 5.3 mostra algumas das técnicas utilizadas em testes de desgaste.

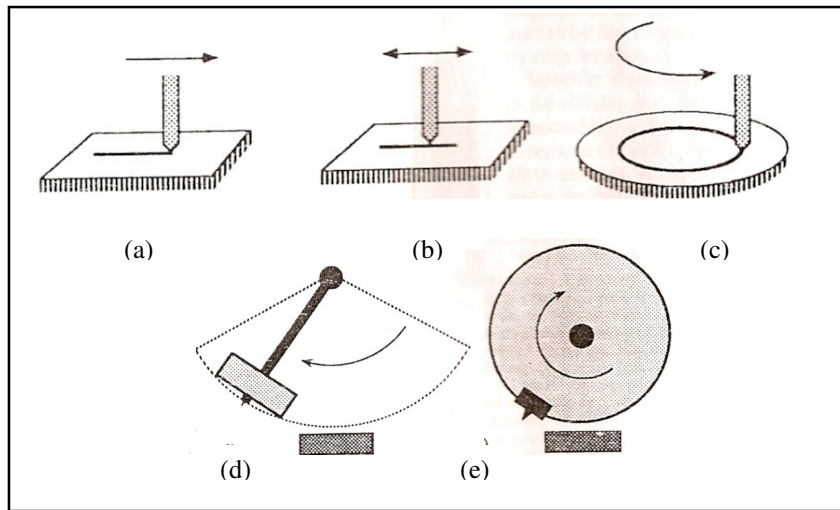


Figura 5.3: A figura (a) representa um teste de risco para uma única passada, (b) com movimento recíproco, (c) com múltiplas passadas, todas elas para baixas velocidades, (d) máquina do tipo pêndulo para uma única passada sobre o material e (e) para uma única passada, ambas (d) e (e) são máquinas para velocidades altas [53].

A razão de abrasão das superfícies depende das características de cada superfície bem como da presença de abrasivos entre elas, a velocidade de contato e o ambiente envolvido [53] A abrasão é definida de acordo com os tipos de contato que incluem contato entre dois corpos e desgaste de três corpos. Não somente o atrito entre dois ou mais corpos é estudado durante a remoção de material, mas também outros mecanismos e entre eles estão à fratura, a fadiga e a fusão.

A figura 5.4 representa os processos que podem ocorrer quando uma ponta abrasiva percorre uma superfície. Observa-se que em (a) ocorre o deslocamento do material dos sulcos para a superfície, (b) surgem trincas por fadiga devido à repetição do contato de deslizamento entre as asperezas dos sólidos em contato, (c) a quantidade

removida é tão grande que é deslocada para os lados, (d) trincas são produzidas quando tensões são provocadas por partículas abrasivas, principalmente em materiais frágeis e (e) ocorre a perda de material igual ao volume desgastado.

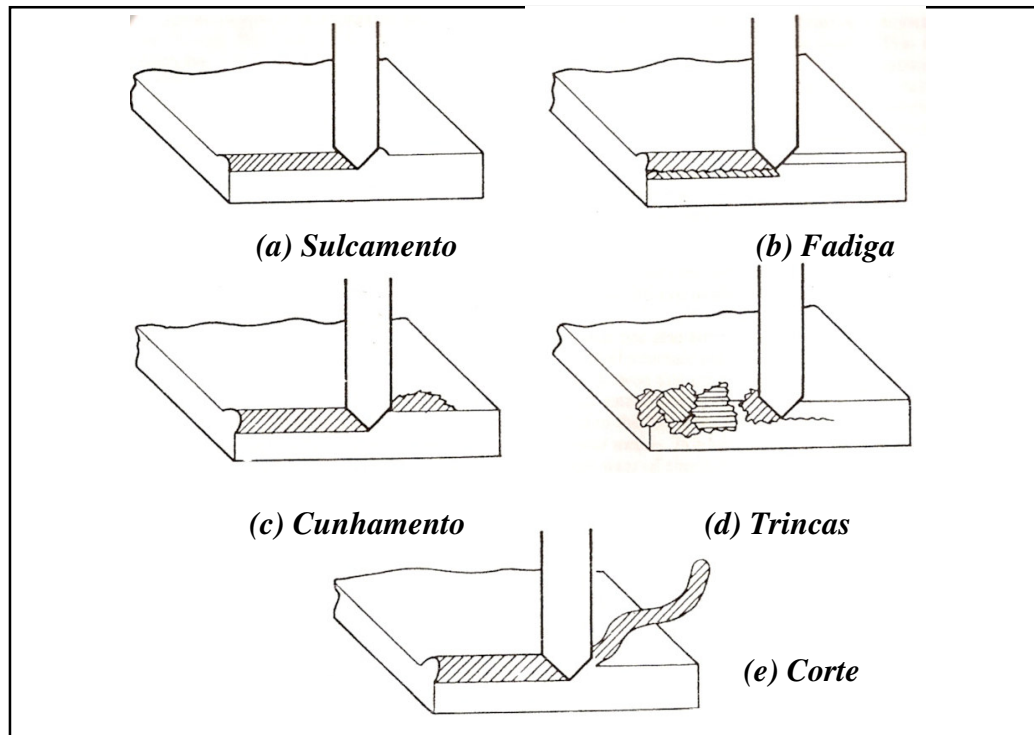


Figura 5.4: Processos de desgaste abrasivo [47].

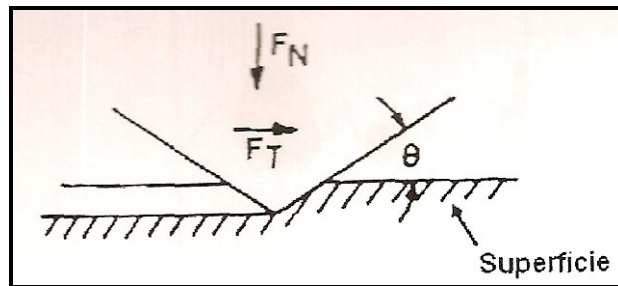
Várias características materiais têm sido relacionadas como responsáveis pelo comportamento ou efeito do desgaste abrasivo. Entre elas:

- Dureza
- Estrutura Cristalina
- Velocidade de Contato
- Carga Aplicada

Rabinowicz [46, 47] obteve uma expressão quantitativa para o desgaste abrasivo:

$$W_{ad} = \frac{V}{L} = \frac{kF_N}{\pi H} \overline{\tan \theta}$$

onde W_{ad} é a taxa de desgaste, k é o coeficiente de desgaste, V é o volume desgastado, L é a distância de deslizamento, F_N é a força normal, H é a dureza do material desgastado e $\overline{\tan \theta}$ é a influência média dos valores da $\tan \theta$ de todas as asperezas individuais. A figura 5.5 mostra um esquema simplificado do desgaste abrasivo e da componente $\tan \theta$.



A figura 5.5 Esquema simplificado do desgaste abrasivo. Onde F_T é a força tangencial, F_N é a força normal ou carga aplicada e θ é o ângulo de inclinação das asperezas [54].

A figura 5.6 é um esquema dos parâmetros envolvidos em um teste de risco para se analisar o desgaste ocorrido.

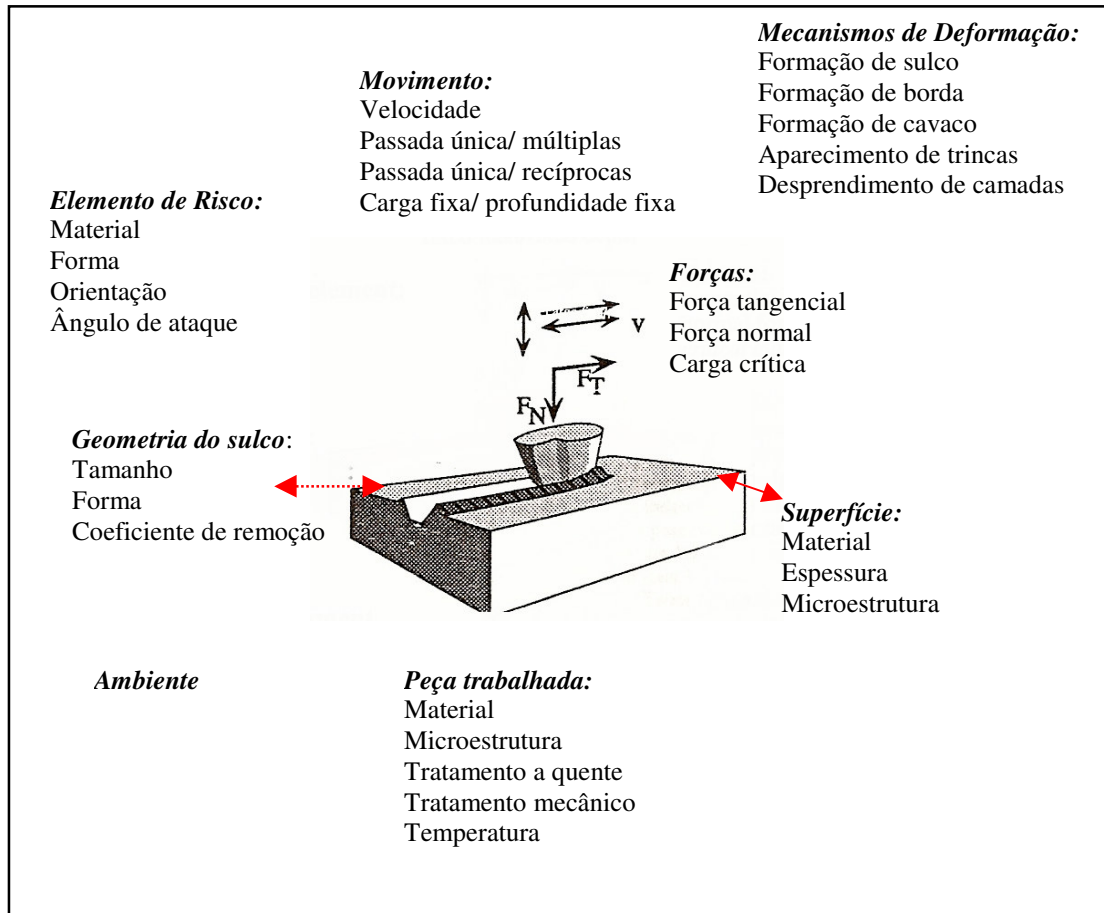


Figura 5.6: Esquema dos parâmetros encontrados em testes de risco utilizados no estudo do desgaste [53].

Modificando-se as propriedades de superfície de um material pode surgir uma segunda fase de precipitados, que podem conduzir a um aumento da dureza do material. Se as partículas formadas forem coerentes (existe coerência entre o reticulado do precipitado e da matriz), elas poderão ser cisalhadas durante a deformação plástica. As partículas incoerentes (não existe coerência entre o reticulado do precipitado e da matriz) tem uma alta dureza e desta forma atuam para que haja uma diminuição do desgaste [52]. Quando um material de baixa dureza onde existe uma segunda fase sofre a ação de uma carga, ele pode transferir parte da carga aos precipitados que estão dispersos em sua

matriz. Assim poderá ocorrer um mecanismo de desgaste por abrasão ou um rompimento das partículas da matriz [32]. A natureza dos precipitados formados na matriz, a orientação, o tamanho dos precipitados, o módulo de elasticidade, são fatores que podem alterar o desgaste abrasivo, como mostra a figura 5.7.

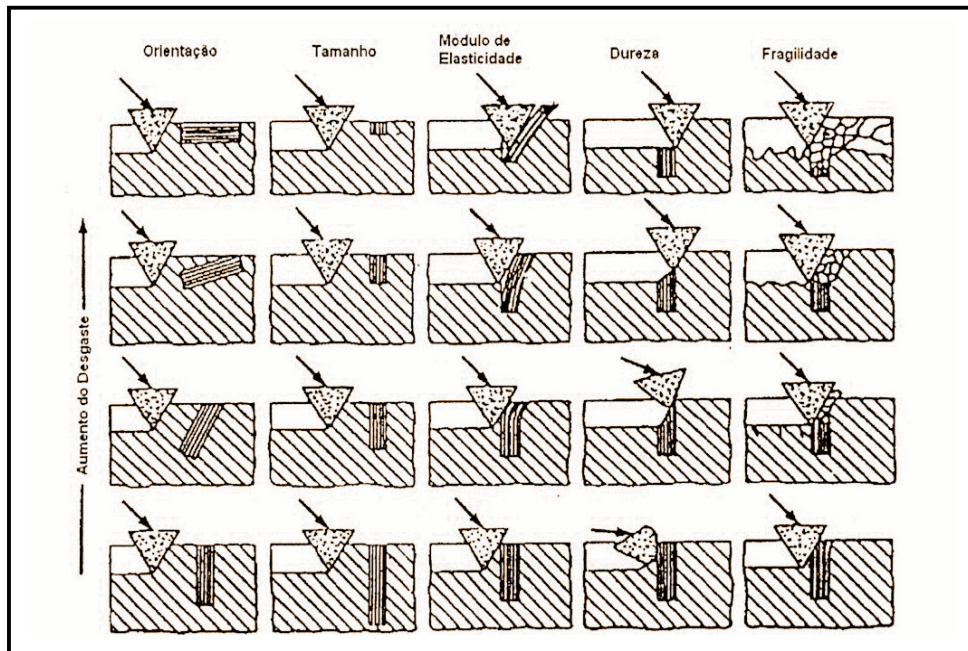


Figura 5.7: Efeito da orientação, tamanho, módulo de elasticidade, dureza e fragilidade da segunda fase sobre um desgaste abrasivo [46].

CAPÍTULO 6

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as metodologias usadas na preparação e tratamento das amostras de aço inoxidável AISI 304, bem como as condições de implantação iônica e PI3, as técnicas experimentais utilizadas para estudar as suas propriedades mecânicas e tribológicas.

6.1-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A IMPLANTAÇÃO

Amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304, cuja composição é: 0,047% C+ 0,48% Si+ 1,37% Mn+ 0,029% P+ 0,005% S+ 16,04% Cr+ 8,63% Ni+ 0,09% Mo, com um tamanho aproximado de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de área e 0,3 cm de espessura foram submetidas a polimento mecânico iniciando-se com lixas de granulação 120, 360, 600, 800, 1200 até a pasta de diamante de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. Após este processo, as amostras foram limpas em solução de tetracloreto de carbono em ultra-som por quinze minutos e em seguida mergulhadas em acetona também pelo período de quinze minutos também em ultra-som. Este processo foi repetido duas vezes para minimizar os resíduos do processo

de polimento da amostra. Desta forma obtiveram-se amostras planas, limpas e com superfícies especulares, que em seguida foram submetidas a um tratamento térmico a 400°C durante um período de 3 horas em vácuo de 10^{-5} mbar com o objetivo de aliviar as tensões residuais pré-existentes e também resultantes do processo de polimento mecânico.

6.2-IMPLANTAÇÃO IÔNICA

As amostras foram implantadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF/UFRGS). A implantação de nitrogênio foi realizada utilizando energias de 30 keV, 80 keV e 230 keV com o objetivo de obter uma distribuição na forma de “plateau” em uma profundidade de 300 nm a partir da superfície. Foram utilizadas fluências de 1×10^{15} a 2×10^{17} $\text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ de modo a obter uma concentração atômica de 1%. Essas fluências de acordo com a dose de implantação desejada foram 3%, 9% e 27% de nitrogênio implantado sobre a superfície da amostra, como mostra a tabela 6.1. A corrente de implantação utilizada foi de $3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ em vácuo de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar e temperatura de substrato da ordem de 50°C.

Tabela 6.1 – Concentração atômica e suas respectivas energias.

Energia (keV)	Fluência de implantação para um platô de 1% de N^+ ($\text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$).
30	$2,6 \times 10^{15}$
80	7×10^{15}
230	$1,8 \times 10^{16}$

A figura 6.1 representa as doses de implantação necessárias para se obter o ‘plateau’ mencionado.

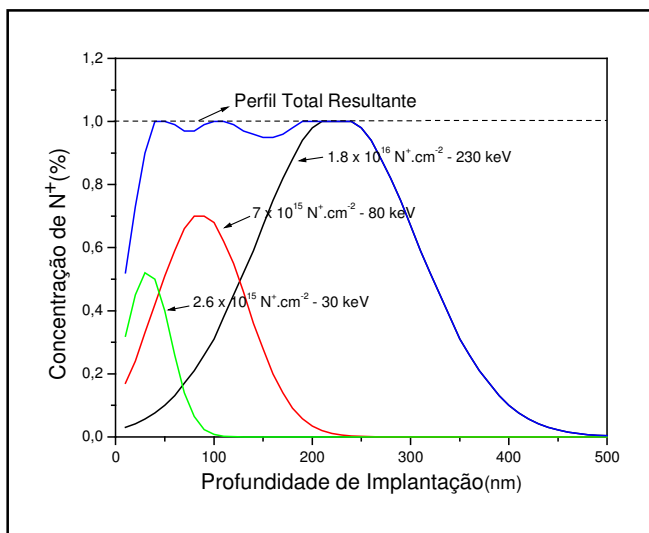


Figura 6.1– Perfis de implantação e suas respectivas energias para se obter uma concentração atômica em forma de plateau de 1%.

6.3-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A NITRETAÇÃO POR 3IP

Amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 são do mesmo lote das amostras anteriores e foram submetidas a tratamento térmico para a homogeneização da microestrutura. Elas foram colocadas dentro de um tubo de quartzo aberto e levadas a um forno pré-aquecido a temperatura de 1050°C em ar, durante trinta minutos. Logo em seguida, foram resfriadas rapidamente em banho de água destilada a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as amostras têm um aspecto escuro devido à formação de uma grande quantidade de óxido em sua superfície. A remoção deste óxido foi feita primeiramente através do processo de decapagem. Este processo utiliza uma solução de 38 ml de peróxido de hidrogênio e 2 ml em volume de ácido fluorídrico. As amostras foram mergulhadas nesta solução por aproximadamente 4 min. Este tempo aumenta conforme a solução vai sendo usada, devido ao fato dela se tornar mais saturada, com o material retirado da superfície da amostra, diminuindo assim a eficiência. Em média para cada 40ml de solução foram decapadas cinco amostras. Após este processo, as amostras foram submetidas a polimento mecânico iniciando-se com lixas de granulação 120, 360, 600 até a lixa 1200. Em seguida as amostras foram limpas em ultra-som em solução de tetracloreto de carbono por quinze minutos e em seguida mergulhadas em acetona também pelo período de quinze minutos. O processo de limpeza foi repetido duas vezes para prevenir que resíduos do processo de polimento mecânico não permanecessem na amostra. Para remover a camada superficial danificada pelo polimento mecânico as amostras passaram por um polimento eletroquímico com 64 ml de ácido acético e 16 ml de ácido perclórico. Outras soluções foram testadas antes de se conseguir o resultado ideal como mostra a tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Soluções utilizadas na tentativa de se obter o processo de polimento químico ou de eletropolimento em aço AISI 304 [55].

Tentativa	Solução	Condição de polimento	Sucesso
1 ^a	12,5 gr CrO ₃ + 66 ml ácido acético + 4 ml H ₂ O	Polimento químico	Não
2 ^a	16ml H ₂ SO ₄ + 24ml H ₃ PO ₄	Polimento químico	Não
3 ^a	27 ml de ácido acético +3 ml de ácido perclórico	Polimento eletrolítico	Sim

O cuidado com este método é imprescindível, pois a reação libera calor e o ácido perclórico está sujeito à explosão quando acima de 35°C. Por medida de segurança, o sistema representado na figura 6.2 nunca deve ultrapassar 15°C.

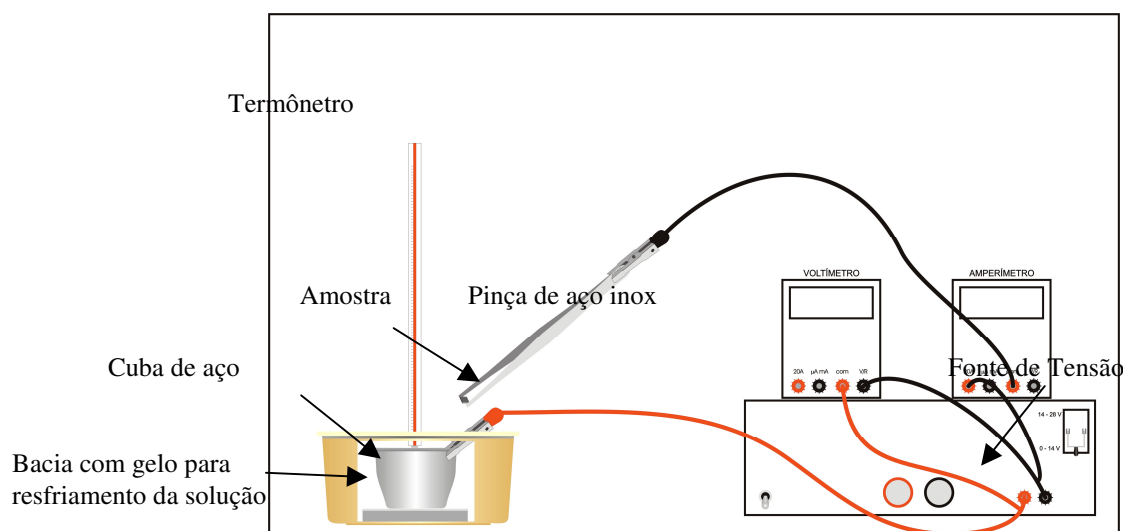


Figura 6.2 - Esquema para visualização do sistema usado para o processo de eletropolimento, onde a conexão em vermelho ilustrada na fonte corresponde ao pólo negativo e em preto ao pólo positivo.

Para a realização do eletropolimento, as amostras foram mergulhadas em uma cuba de aço inox onde estava a solução. A cuba estava dentro de um banho de gelo e água para o resfriamento do sistema. Dentro da solução havia um termômetro preso por pinças fixo a um suporte que permitia acompanhar a variação da temperatura em relação ao tempo. A amostra presa por uma pinça de aço inox estava ligada a um multímetro e a uma fonte para a observação da tensão e da corrente que atuava sobre o sistema. A solução e a amostra estavam submetidas a uma tensão de 16 V e a uma corrente de aproximadamente 1,6 A o que resultava em uma densidade de corrente de aproximadamente 0,17 A/cm². Após dois minutos dentro da solução sendo

movimentada manualmente para que o desgaste ocorresse de maneira homogênea em toda superfície da amostra o sistema era desligado. Este tempo foi determinado através da análise dos gráficos de dureza e módulo elástico, obtidos através de resultados fornecidos pelo nanoindentador para amostras submetidas a 1 minuto de eletropolimento, 2 minutos de eletropolimento e 4 minutos de eletropolimento e serão mostrados no capítulo 7 de resultados. A amostra era retirada da solução e em seguida mergulhada em três copos diferentes que continham água destilada a temperatura ambiente para que resíduos do processo fossem removidos. Em seguida as amostras foram limpas com acetona e desta forma apresentaram uma superfície plana, especular e limpa.

As amostras que foram submetidas a implantação iônica por imersão em plasma (3IP) tiveram o seguinte tratamento: para a amostra submetida a tempo de tratamento 2 horas foi exposta a uma pressão de 6.10^{-4} mbar, um potencial de 100 V, e a uma tensão de implantação de 10 a 15 kV com temperatura de 400°C. A amostra submetida a tempo de tratamento 4 horas foi exposta a pressão de 6.10^{-4} mbar, potencial de 100 V, e a uma tensão de implantação de 10 a 16 kV e temperatura de 387°C. A amostra submetida a tempo de tratamento de 2 horas foi exposta á temperatura de 320°C, com pressão de 6.10^{-4} mbar, um potencial de 100 V e a uma tensão de implantação de 10 kV.

6.4-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de difração de raios-X, segundo a geometria de Bragg-Brentano (θ - 2θ), para a identificação das fases presentes nas amostras. Esta identificação é realizada através da comparação dos picos do difratograma da amostra com picos padrões, específicos para cada fase. Os difratogramas de raios-X em θ - 2θ foram obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$ sendo o ângulo de espalhamento compreendido entre 30° e 100° em intervalos de $0,02^\circ$.

A coleta de dados da difração de raios-X foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-X do Defis/UFPR para as amostras implantadas e no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos, SP para as amostras 3IP, sob as condições citadas acima.

6.5-INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Os testes de indentação instrumentada foram realizados com um NanoIndenter XP, fabricado pela MTS Systems, que está instalado no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (DEFIS/UFPR). Um esquema do aparelho já foi visto na figura 4.1.

A carga máxima aplicada sobre as amostras durante o ensaio de dureza foi de 400 mN, com 10 e 12 ciclos de carregamento e descarregamento as indentações estão

distribuídas em na matriz por uma distância de 50 μm . Esta distância garante que cada indentação fosse realizada em um grão diferente. Os valores das propriedades mecânicas de dureza e de módulo elástico foram obtidos segundo o método de Oliver-Pharr [39].

6.6-COEFICIENTE DE ATRITO E DESGASTE

Os testes de atrito e desgaste foram realizados no Laboratório de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (DEMEC/UFPR) utilizando um tribômetro linear recíproco, com velocidade máxima de 1 cm/s, taxa de aquisição de dados de 100Hz, temperatura de aproximadamente 22°C, umidade relativa do ar em torno de 42%. O deslizamento foi realizado com esferas de aço cromo (100Cr6) e WC(Co) que percorriam a superfície da amostra, sobre a qual eram aplicadas cargas de 1N, 2N,3N, 5N e 12,3 N. As trilhas de desgaste apresentaram meia amplitude de 1 ou 2 mm, onde a amplitude é o tamanho do risco (2 ou 4mm). A distância de deslizamento utilizada variou de 0,2 m para alguns testes até distância de deslizamento de 24 metros.

A figura 6.3 mostra o ensaio típico destes testes.

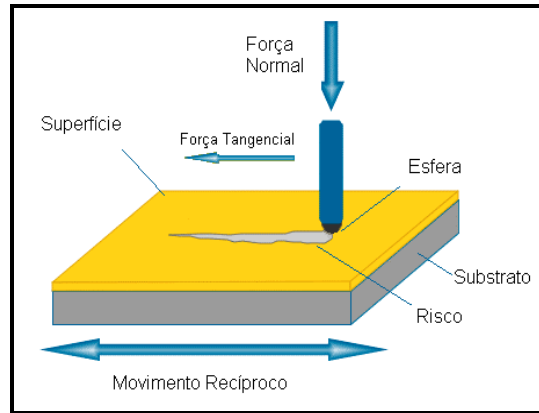


Figura 6.3-Esquema do mecanismo para ensaio de risco recíproco utilizado [51].

O tribômetro mede a força lateral permitindo o cálculo do coeficiente de atrito μ . Para obter-se um valor de μ representativo do teste, uma vez que a velocidade do pino varia ao longo do ciclo, adotou-se o procedimento de calcular a média quadrática ponto a ponto considerando os dados do meio ciclo anterior e do meio ciclo posterior.

A figura 6.4 mostra um gráfico típico da variação de μ em função da distância de uma amostra submetida ao ensaio de movimento recíproco, onde o pino desliza sobre a mesma trilha na amostra durante o deslizamento desejado.

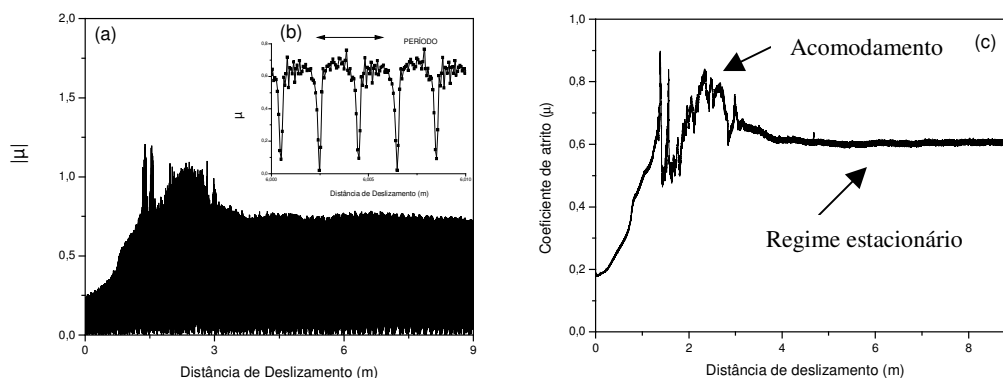


Figura 6.4 – Coeficiente de atrito em função do deslocamento em teste de risco realizado sobre a amostra com 27% de N^+ , com uma carga aplicada de 5N, deslocamento de 9m e meia amplitude de 1 mm: (a) módulo do coeficiente de atrito, dados não filtrados; (b) um aumento da região do gráfico a; (c) dados filtrados para o teste mostrado no gráfico a em função do coeficiente de atrito e do deslocamento.

Após o ensaio de risco algumas das amostras foram limpas em ultra-som e fotografadas através da microscopia ótica e eletrônica de varredura.

6.7- PERFILOMETRIA

O Nanoindenter XP foi utilizado para a obtenção de perfil transversal gerado pela trilha de desgaste do teste de movimento recíproco. A ponta Berkovich que percorre a amostra pode ser utilizada de duas maneiras diferentes:

- ✓ A face da ponta Berkovich percorre a amostra (causando uma trilha de desgaste mais larga)
- ✓ O vértice é que percorre a amostra.

Neste caso foi utilizado o vértice da ponta Berkovich para percorrer uma determinada região da região da trilha de desgaste, com carga constante de 30 μ N sobre

a superfície. Os três perfis realizados na região central da trilha de desgaste foram transversais a ela sendo: um na região central da trilha, um a 100 µm acima e um a 100 µm abaixo da região central, para a obtenção de um valor médio do perfil.

A figura 6.5 (a) apresenta uma visualização dos três perfis realizados na amostra logo após o teste de risco, na figura 6.5 (b) três perfis após a realização de ultra-som.

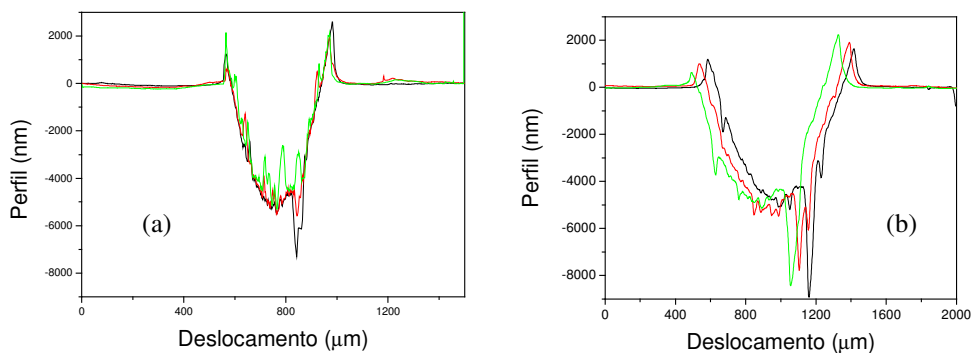


Figura 6.5–Perfil realizado na trilha de desgaste: (a) amostra sem ultra-som, (b) com a realização de ultra-som sobre a superfície da amostra.

O desgaste foi medido através da relação com as áreas:

$$A_t = |A_1| - (A_2 + A_3) \quad (6.1)$$

Onde A_t é o desgaste causado, ou seja, a área desgastada, A_1 a área da trilha desgastada, A_2 e A_3 a área dos sulcamentos direito e esquerdo, como mostra a figura 6.6.

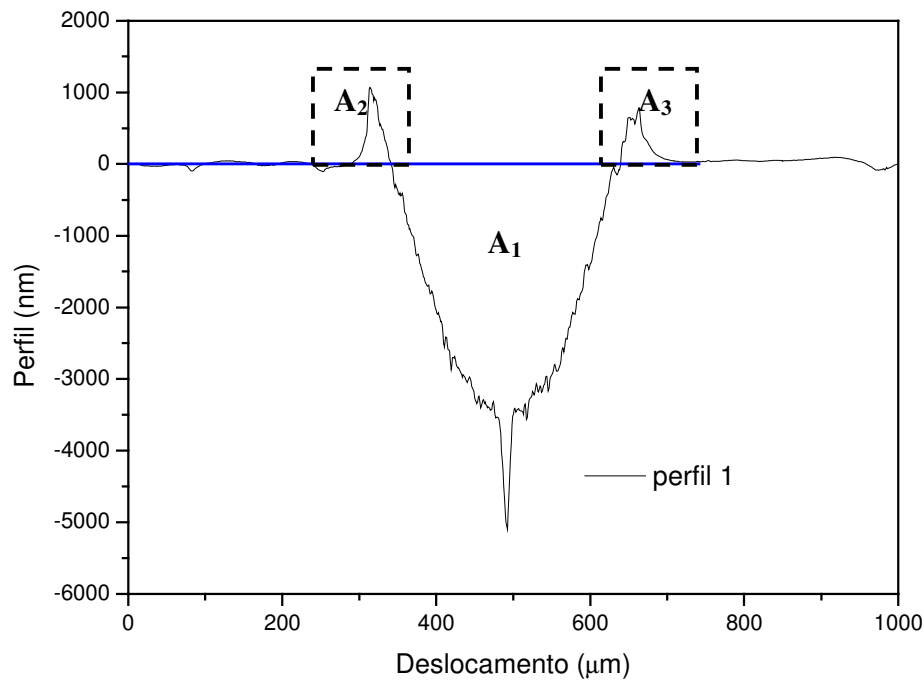


Figura 6.6 – Perfil obtido da trilha desgastada mostrando a relação das áreas de desgaste segundo a equação 6.1.

Estas medidas foram realizadas para cada um dos perfis e em seguida foram calculadas as áreas, as médias das áreas de desgaste e o desvio padrão.

6.8- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que proporciona uma imagem ampliada de 10 a 200.000 vezes, permitindo a observação de superfícies irregulares.

No MEV, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 40 keV incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com os átomos do alvo. Elétrons secundários com energias de alguns KeV são gerados como resultado do choque do feixe de elétrons sobre a superfície, e os elétrons mais próximos desta superfície são ejetados da amostra e coletados por um detector. O sinal formado por estes elétrons é analisado e esta em fase com o feixe de varredura formando assim a imagem da superfície da amostra. O microscópio eletrônico de varredura permite a análise por EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raio-x) dos átomos que se encontram na superfície da amostra, caracterizando os diferentes elementos que podem ser encontrados na amostra. As imagens de MEV e a análise por EDS foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR.

6.9- MICROSCOPIA ÓTICA

Os microscópios utilizados pertencem aos laboratórios da UEPG e da UFPR. A microscopia ótica oferece uma faixa de ampliação entre 10 a 1000 vezes da superfície focalizada, sendo que o microscópio ótico da UEPG tem uma faixa de ampliação de 500 vezes. Com esse equipamento é possível obter imagens que possibilitam analisar propriedades microestruturais e a aparência da superfície deformada e, também, visualizar bordas e contornos de grãos. Para ampliações superiores recorreu-se ao microscópio eletrônico. O microscópio ótico funciona a partir da emissão da luz por uma fonte luminosa, que é disposta em dois pontos do aparelho, uma no braço do

microscópio (luz refletida) e outra na base do aparelho (luz transmitida). Não é possível trabalhar com as duas fontes simultaneamente. O microscópio ótico é de fácil manipulação, e quando as imagens fornecidas são comparadas com as imagens produzidas pelo MEV, obtêm-se dados mais completos e confiáveis, já que ambos trabalham com diferentes poderes de ampliação.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados obtidos para amostras de aço inoxidável AISI 304, implantadas com íons de nitrogênio e nitretadas através do processo de 3IP. As amostras foram analisadas pelas técnicas de difração de Raio-X, de indentação instrumentada e teste de tribologia com tribômetro linear recíproco.

7.1-DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ELETROPOLIMENTO.

As condições do tempo de eletropolimento foram determinadas após ensaios de dureza realizados sobre as amostras submetidas a tempos diferentes de exposição na solução de *27 ml de ácido acético +3 ml de ácido perclórico*.

Na figura 7.1 são mostrados os resultados para as diferentes tentativas realizadas em relação a otimização do tempo do processo de eletropolimento. É observado na figura 7.1 (a) que a dureza cai à medida que a profundidade de contato e o tempo de eletropolimento aumentam. Isto se deve ao fato de que os defeitos causados pelo processo de polimento mecânico são minimizados. Para a figura 7.1 (b) são observados os resultados para o módulo elástico, onde nota-se que para qualquer que seja o tempo

de eletropolimento realizado o módulo elástico apresenta valores muito próximos. Isto porque microestrutura do substrato não sofre nenhuma modificação.

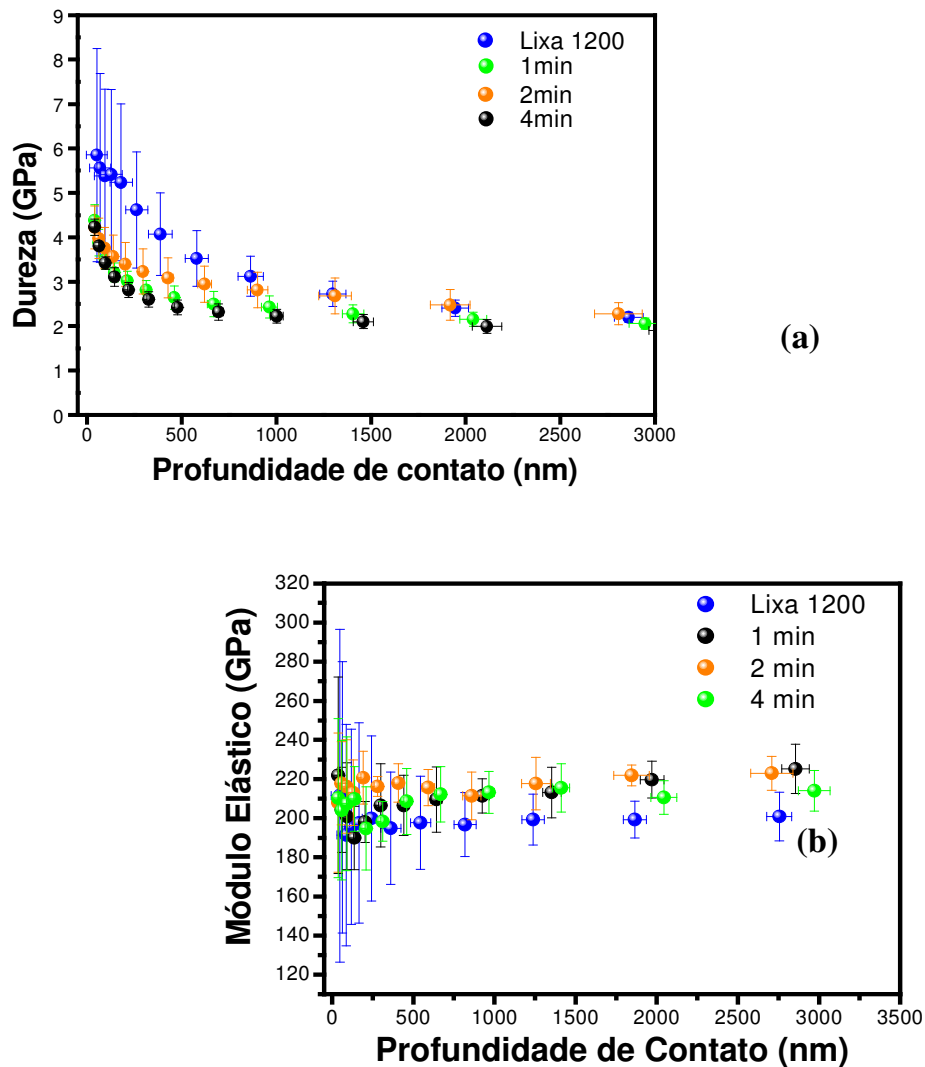


Figura 7.1: Amostra não tratada submetida a diferentes tempos de eletropolimento (a) gráfico de dureza (b) modulo elástico.

Como a solução utilizada durante o processo de eletropolimento apresenta uma instabilidade maior quanto maior for a temperatura do sistema e como a temperatura

aumenta com o aumento do tempo de eletropolimento devido à densidade de corrente que circula no sistema, optou-se por 2 minutos por segurança.

7.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM Θ - 2Θ

7.2.1-AMOSTRAS IMPLANTADAS E AMOSTRAS NITRETADAS POR 3IP

Na figura 7.2, observa-se os padrões de difração de raio-X das amostras implantadas ionicamente. Através da comparação da posição dos picos com a literatura [56, 57, 58] e a base de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [59], pode-se identificar as fases existentes. Na amostra não-tratada, a fase predominante é a austenita (γ) e em pequena quantidade observa-se a presença da martensita (α') formada durante o polimento mecânico das amostras. A amostra implantada ionicamente com 1% de nitrogênio possui um padrão de difração similar à amostra não tratada e por este motivo não é mostrada na figura 7.2. A implantação de 3% de N+ possui o mesmo padrão de difração de raio-X. A partir da implantação de 9% de N+, observa-se a presença da fase austenita expandida (γ_N) e a redução da martensita. Para a implantação de 27%, além da austenita expandida, é formada a fase Fe_4N (γ'). Foerster et. al. [56] observou estas mesmas fases através da técnica de difração de raio-X rasante.

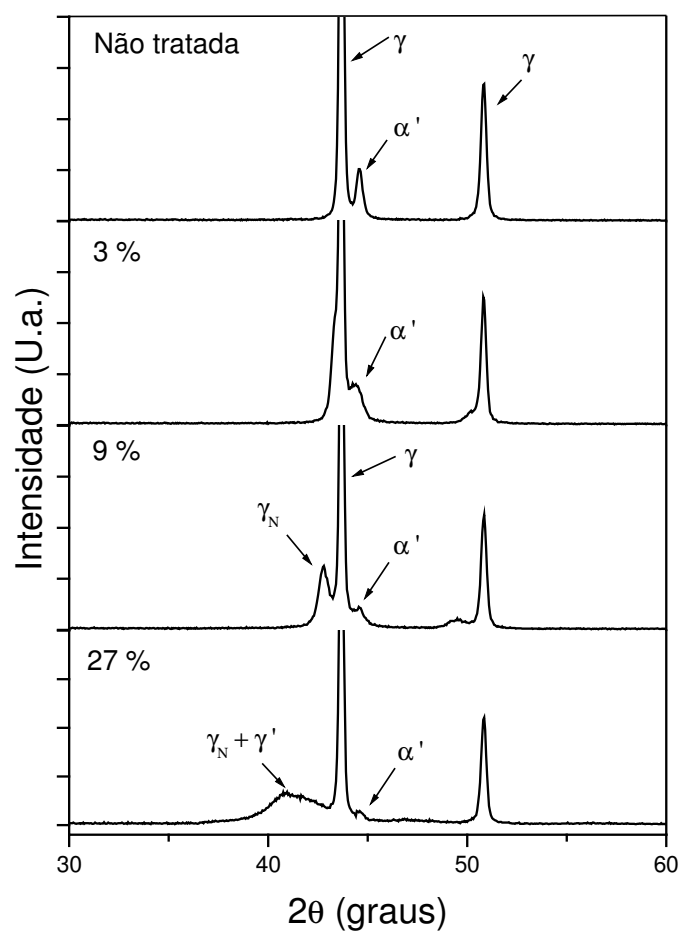


Figura 7.2: Espectros de difração das amostras implantadas.

Santos [60], em um de seus estudos caracterizou a existência de Fe_2N , ao passo que Kothari e outros identificaram Fe_{2+x}N [61].

Na figura 7.3 são mostrados padrões da difração de raios-x para amostras implantadas por 3IP em diferentes temperaturas e tempos.

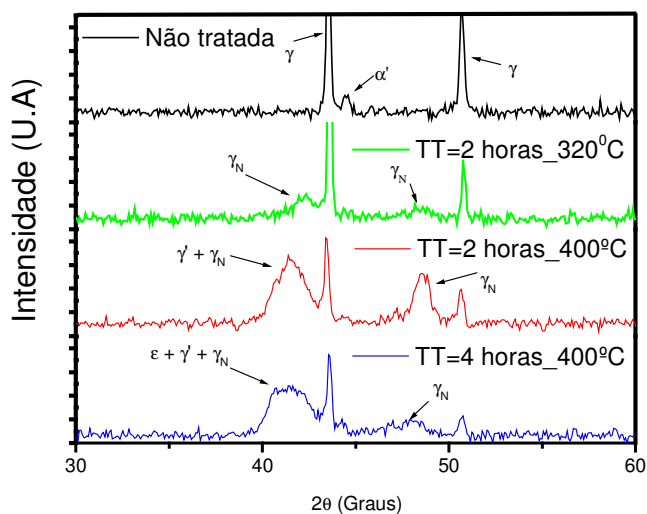
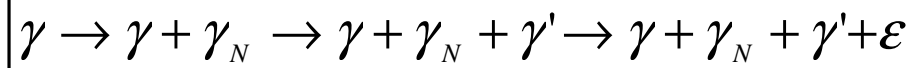


Figura 7.3: Difração de raios-x para amostras implantadas com N por 3IP.

Na figura 7.3, observa-se o padrão de difração de raio-X das amostras implantadas pelo processo 3IP. Na amostra não-tratada são observados os picos da austenita e da martensita em menor quantidade. O tratamento por 3IP de 2 h a 320°C resulta na formação da austenita expandida e na redução da martensita. Se a temperatura de tratamento é realizada a 400°C também por 2 h, as fases austenita expandida e Fe₄N são formadas. Aumentando o tempo de tratamento para 4 h nesta temperatura provoca a formação também da fase Fe₂₋₃N. Estas fases também foram observadas por Foerster et. al. [56].

Quando comparados os resultados de raio-x mostram uma evolução das fases de devido ao aumento da dose de implantação e ao aumento do tempo de tratamento de acordo com a sequência abaixo:



Na implantação iônica observamos que para a dose de 27% de N⁺ a seqüência acima avança até:

$$\gamma + \gamma_N + \gamma'$$

Já as amostras submetidas a implantação iônica por imersão em plasma apresentam exatamente a primeira seqüência, onde além das fases encontradas na implantação iônica também ocorre a formação da fase de nitretos ϵ

7.3-DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO DAS AMOSTRAS IMPLANTADAS E 3IP

A figura 7.4 apresenta as curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração do indentador. Para as amostras de aço inoxidável AISI 304 implantados com nitrogênio é realizada uma sessão de 12 carregamentos e descarregamentos em diferentes profundidades, onde há uma diferença significativa apenas da amostra não tratada para as implantadas com 1, 3 e 9 % de nitrogênio.

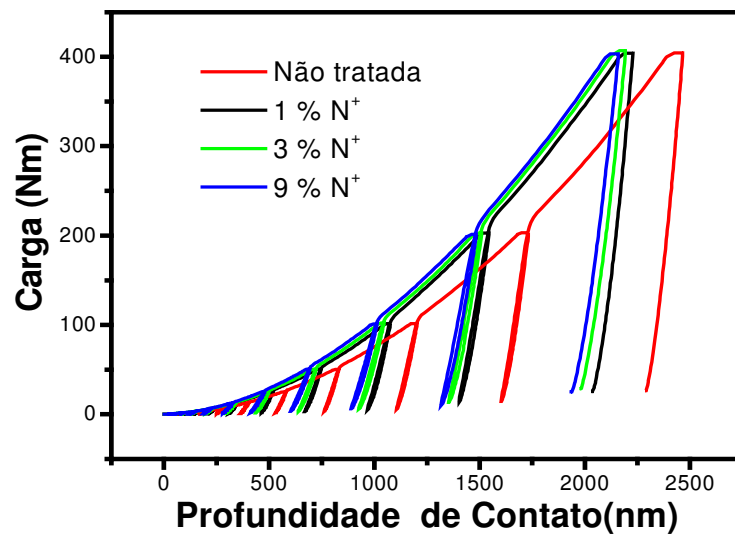


Figura 7.4: Curvas de carregamento e descarregamento das amostras implantadas com diferentes doses de nitrogênio.

Observa-se na figura 7.4 que a profundidade de contato durante a indentação é maior para a amostra não tratada que para as amostras implantadas. Tem-se ainda que a amostra implantada com 9% de N⁺ tem uma menor profundidade de contato, ou seja, uma maior dureza em relação as amostras com 1 e 3 % de nitrogênio implantado.

A implantação de C e N pode causar um encruamento ou endurecimento da superfície devido aos danos que ocorrem durante a radiação destes elementos. A dureza em função da profundidade de contato para as amostras implantadas ionicamente é mostrada na figura 7.5.

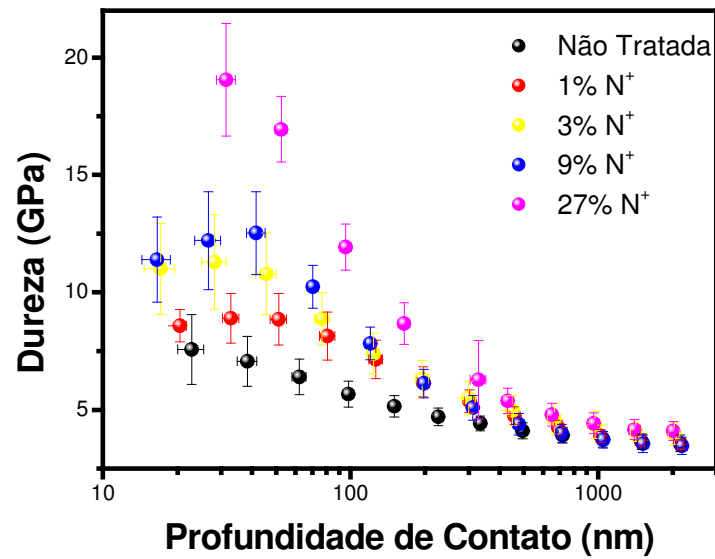


Figura 7.5: Dureza das amostras de aço inoxidável AISI 304 implantadas com diferentes doses de nitrogênio.

A dureza da amostra não tratada é aproximadamente 7,5 GPa próxima a superfície, devido a tensões residuais causadas pelos processos de polimento mecânico que induz a formação da fase α' . Já a amostra com 1% de nitrogênio implantado tem dureza em aproximadamente 8,75 GPa, esta dureza aumenta até aproximadamente 12,5 GPa para a amostra com 9% de implantação. Já para a amostra com 27% de N⁺ a dureza é muito mais alta, sendo aproximadamente 19 GPa. A medida que a profundidade de contato aumenta as durezas de todas as amostras convergem para o valor encontrado para a amostra não tratada. Isto confirma o fato de que apenas a superfície da amostra sofreu modificação com a incidência de íons da implantação. Um pouco mais abaixo da camada implantada temos a influência apenas do substrato, que de acordo com a literatura tem uma dureza próxima de 3 GPa.

Foerster et. al. [62] em um trabalho sobre aço inoxidável austeníticos AISI 304 revelam que a superfície pode ter sido endurecida durante o processo de implantação devido a vários mecanismos de endurecimento; dentre eles: o endurecimento por dispersão de precipitados, onde elementos insolúveis são incorporados a matriz; endurecimento por solução sólida onde nitrogênio em solução sólida impede os deslocamentos; tensões residuais induzidas por danos da radiação iônica onde o tamanho dos precipitados pode influenciar no aumento da tensão e da dureza de superfície.

A dureza em função da profundidade de contato para as amostras implantadas por 3IP é mostrada na figura 7.6.

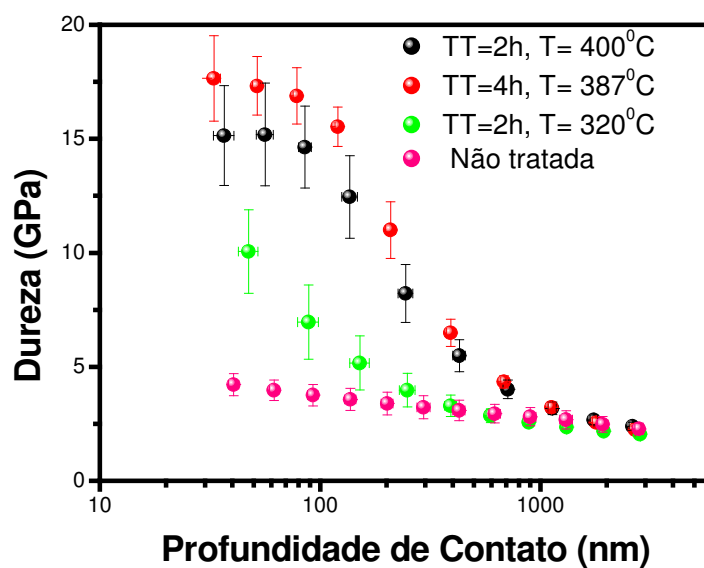


Figura 7.6: Dureza das amostras PI3

A figura 7.6 mostra que a maior dureza é obtida para a amostra com um tempo de exposição de 4 horas a uma temperatura de 387°C. Esta dureza é em torno de 17,5

GPa e cai de acordo com a profundidade de contato. Já para a amostra submetida à implantação durante um tempo de 2 horas e a uma temperatura de 400°C a dureza é de 15 GPa aproximadamente. Para a amostra implantada durante 4 horas a temperatura de 320° C a dureza cai para 10 GPa. Para uma profundidade maior que 700 nm a dureza é aproximadamente igual a do substrato, o que está de acordo com a representação gráfica da amostra não tratada.

Para a implantação iônica com imersão em plasma realizada a altas temperaturas ocorre uma redução na tensão de superfície devido a uma recombinação dos defeitos da estrutura [62].

De acordo com as figuras 7.5 e 7.6, a dureza para a amostra implantada com 27% de nitrogênio tem aproximadamente o mesmo valor que para a amostra implantada por 3IP por um tempo de 4 horas e a uma temperatura de 387°C. A camada de dureza no processo de implantação iônica é menor que a camada de dureza para amostras implantadas por imersão iônica em plasma.

A figura 7.7 mostra a variação do módulo elástico das amostras implantadas. Os valores do módulo elástico estão em torno de 230 GPa independente da dose de implantação.

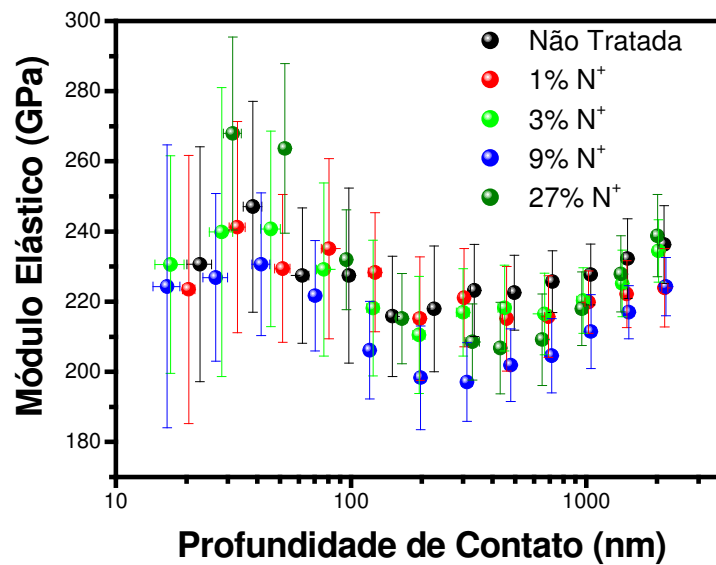


Figura 7.7: Módulo Elástico das amostras implantadas ionicamente para diferentes doses de implantação.

A figura 7.8 mostra o módulo elástico das amostras implantadas por 3IP onde o maior valor é de aproximadamente 280 GPa para a amostra que sofreu implantação durante 4 horas a uma temperatura de 387° C. A amostra que sofreu implantação por um tempo de 2 horas a uma temperatura de 400°C tem seu módulo elástico com um valor muito próximo da amostra com tempo de 2 horas. O menor valor para o módulo elástico próximo a superfície, de 240 GPa, foi obtido para a amostra com um tempo de implantação de 4 horas e uma temperatura de 320°C.

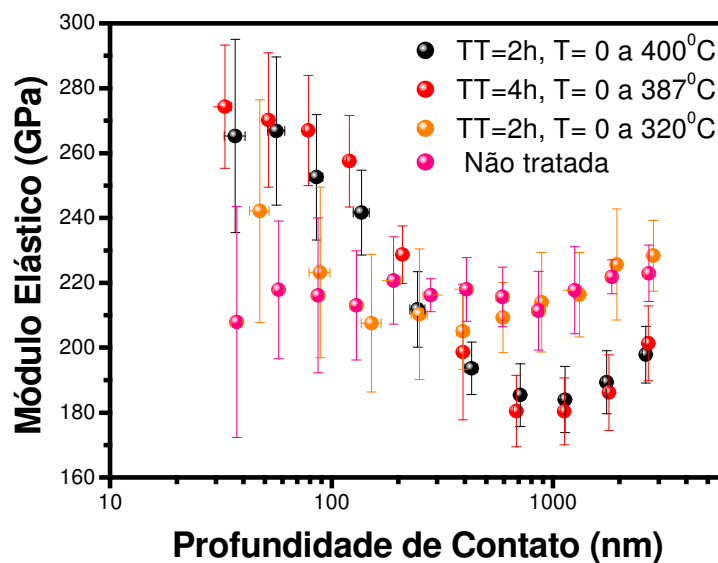


Figura 7.8: Módulo Elástico das amostras PI3

Na figura 7.8 vemos que o módulo elástico tem uma grande variação à medida que a profundidade de contato aumenta. O maior valor para o módulo elástico ocorre para a amostra que foi submetida a um tempo de tratamento de 4h a uma temperatura de 387°C.

Observa-se também que tanto para a figura 7.7 como para a figura 7.8, ou seja, para as amostras com implantação iônica com Nitrogênio ou por PI3, que as barras de erro são maiores nas regiões próximas a superfície e diminuem gradativamente com o aumento da profundidade de contato.

Segundo Foerster et. al. [62], a dispersão existente no módulo elástico na região próxima a superfície é causada devido a presença de várias fases na microestrutura do aço. Dentre estas fases estão: a austenita (γ); a austenita expandida (γ_N) e a fase de nitretos (γ'). O campo elástico durante a indentação recebe influência da camada

modificada e também de uma mínima parcela do substrato já que a espessura da camada modificada é muito pequena.

O método utilizado para o estudo do efeito da camada implantada nos valores do módulo elástico em indentação instrumentada é realizado através do método de Oliver e Pharr.

7.4-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA

7.4.1-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA COM ESFERAS DE 100Cr6.

A figura 7.9 mostra a variação do coeficiente de atrito para amostras implantadas com 1% de N em função da distância de deslizamento para uma carga de 1 N. Observam-se também as respectivas imagens da trilha obtidas por MEV. Na figura 7.9, existe um período de acomodação de material de 0,05 a 0,2 m seguido de uma elevação abrupta. O coeficiente de atrito atinge um valor constante de 0,65 para deslocamentos de aproximadamente 10 m. Observa-se nas fotos de MEV um aumento da largura da trilha de desgaste com o aumento do deslocamento, isto porque a área de contato da esfera com a amostra aumenta à medida que material é removido da superfície.

É possível observar que há material aderido na superfície da amostra e também se verifica a existência de riscos que foram provocados pelos debris resultantes do processo de desgaste e que estes são mais acentuados com o aumento do deslocamento.

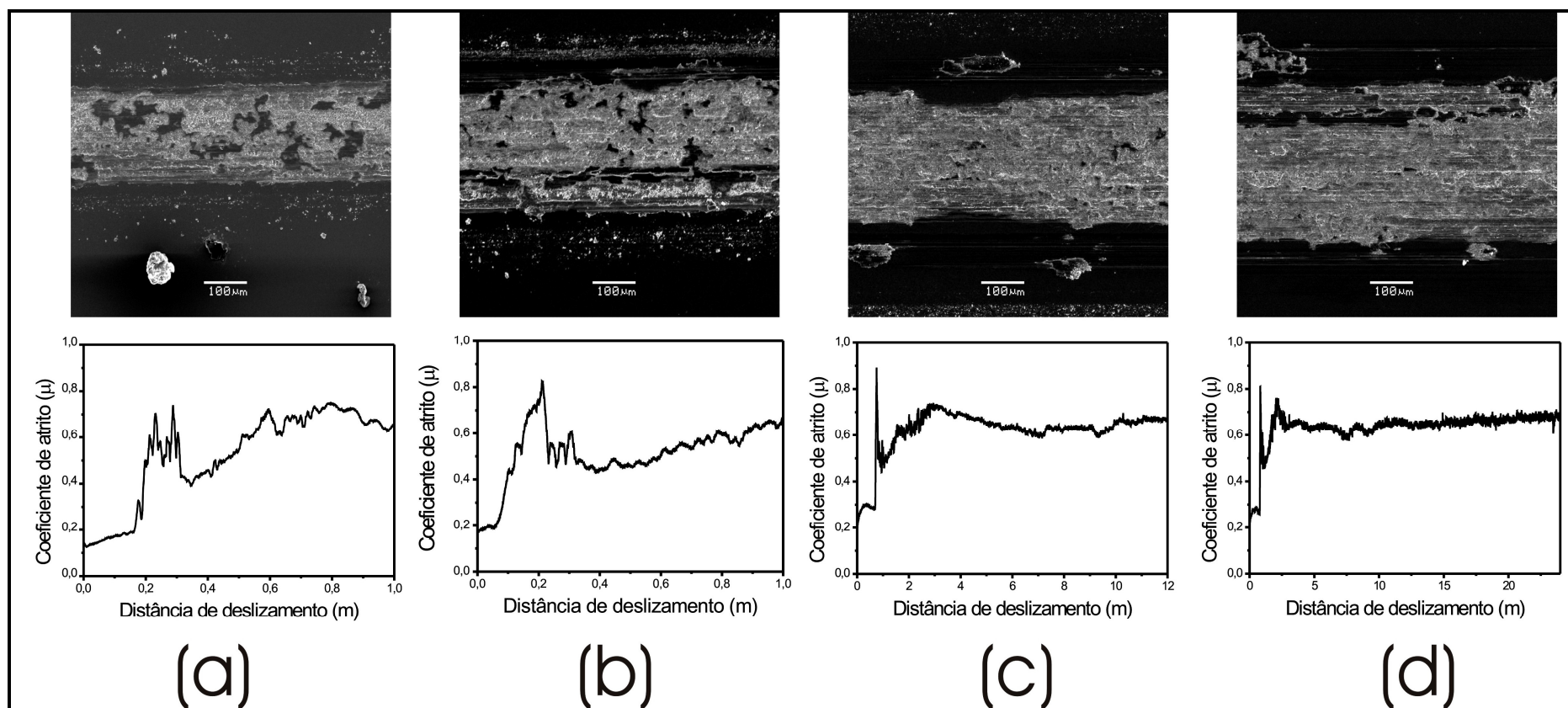


Figura 7.9: Fotos de MEV e variação do coeficiente de atrito em função do deslocamento para amostras implantadas com 1% de N^+ : (a) 1,2 m, (b) 6 m, (c) 12 m e (d) 24 m, com carga de 1 N e meia amplitude de 1 mm.

A figura 7.10 mostra a variação do coeficiente de atrito em função do deslocamento para amostras implantadas com diferentes doses de N^+ , com carga de 1 N e fotos de MEV para os respectivos riscos com distância de deslizamento de 6 m. Nota-se um pequeno período de acomodação de material em todas as amostras, sendo ligeiramente maior na amostra implantada com 3% de N^+ . Observa-se que a distância de deslizamento onde ocorre a estabilização do coeficiente não varia em função da dose, sendo em torno de 2 m. A largura do risco revelada através das fotos de MEV é menor na amostra não tratada. Para as demais doses, a largura é aproximadamente constante. Entretanto, existe uma maior aderência de material e/ou dano na superfície da amostra para a dose de 1% e a menor para a amostra de 9%.

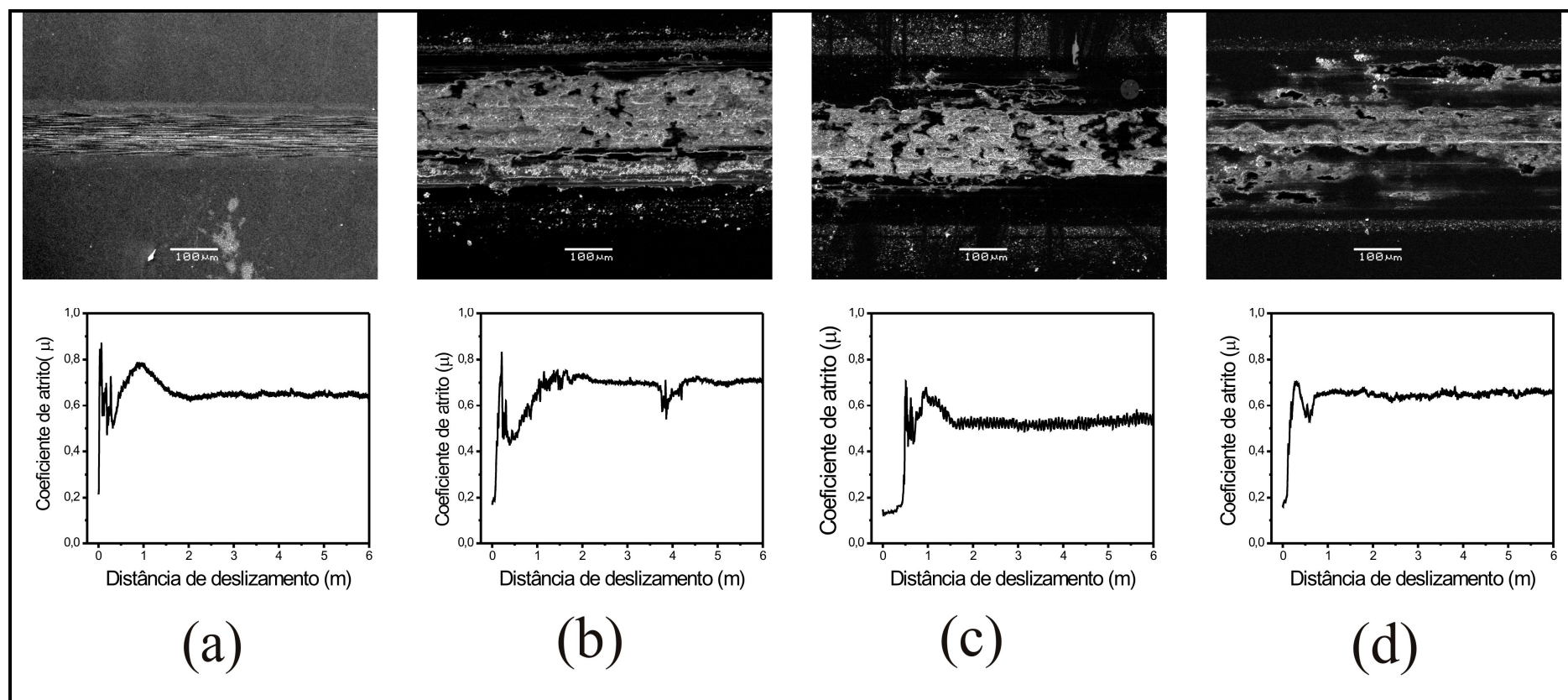


Figura 7.10: MEV e variação do coeficiente de atrito em função do deslocamento para amostras implantadas submetidas a desgaste por teste recíproco durante 6m, com carga de 1 N e meia amplitude de 1 mm: (a) amostra não tratada, (b) amostra 1% de N^+ , (c) amostra com 3% de N^+ e (d) amostra com 9% de N^+ .

Para elucidar a origem do material depositado sobre a superfície, foi realizado MEV também nas esferas logo após os testes. A figura 7.11 mostra as fotos de microscopia eletrônica de varredura das esferas de 100Cr_6 utilizadas durante o desgaste e das respectivas amostras implantadas com diversas doses de N^+ , submetidas a um deslocamento de 12 m e com uma carga aplicada de 1 N e meia amplitude de 1 mm. Observa-se que em todas as esferas ocorre desgaste. O volume desgastado da esfera foi estimado calculando o volume de uma calota esférica a partir das dimensões observadas nas fotos da figura 7.11 usando a relação:

$$V = \frac{\pi(3R^2 + h^2)}{6},$$

sendo h é dado por :

$$h = \sqrt{R^2 + r^2} - R,$$

onde h é a altura da calota esférica, R é o raio da esfera utilizada e r é o raio da impressão .

O volume desgastado foi de $0,057 \text{ mm}^3$, sendo o mesmo para todas as esferas. O que varia é a característica do risco sobre a amostra. Observa-se que para 12 m, existe além do material da esfera aderido à superfície da amostra, também dano provocado pelos debris formados durante o teste de desgaste. Na figura 7.11, observa-se que para a carga de 1 N, o dano menor ocorre para a amostra implantada com 9% de N^+ e o maior para a amostra implantada com 3% de nitrogênio, comprovando o fato de que a superfície com maior dose de implantação também é a mais dura dentre as amostras mostradas na figura 7.11.

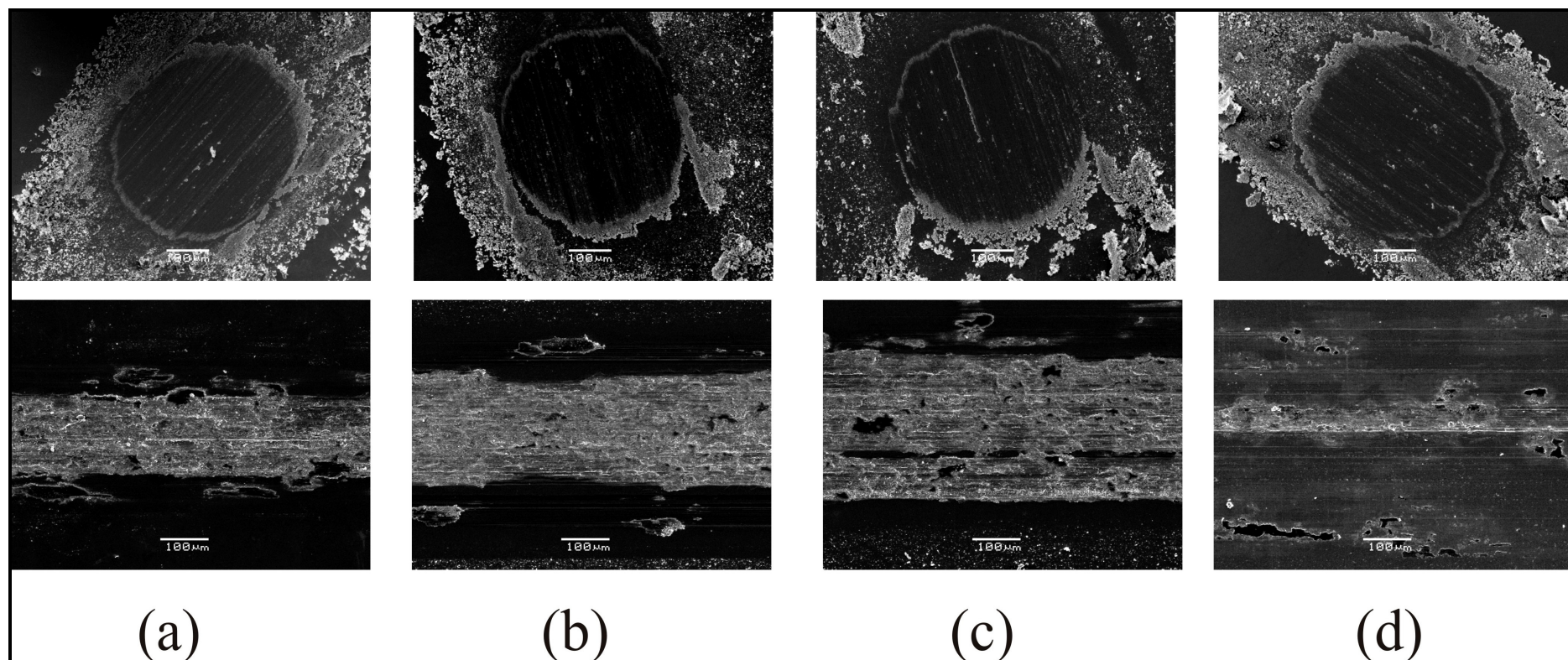


Figura 7.11: Fotos de microscopia eletrônica de varredura, sendo fotos da esfera (cima) e fotos da amostra (baixo): (a) corresponde a amostra não tratada, (b) a amostra com 1% de implantação de N^+ , (c) amostra com 3% de implantação de N^+ e (d) a amostra com 9 % de implantação de N^+ , com carga aplicada de 1N e distância de deslizamento de 9m.

A figura 7.12 mostra a trilha de desgaste, os gráficos de coeficiente de atrito e de perfil da trilha realizada com esfera de 100Cr6 para a amostra não tratada e implantadas durante um teste recíproco com deslocamento de 12 m, carga de 1N e meia amplitude de 2 mm. Observa-se que novamente que há desgaste adesivo e que o dano aumenta da amostra não tratada para a dose de 3%. Nota-se que a superfície da amostra apresenta sulcos, provavelmente causados pelos debris criados durante o teste de desgaste. Já para a amostra implantada com 9%, os danos são menores e quase inexistentes na superfície da amostra, provavelmente causada pela camada de maior dureza, significando que os debris são incapazes de provocar dano a ela. Deste modo, conclui-se que as flutuações na variação do coeficiente de atrito refletem também o desgaste causado na esfera.

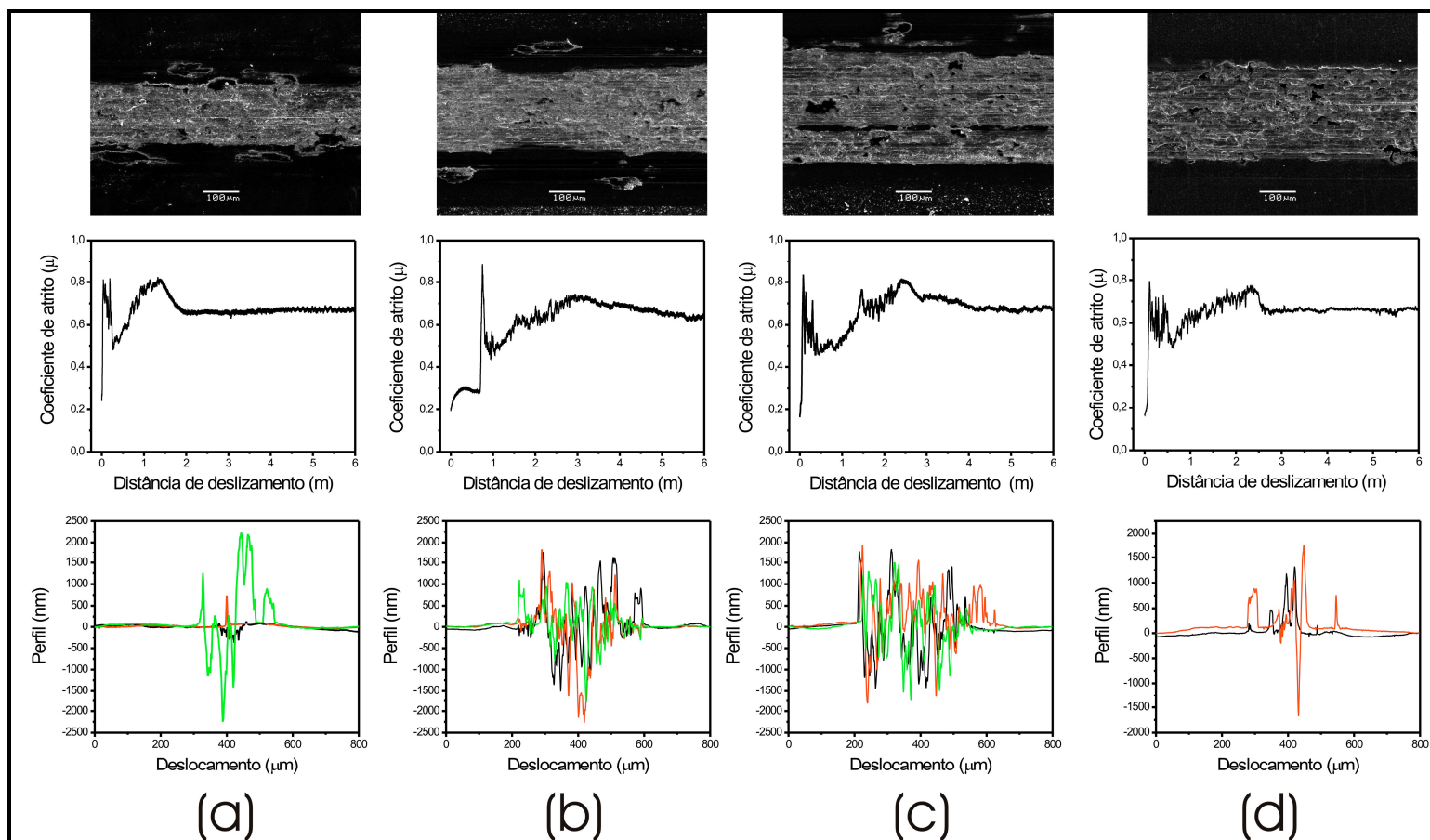


Figura 7.12 MEV, Risco e Perfil para amostras: (a) Não tratada, (b) 1% de N^+ , (c) 3% de N^+ e (d) 9% de N^+ com deslocamento de 12 m, carga aplicada de 1N e meia amplitude de 2 mm.

A figura 7.13 mostra fotos de microscopia eletrônica de varredura de teste de risco realizada sobre a amostra com 3% de N^+ implantado durante diferentes deslocamentos com meia amplitude de 2 mm e carga aplicada de 1N. Observa-se na figura 7.13 (a) que para um deslocamento de 20 cm, durante o período de acomodação, a amostra sofre um leve dano em sua superfície. Em (b), correspondente a um deslocamento de 1m, onde ocorre o desprendimento de material representado pela flutuação do coeficiente de atrito em (b), nota-se um maior dano que em (a) com desgaste do tipo adesivo. Percebe-se que o material ao longo do risco é deformado plasticamente. Em (c), onde o coeficiente de atrito atinge um regime estacionário, percebe-se que existe uma maior quantidade de material retirado da superfície e depositado ao longo das laterais da trilha de desgaste formando os debris em maior número e o desgaste é majoritariamente do tipo adesivo. Pela análise dos perfis transversais dos riscos, em todas as situações não existe desgaste acentuado da superfície da amostra. Entretanto, um pequeno desgaste abrasivo é verificado pela existência de riscos profundos provavelmente gerados pelo rompimento parcial da camada implantada ou do material da esfera endurecido por deformação plástica.

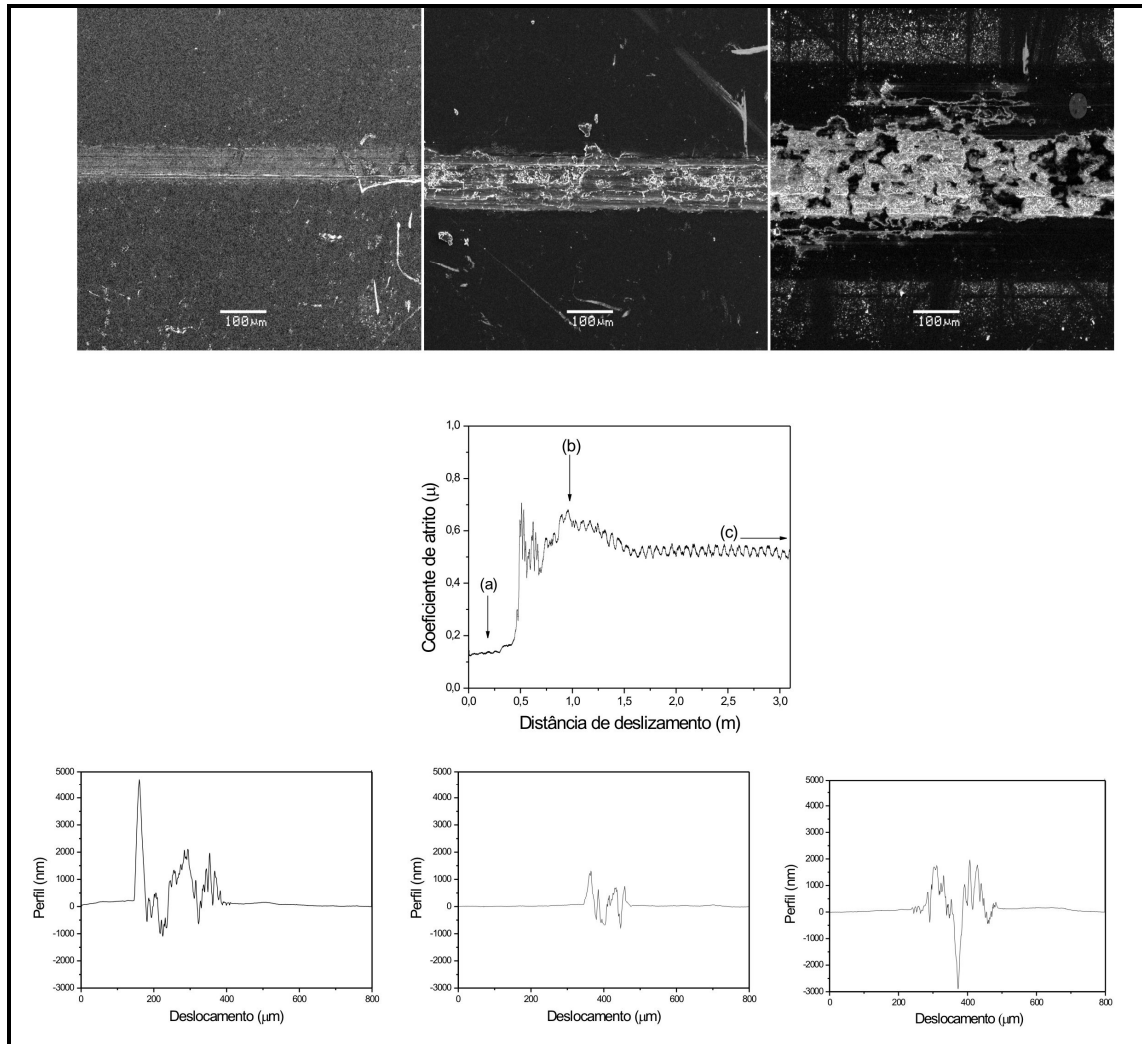


Figura 7.13: (a) corresponde à foto de microscopia eletrônica de varredura MEV da amostra implantada com 3% de N^+ com deslocamento de 0,2m e carga aplicada de 1N, (b) deslocamento de 1m, (c) deslocamento de 6m.

Para melhor compreendermos os resultados obtidos com a esfera de 100Cr6, realizou-se microscopia eletrônica de varredura MEV logo após o uso das esferas de 100Cr6 em teste de desgaste sobre a amostra implantada com 1% de N^+ durante um deslocamento de 12m com meia amplitude de 2 mm e carga aplicada de 1N. O conjunto

de dados mostrado pela figura 7.14 refere-se a análise da composição química por EDS em diferentes pontos da esfera estudada.

Observa-se que para o ponto 1 localizado sobre o material removido durante o teste existe a presença de óxido, que pode ser originado pelo calor gerado pelo próprio teste de desgaste e é confirmado pelos dados de concentração atômica da figura 7.14 e pela alta concentração de Oxigênio. O ponto 2 é a superfície desgastada da esfera onde não há presença dos elementos como Nitrogênio e Oxigênio, o que sugere que não há existência de óxido nessa região. Já no ponto 3, um local mais afastado da região de desgaste, encontram-se diversos elementos, refletindo a composição química da amostra.

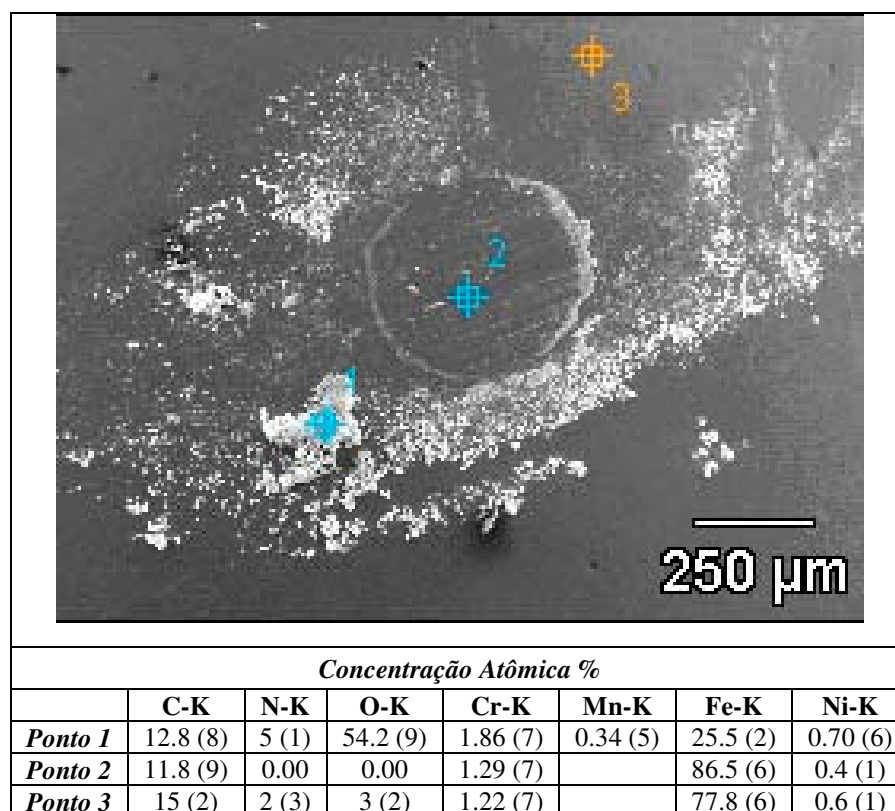
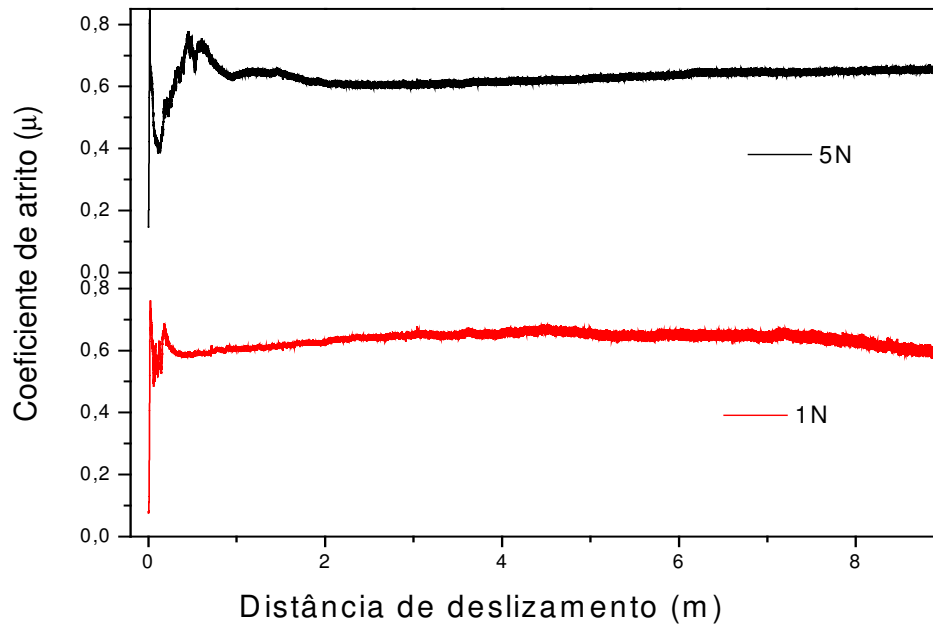


Figura 7.14: Análise da esfera de 100 Cr6 para três diferentes pontos após teste de risco sobre amostra com 1% de implantação, carga de 1N, meia amplitude de 2 mm e deslocamento de 12m.

Observa-se que para o ponto 1 localizado sobre o material removido durante o teste existe a presença de óxido, que pode ser originado pelo calor provocado pelo teste já que não estamos trabalhando em atmosfera isolada.

7.4.2-RESULTADOS DE TRIBOLOGIA COM ESFERAS DE WC(Co).

A figura 7.15 mostra o teste de risco de 1N e 5N realizado com esferas de WC(Co) para a amostra não tratada implantada com deslocamento de 9 m e meia amplitude de 2 mm. Observa-se que as duas amostras tem o mesmo padrão do período de acomodação e que em aproximadamente 2m há um comportamento estacionário mostrado pelo gráfico e o coeficiente de atrito se estabiliza em 0,6 para os dois testes. Observa-se que para a carga de 5N, a extensão do deslocamento onde ocorre as flutuações do coeficiente de atrito é maior.



A figura 7.15 mostra o risco realizado sob a amostra não tratada implantada com cargas de 1 e 5N, distância de deslizamento 9m.

Na figura 7.16 verifica-se o teste de risco realizado durante ensaio em um tribômetro linear recíproco sobre amostras implantadas com nitrogênio durante um deslocamento de 9m com uma carga aplicada de 5N. Pode-se observar na figura 7.16 que a amostra não tratada não apresenta período de acomodação, o que indica que a partir do início do teste algum material é removido quase que imediatamente pela esfera de WC(Co) e que para a amostra com 3% de implantação observamos o mesmo comportamento. O maior período de acomodamento ocorre para as amostras com 1% e 27% de N^+ . Os gráficos sofrem um corte em 4 metros devido ao comportamento a partir deste ponto ser estacionário para todas as amostras e o coeficiente de atrito ser de aproximadamente 0,6.

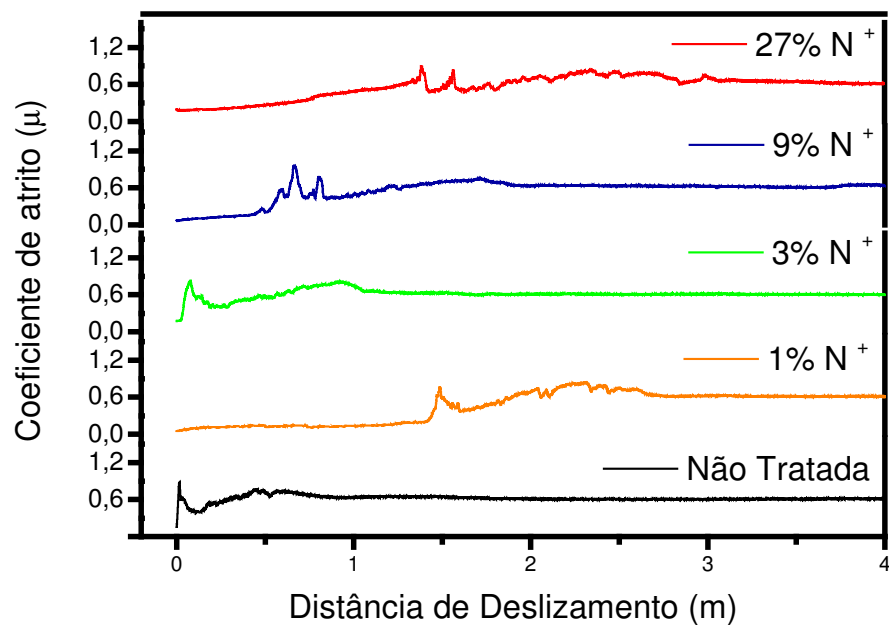


Figura 7.16: Teste de risco sobre amostras implantadas realizado com esfera de WC(Co) com deslocamento de 9m e carga de 5N.

A figura 7.17 mostra o perfil transversal do risco realizado sobre as amostras durante o ensaio sob tribômetro linear recíproco em amostras implantadas com nitrogênio.

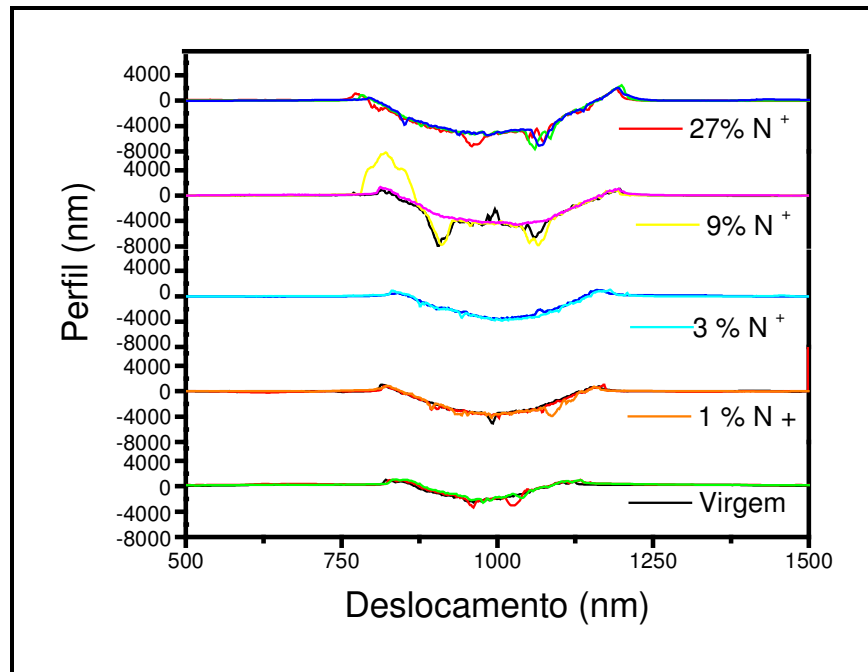


Figura 7. 17- Perfil realizado sobre as amostras implantadas com N^+ , com 9m de distância de deslizamento e carga aplicada de 5N.

A figura 7.17 mostra que o desgaste é maior na amostra com dose de 27% de N^+ , exatamente a mesma que apresenta uma maior dureza, como foi mostrado na figura 7.5. Observa-se que a profundidade da trilha de desgaste aumenta com o aumento da dose de implantação. O maior acomodamento é observado para a amostra com 27% de implantação, e que também apresenta o maior perfil de desgaste. Existe aqui uma aparente contradição: Se esta amostra é a mais dura esperava-se que apresentasse o menor dano, mas o que acontece é diferente do esperado. Isto pode ser explicado pelo fato que a partir do momento em que o material implantado na superfície é removido ele sofrerá endurecimento por encruamento, aumentando assim o poder de desgaste da esfera sobre a amostra, onde o material fragmentado atuará também no desgaste, caracterizando um atrito de três corpos.

A figura 7.18 mostra o risco realizado sob a amostra não tratada 3IP com diferentes cargas aplicadas, com deslocamento de 9m e meia amplitude de 2 mm. O coeficiente de atrito se estabiliza em 0,6 a partir de aproximadamente 0,5m para as cargas de até 5N e a partir de 2m para a carga de 12N. A região do comprimento onde ocorre a flutuação do coeficiente de atrito aumenta com a carga aplicada.

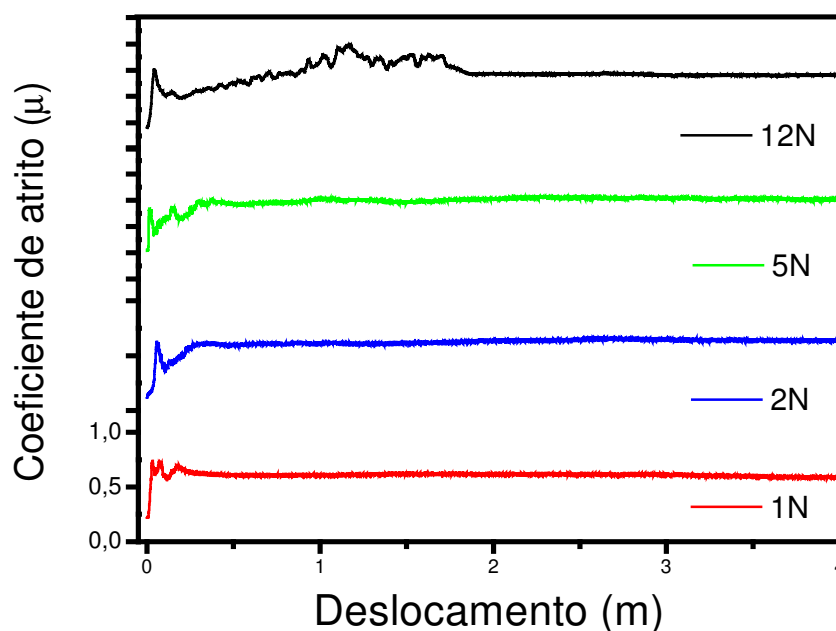


Figura 7.18: Amostra não tratada 3IP submetida a teste de risco com diferentes cargas aplicadas, distância de deslizamento de 9m.

A figura 7.19 mostra os resultados do teste de risco linear recíproco realizado em amostras implantadas por 3IP, com deslocamento de 9 m, carga aplicada de 5N e meia amplitude de 2 mm realizados com esfera de WC(Co). Observa-se um maior acomodamento para a amostra implantada por imersão em plasma durante 2 horas a 400°C. A partir de aproximadamente 2 m de deslocamento as amostras possuem um

coeficiente de atrito igual a 0,65. Os resultados da figura 7.18 e 7.19 são mostrados em até 4 m, pois a partir deste ponto todas as amostras têm um comportamento semelhante.

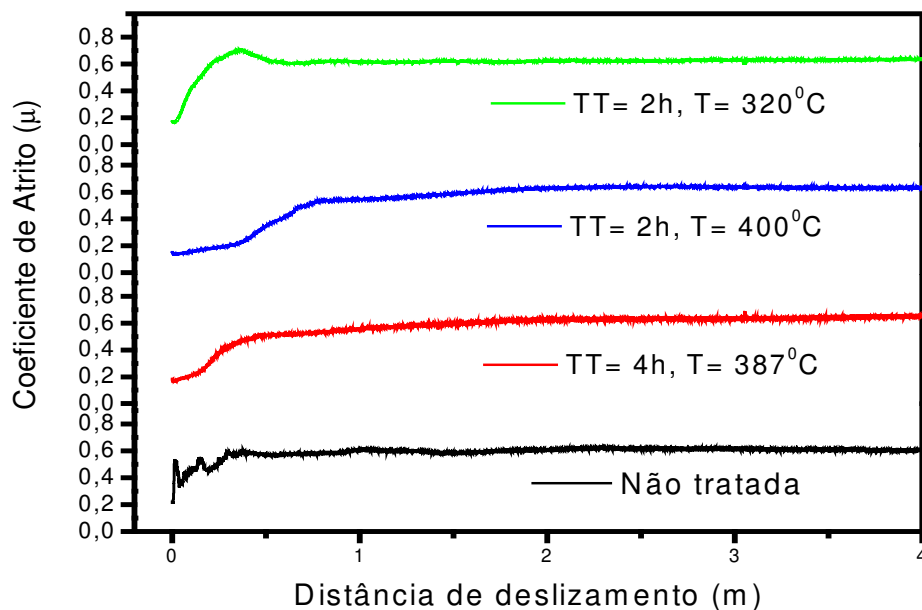


Figura 7.19: Teste de risco realizado sobre amostras de aço 304 implantadas por 3IP realizado com esfera de WC(Co) com distância de deslizamento de 9m e carga de 5N.

A figura 7.20 mostra o perfil realizado em amostras implantadas por 3IP após a realização do teste de risco. A amostra com maior dureza apresenta a menor profundidade de risco, em contraste com as amostras implantadas. Ocorre ainda o empilhamento nas bordas do risco para as amostras de 3IP, sendo este mais acentuado para a amostra não tratada e para a amostra com tempo de tratamento de 2 horas a 320°C.

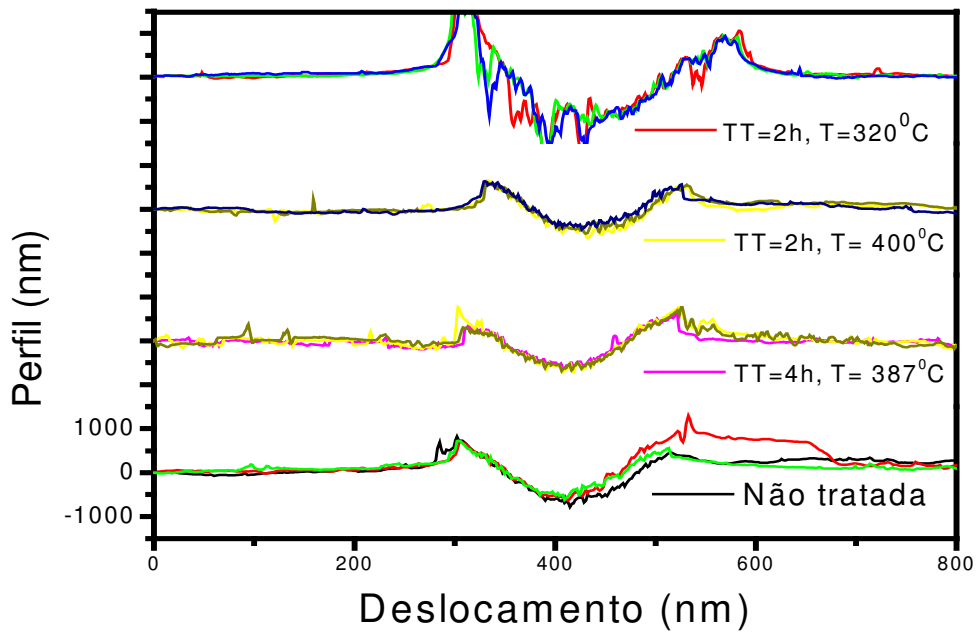


Figura 7.20: Perfil das amostras 3IP

A figura 7.21 mostra as fotos de microscopia ótica, risco e perfil para a amostra não tratada de 3IP, desgastadas com esfera de WC(Co) durante um deslocamento de 9 m para diferentes cargas aplicadas e meia amplitude de 2 mm. Quanto maior a carga aplicada maior o dano causado a superfície durante o teste de risco. Também nota-se que existe uma considerável deformação plástica nas bordas do risco e que o empilhamento de material aumenta com a carga.

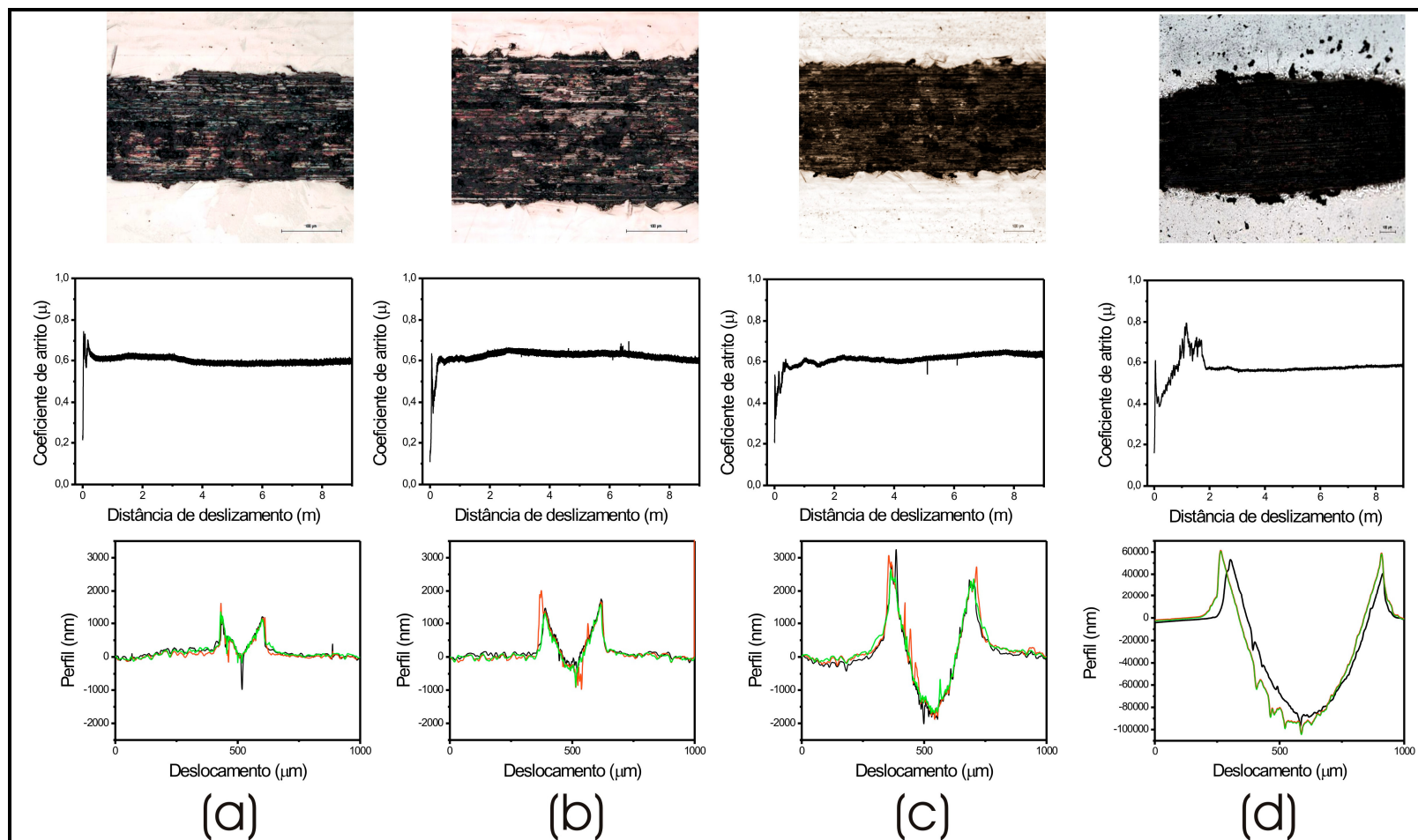


Figura 7.21: Microscopia ótica, risco e perfil para a amostra não tratada 3IP para cargas aplicadas de (a) 1N, (b) 2 N, (c) 5N e (d) 12,25N.

A figura 7.22 mostra a microscopia ótica, risco e perfil para amostras 3IP submetidas a desgaste por teste recíproco com esfera de WC(Co) durante um deslocamento de 9 metros, para cargas aplicadas de 5N e meia amplitude de 2 mm. O maior período de acomodação acontece para a amostra submetida a 3IP por 4 horas a 387°C, e que é a amostra que apresentou a maior dureza. Ocorre o empilhamento de material nas bordas ao longo do risco e que diminui consideravelmente á medida que aumenta a dureza da camada implantada.

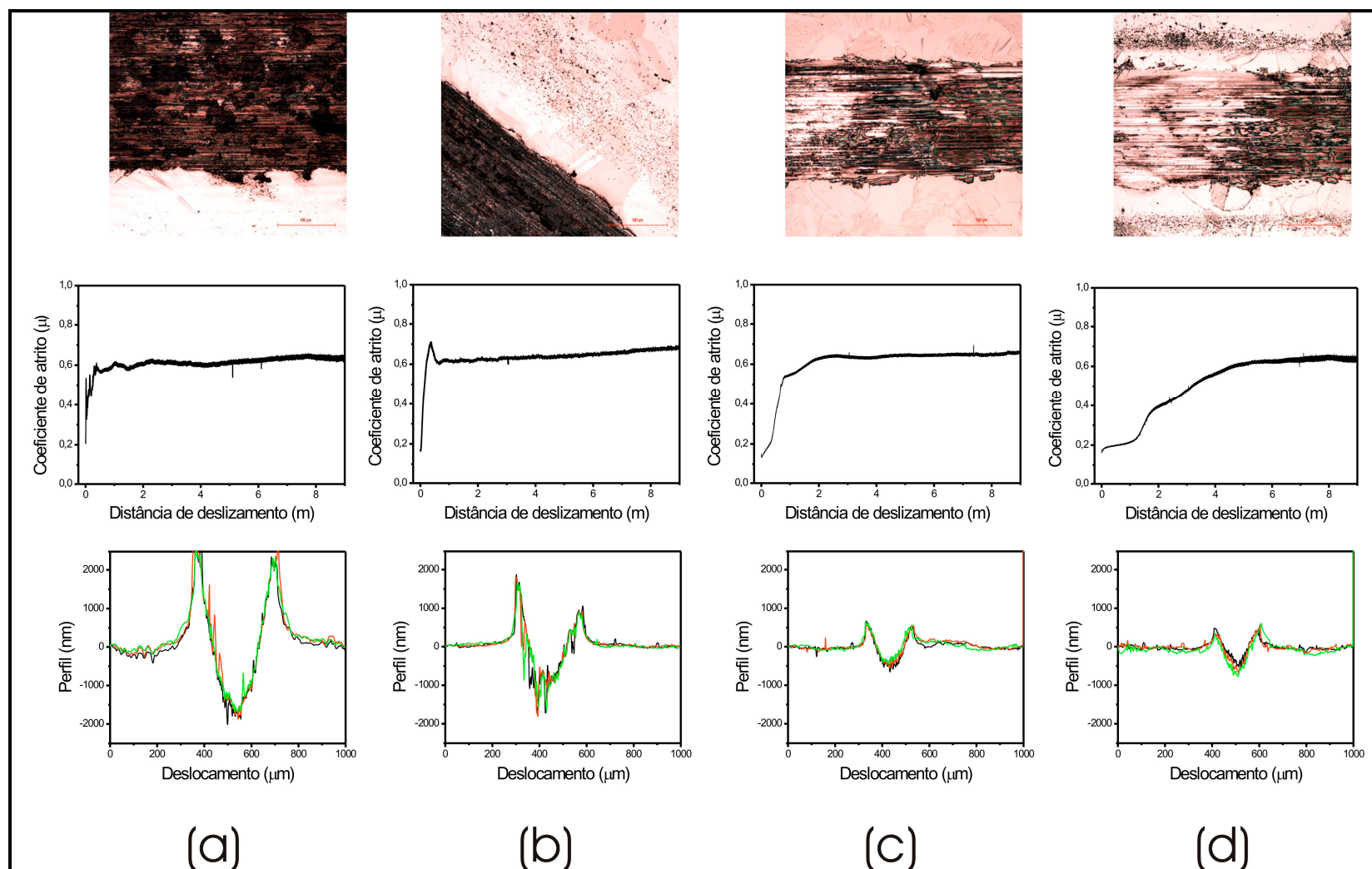


Figura 22: Microscopia ótica, Risco e Perfil: (a) Não tratada (b) TT= 2 h e T= 320°C (c) TT= 2 h e T= 400°C e (d) TT= 4 h e T= 387°C.

7.5-DESGASTE

As taxas de desgaste foram calculadas para amostras submetidas a teste de risco com esferas de WC(Co).

A figura 7.23 mostra a variação da taxa de desgaste em função da dose de implantação de Nitrogênio das amostras submetidas a teste de desgaste com cargas aplicadas de 1N e 5N, com deslocamento de 9m e meia amplitude de 2 mm. Observa-se que a taxa de desgaste aumenta com a dose implantada para carga de 5 N. A taxa de desgaste para a amostra de 27% é 2 vezes maior do que para a amostras implantadas com 1% e 3% e aproximadamente 8 vezes a amostra não tratada. A amostra que tem a maior taxa de desgaste é a amostra com 27% N⁺, o que está de acordo com a figura 7.17, devido à existência de atrito de três corpos.

Já para a carga de 1 N, os valores da taxa de desgaste medida segundo a metodologia descrita na seção 6.7 são negativos. Os perfis se assemelham muito aos observados na figura 7.12. Devido a baixa carga aplicada, não ocorre dano à camada implantada, mas somente nas asperidades das superfícies da amostra e da esfera. A razão para estes valores negativos não é clara e é provável que seja uma limitação da técnica utilizada.

Assumindo que a dureza da esfera é de aproximadamente igual a 25 GPa [63], espera-se que as superfícies mais duras, as de 9% e de 27%, produzam um desgaste na esfera de WC(Co) uma vez que a razão das suas durezas e a dureza da esfera é menor do que 1,3 [64]. Já para as amostras implantadas com 1% e 3%, é esperado que só haja desgaste da amostra.

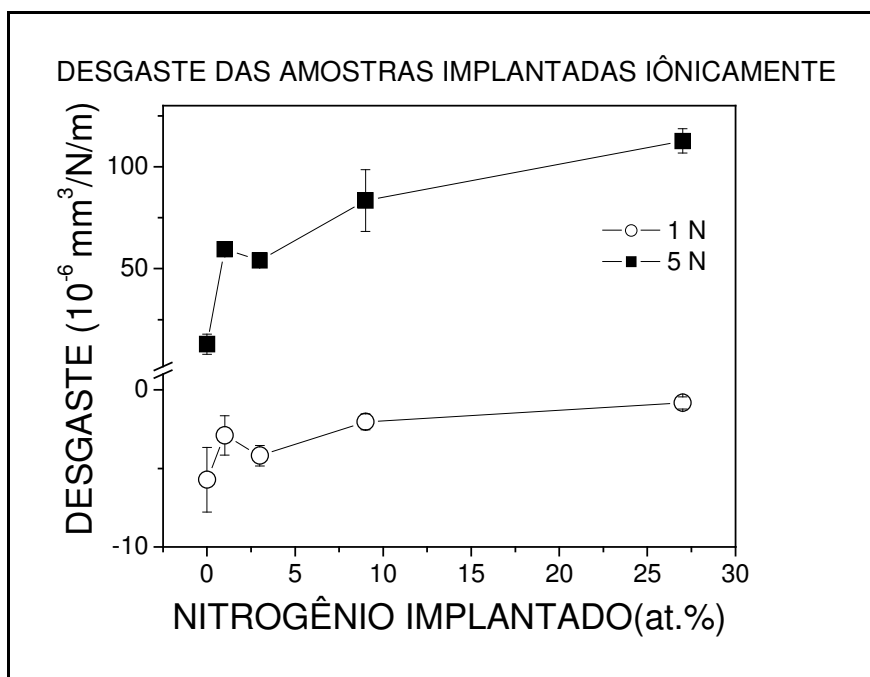


Figura 7.23: Taxa de desgaste para amostras implantadas com diferentes doses de nitrogênio

A figura 7.24 mostra a taxa de desgaste nas amostras implantadas por 3IP, com cargas aplicadas de 5N e 12,3 N, deslocamento de 9m e meia amplitude de 2 mm. Observa-se que, ao contrário das amostras implantadas, a taxa de desgaste diminui com o aumento do tempo e temperatura de nitretação para a carga de 12,3 N. A amostra nitretada a 320°C por 2 h apresenta um desgaste semelhante a da amostra não tratada. Já a nitretação a 400°C produz uma redução de um fator de aproximadamente de 20 vezes na taxa de desgaste. Observa-se pelas durezas na figura 7.6 que as amostras tratadas a uma temperatura de 400°C podem provocar desgaste na esfera, enquanto as amostras não tratadas e nitretadas em 320°C não.

Para uma carga de 5 N, é observado taxas negativas de desgaste conforme calculadas pela metodologia descrita na seção 6.4, sendo os danos bem menores.

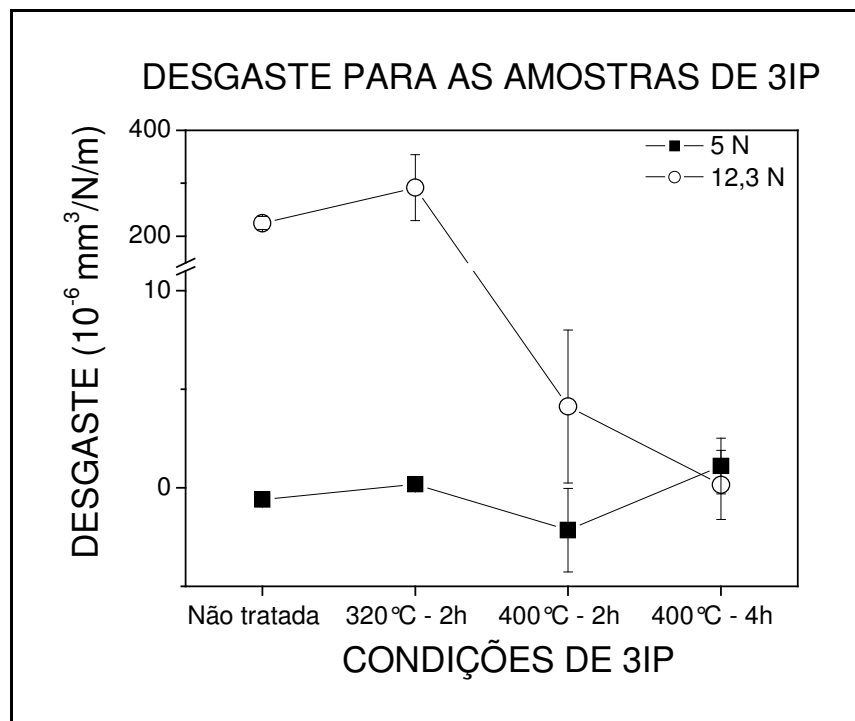


Figura 7.24: Taxa de desgaste para as amostras 3IP em função das condições de implantação.

A figura 7.25 mostra a variação da taxa de desgaste para as amostras virgens em função da carga. Existe uma carga crítica a partir do qual ocorre dano no substrato. Para as amostras que sofreram tratamento térmico a 400°C em vácuo, sem o tratamento de solubilização a 1050°C, a carga crítica é entre 1 e 5 N. Já quando o aço 304 sofreu tratamento térmico a 1050°C por 30 min, seguido de resfriamento em água, a carga crítica é entre 5 e 12 N. Observa-se ainda que existe uma maior deformação plástica da amostra e empilhamento nas bordas do risco nas amostras tratadas a 1050°C.

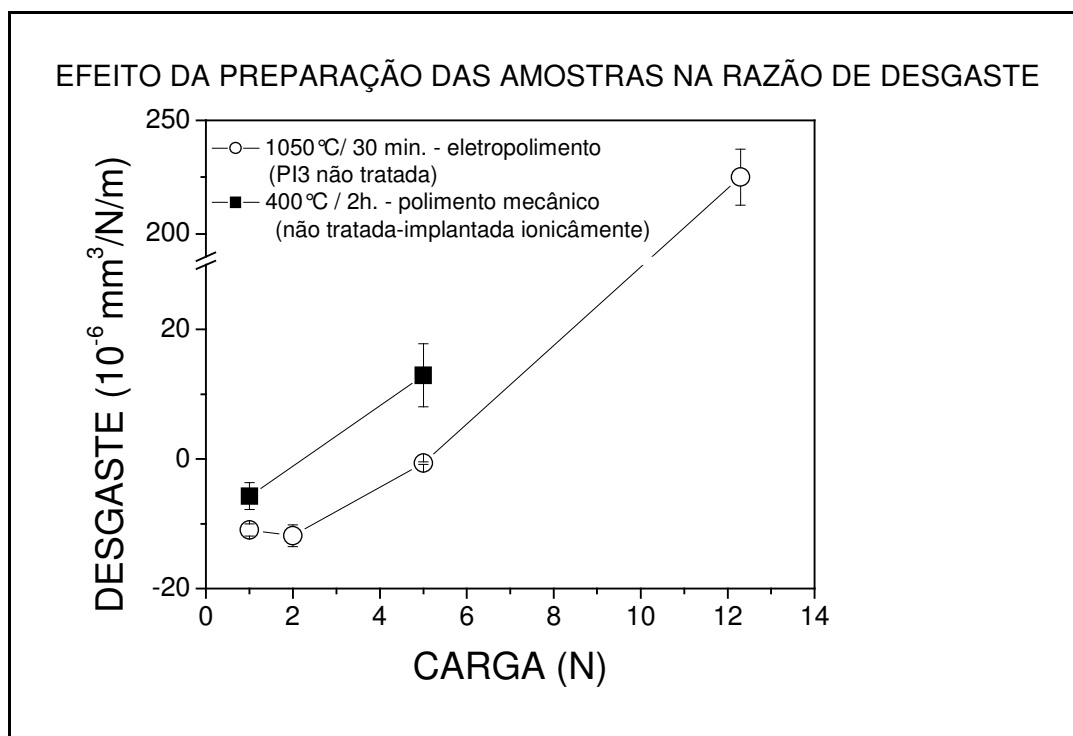


Figura 7.25: Taxa de desgaste para as amostras não tratadas em função da carga aplicada.

CAPÍTULO 8: DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados no capítulo anterior. Primeiramente é realizada uma discussão referente aos resultados de difração por raios-X. Posteriormente são discutidos os valores obtidos de dureza e módulo elástico para as diferentes condições de nitretação e por último os resultados de tribologia. A abordagem adotada será sempre a comparação entre os resultados obtidos por implantação iônica e por implantação iônica por imersão em plasma.

8.1. Fases Formadas pela Nitretação por Implantação Iônica e Implantação Iônica por Imersão em Plasma

A observação da evolução das fases que aparecem nas figuras 7.2 e 7.3 em função das condições de nitretação pode ser resumida na tabela 6.1.

	γ	$\gamma + \gamma_N$	$\gamma + \gamma_N + \gamma'$	$\gamma + \gamma_N + \gamma' + \epsilon$
Implantação Iônica	1% e 3% N ⁺	9% N ⁺	27% N ⁺	
3IP		320°C/2h	400°C/2h	400°C/4h

Tabela 8.1. Evolução das fases em função das condições de nitretação.

Para as amostras submetidas a implantação iônica, a austenita expandida é identificada claramente pela difração de raios-X em concentrações atômicas de nitrogênio acima de 9%. Provavelmente ela está presente para as concentrações de 1 e 3%, mas não em quantidade suficiente para ser detectada pela técnica de difração de raios-X. Para a concentração de 27% ocorre a formação de nitretos de ferro (gama).

A formação da austenita expandida por implantação iônica em aço AISI 304 foi observada por diversos autores [65, 66, 67, 68]. Baron et. al. [69], estimou através de medidas de microscopia de transmissão de alta resolução que o limite da solubilidade do nitrogênio em solução sólida na matriz de aço 304 implantado ionicamente é em torno de 7 a 28 at%. Fayeulle [67] também baseado em observações por microscopia eletrônica de transmissão, estimou o valor de 5 a 10 at%. Blawert et al. [70] mediram o limite de solubilidade do nitrogênio em solução sólida e obtiveram o valor de 25 at% (7 wt.%) em amostras nitretadas por 3IP.

Para a implantação de 27% de N^+ , ocorre a formação da fase gama- Fe_4N . Isto é esperado uma vez que esta concentração está acima da estequiometria da fase (1 átomo de nitrogênio para 4 átomos de Fe), entretanto a fluência não é suficiente para a precipitação da fase ϵ . Chang et. al. [66] observou a formação desta fase somente para uma fluência de implantação de $2.10^{18} N^+.cm^{-2}$ em aço 304.

A redução da martensita com o aumento da dose de implantação iônica conforme observado na figura 6.2 e sua conseqüente transformação em austenita já foi notada por Fayeulle [67].

As amostras nitretadas por 3IP apresentam em 320°C somente a austenita expandida e em 400°C e a formação de nitretos $\gamma'-Fe_4N$ e $\epsilon-Fe_{2-3}N$. Isto está de acordo com diversos autores que observaram somente a presença da austenita expandida [66,

70] em nitretações realizadas em $\sim 400^{\circ}\text{C}$. A formação dos precipitados de cromo só é observada em nitretações realizadas em temperaturas maiores que 400°C aproximadamente.

Algumas diferenças adicionais entre as fases formadas pela implantação iônica e por 3IP merecem ainda serem ressaltadas. A temperatura é um parâmetro importante no processo. A espessura da camada modificada no processo 3IP é estimada em 3 a 5 μm , muito maior do que os 200 nm produzida pela implantação iônica. Outro ponto a salientar é que as amostras submetidas a implantação iônica possuem uma concentração de martensita, na superfície, muito maior do que as amostras 3IP. Manova et al. [71] observou que no processo 3IP, a presença da martensita na superfície aumenta a difusão do nitrogênio no aço 304, produzindo camadas até 3 vezes mais espessas do que em amostras somente com a presença da austenita. Deste modo, se as amostras não tratadas para implantação iônica fossem nitretadas por 3IP, as camadas modificadas poderiam ser seriam mais espessas.

8.2. Dureza e Módulo Elástico

Riviere et al. [68] obtiveram uma dureza Vickers de 11.9 a 14.5 GPa na superfície de amostras de aço 304L implantadas com fluências de 3.5 e $7.10^{19} \text{ N}^{+}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 400°C . Já Leigh et al. [66] obtiveram também valores elevados de dureza, aproximadamente 18 GPa, em amostras de aço 316L implantadas ionicamente por feixe de íons com energia de 100 eV, corrente de $1.55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 370°C por 20 min. As mesmas amostras submetidas a nitretação por 3IP com energias de 20 a 40 keV em 375°C por 3h obtiveram valores de dureza de ~ 22 GPa na sua superfície. Valores um

pouco menores, em torno de 17 GPa, foram medidos por Blawert et al. [70] ao medir a dureza para um aço austenítico X5CrNi189 nitretado por 3IP a 400°C por 3 h.

Existem diversos mecanismos responsáveis pelo aumento da dureza nas amostras, dependendo de sua microestrutura [11]. Para as amostras implantadas com 1% e 3% de N^+ , a interação das discordâncias com os defeitos produzidos pela irradiação são os responsáveis pelo pequeno aumento da dureza. Em baixas fluências, as camadas implantadas são caracterizadas por uma alta densidade de discordâncias, defeitos de empilhamento e defeitos intersticiais e vacâncias produzidas pela implantação [67].

Já para as amostras implantada com 9% de N^+ e a nitretada por 3IP a 320°C por 2h e que apresentam a austenita expandida, o aumento da dureza para 12 GPa é devido ao endurecimento por solução sólida. O íon nitrogênio, ao ocupar os sítios intersticiais na rede c.f.c. da austenita provoca, além de uma distorção dilatacional, uma distorção tetragonal da célula unitária ao longo das direções $\langle 001 \rangle$ [32]. A perda da simetria da antes célula cúbica da austenita faz com que o número dos sistemas de deslizamento das discordâncias seja reduzido e que os átomos de N formem atmosferas ao redor das discordâncias em cunha e hélice, tornando mais efetivo o seu ancoramento.

Quando as fases Fe_4N e $Fe_{2-3}N$ estão presentes como nas amostras implantadas com 27% de N^+ e nitretadas por 3IP por 2h e 4 h a 400°C, a dureza na superfície é aproximadamente de 15 a 18 GPa. O aumento da dureza, além dos outros mecanismos já citados, agora possui a participação do endurecimento por precipitação [32]. Este endurecimento é devido às interações da discordância com os precipitados. Estes formam uma barreira para o movimento das discordâncias. Ou elas atravessam a barreira via cisalhamento dos precipitados ou elas o contornam, dependendo do grau da

coerência entre os retículos do precipitado e da matriz. A intensidade desta interação depende do tamanho, do espaçamento, da concentração e da resistência ao cisalhamento destes precipitados. Nestas amostras, a dureza é maior devido à existência das três interações já mencionadas: com os defeitos produzidos pela implantação, o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação.

Um ponto a salientar é que a dureza da amostra implantada com 27% de N^+ ser a mesma da amostra nitretada por PI3 em 400°C por 4h e ligeiramente maior do que a nitretada em 400°C por 2h, apesar da mesma microestrutura. Este fato pode ser atribuído a que o processo 3IP foi realizado em alta temperatura, permitindo um amolecimento por temperatura durante a nitretação, principalmente dos defeitos produzidos pela implantação, além do crescimento dos precipitados, o que reduz a eficiência do endurecimento por precipitação. .

O módulo elástico das amostras implantadas apresentou valores em torno de 240 GPa e com alta dispersão. Já o módulo elástico das amostras nitretadas por 3IP apresentaram todos valores maiores, de 270 GPa aproximadamente e uma variação mais acentuada e maior com a profundidade.

Estas observações podem ser explicadas por duas razões. A primeira é que a camada produzida pela implantação iônica é muito fina. Assim a variação do módulo elástico é menos acentuada. A segunda é a de que a camada nitretada produzida por 3IP é muito mais espessa por ter sido produzida em alta temperatura, permitindo uma melhor medida do módulo elástico.

8.3. Coeficiente de Atrito e Desgaste

Os testes de tribologia realizados com a esfera de 100Cr6 utilizaram uma carga de 1 N e o período de acomodação foi correspondente a uma distância de 2 m para todas as amostras submetidas a implantação iônica. O coeficiente de atrito no regime estacionário é de 0.65. O desgaste foi do tipo adesivo, com alguns riscos característicos de uma componente pequena de desgaste abrasivo. A menor quantidade aderida à superfície da amostra foi a implantada com 9% de N⁺. Observou-se o mesmo desgaste da esfera de 100Cr6 para todas as amostras e análise por MEV dos debris indicou a presença de óxidos.

Já para os testes realizados com esfera de WC(Co), as amostras implantadas apresentaram um período de acomodamento de 4 m e com variações bruscas no coeficiente de atrito que no regime estacionário se estabilizava em torno de 0.65. Já o período de acomodamento para as amostras nitretadas por 3IP foi mais curto, de 2 m, e com um incremento suave, sem oscilações, no coeficiente de atrito. O coeficiente de atrito também era de 0,65 no regime estacionário.

O desgaste das amostras implantadas aumentou com a concentração de nitrogênio implantado para uma carga de 5 N. Já as amostra nitretadas por 3IP, a carga de 5 N não produziu desgaste significativo. Para ocorrer um desgaste similar ao das amostras implantadas, uma carga de 12 N foi utilizada. O desgaste então diminuiu com o aumento do tempo e da temperatura de nitretação.

Enquanto o desgaste das amostras implantadas era predominantemente adesivo com pequena componente abrasiva, o desgaste das amostras nitretadas por 3IP possui um caráter abrasivo maior.

Kliauga et al. [72] estudou o desgaste utilizando a técnica de pino-sobre-disco do aço austenítico X2CrNiMo17132 submetido à implantação iônica de íons de N^+ em fluências de 1.10^{17} a $1.10^{18} N^+.cm^{-2}$ com energia de 60 e 100 keV. A carga utilizada foi de 2,5 N e a velocidade de 0,8 cm/s. Eles observaram também que a taxa de desgaste não variava se a esfera era de aço mas se ela era de alumina, a taxa de desgaste era menor para as amostras implantadas quando comparadas à amostra não tratada. Eles atribuíram o aumento da resistência ao desgaste ao fato do nitrogênio estar em solução sólida, estabilizando a austenita e ancorando as discordâncias. O coeficiente de atrito medido foi de aproximadamente 0,7, o mesmo valor medido em nosso trabalho. Riviere et al. [68], em dois trabalhos sobre o aço 304L e 316, mediu a taxa de desgaste pela técnica de pino-sobre-disco utilizando esferas de rubi. Para o aço 304, as cargas utilizadas foram de 2, 4 e 8 N e uma velocidade de 8 mm/s. Para o aço 316, uma carga de 1 N foi utilizada. Os aços foram nitretados por implantação iônica com energia de 1,2 keV e fluência estimada de $3,5.10^{18} N^+.cm^{-2}$ em 400°C e 500°C. Eles observaram a taxa de desgaste dos aços nitretados eram aproximadamente 60 vezes menor do que a da amostra não tratada para o aço 304 e o desgaste da amostra nitretada de aço 316 foi nula nas condições do teste. Também os coeficientes de atrito medidos foram de 0,7 para as amostras não tratadas e de 0,3 a 0,7 para as amostras nitretadas.

Quando comparamos estes resultados da literatura com os dados obtidos neste trabalho, observamos que a nitretação por implantação iônica melhora a resistência tribológica. Entretanto, estes testes foram realizados em amostras onde a temperatura durante a implantação foi de 400°C, possibilitando a criação de uma camada modificada de 2,6 a 9 μm de espessura. A espessura das nossas camadas era de ~ 200 nm. Deste modo, a resistência ao desgaste só ocorre se a camada nitretada for suficientemente

espessa para suportar a carga aplicada durante o teste tribológico. Nos nossos testes, a carga de 5 N utilizada rompeu a camada dura nitretada logo no início do teste, fazendo com que estes fragmentos duros se incorporassem ao processo de desgaste entre a esfera e a amostra e aumentando a taxa de desgaste em um processo de atrito de três corpos. Quanto mais duro os fragmentos, maior a taxa de material removido no desgaste.

Diversos trabalhos estudaram o desgaste de aços austeníticos nitretados por 3IP [70, 71, 72, 73, 74]. Em todos eles, a taxa de desgaste das amostras nitretadas por 3IP eram superiores, geralmente de duas ordens de grandeza, às amostras não tratadas. Essa razão das taxas de desgaste é a mesma observada neste trabalho. Manova et al. [74] observou desgaste abrasivo caracterizado por pequenas partículas responsáveis por pequenos riscos na região desgastada. Estas partículas são constituídas de óxidos e com concentração menor de Cr e Ni. Através de observações por MEV, foi possível verificar que a região mais deformada plasticamente se situa algumas micras abaixo da superfície. Esta região possui grãos menores e com alta densidade de falhas de empilhamento e maclas. Simulações numéricas aplicando o critério de von Mises para determinar quais regiões da camada nitretada e do substrato sofreram deformação plástica, eles propuseram dois modos possíveis de falha: fadiga causada pela nucleação de trincas internas e de discordâncias e encruamento por deformação a frio. Foi verificado que a camada de austenita expandida possui excelente adesão ao substrato, prevenindo a sua espalação ou lascamento.

CAPÍTULO 9: CONCLUSÕES

Em relação às propriedades mecânicas e tribológicas das superfícies de amostras de aço inoxidável 304 modificadas pelo processo de implantação de nitrogênio ou pelo processo de imersão iônica em plasma, obteve-se os seguintes resultados:

- Nos resultados de raios-X apresentados (figuras 7.2 e 7.3) mostram que a evolução das fases para a implantação iônica é influenciada pelo dose de implantação de nitrogênio e para a implantação iônica por imersão em plasma pelo tempo de tratamento e pela temperatura.
- A concentração de 27% de N^+ é suficiente para a formação da fase Fe_4N mas não para a precipitação da fase ϵ .
- Ocorreu à formação de nitretos de ferro nas amostras 3IP tratadas com temperatura acima de 400°C, não houve formação de nitretos de cromo para as amostras implantadas pelas técnicas utilizadas neste trabalho, pois estes nitretos só se formam em temperaturas acima de 500°C.

- A espessura da camada modificada é maior para as amostra 3IP que para as amostras implantadas ionicamente.
- Vários fatores influenciam os resultados de dureza, dentre eles: as interações das discordâncias com os defeitos produzidos pela irradiação e os mecanismos de endurecimento.
- A análise dos testes de nanodureza mostra que, para as amostra implantadas, a maior dureza, em torno de aproximadamente 20 GPa, ocorre para a amostra com 27% de N^+ . Este valor é aproximadamente o mesmo que para as amostra de 3IP tratadas por 2h e 4h a 400°C. O platô de alta dureza constante se estende da superfície até a uma profundidade de $\sim 100\mu m$ para as amostras implantadas ionicamente e até $\sim 200\mu m$ para as amostras nitretadas por 3IP. Em grandes profundidades de contato, tem-se apenas a dureza do substrato (figuras 7.5 e 7.6);
- Para o módulo elástico das amostras implantadas observa-se que este se encontra próximo de 240 GPa, com exceção da amostra implantada com 27% de N^+ que teve um valor de 270 GPa, estes valores são pouco dependentes da profundidade de contato. As amostras de 3IP apresenta um valor próximo a 270 GPa para o

módulo elástico, este valor decresce rapidamente á medida que a profundidade de contato aumenta (figuras 7.7 e 7.8);

- As esferas de 100Cr6, quando submetidas a teste de risco sobre as amostras implantadas com nitrogênio sofreram desgaste. Pode-se ainda observar que quando uma carga de 1N é aplicada, o menor dano ocorre para a amostra implantada com 9% de N⁺. A análise por MEV dos debrís revelou a presença de óxidos (figuras 7.11 e 7.12);
- Ocorre durante o processo de risco com esferas de 100 Cr6, o desprendimento de material da esfera e da superfície caracterizado por flutuações no coeficiente de atrito. Percebe-se também que ocorreram deformações plásticas e desgaste adesivo durante os testes de tribologia. As amostras sofrem atrito de três corpos devido ao encruamento do material desprendido e endurecido por deformação plástica;
- Os testes de tribologia das amostras implantadas e desgastadas com esferas de WC(Co) mostram que quanto maior a dose de nitrogênio implantado, maior é a profundidade do perfil de desgaste. Isto se deve ao fato que o material implantado foi rompido e passou a participar do processo de desgaste, e pela sua alta dureza, contribui para o aumento da taxa de desgaste juntamente com o

endurecimento por encruamento, caracterizando assim um regime de atrito de três corpos;

- As taxas de desgaste calculadas para as amostras submetidas a teste de risco com esfera de WC(Co) e carga de 5 N mostram que há um aumento da taxa com o aumento da carga e da dose de implantação. Para as amostras nitretadas por 3IP, é observada uma redução da taxa de desgaste com o aumento do tempo de tratamento e da temperatura para uma carga de 12,3N. Nas amostras virgens submetidas a tratamento de homogeneização (1050°C/30 min. seguido de resfriamento rápido), a carga crítica ocorre entre 5 e 12 N. Já para as amostras submetida o tratamento térmico em 400°C por 2 h em vácuo, a carga crítica para a ocorrência de dano por desgaste é entre 1 e 5N.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estender os estudos das propriedades mecânicas e tribológicas, bem como verificar a influência da implantação iônica e implantação iônica por imersão em plasma para aços inoxidáveis ferríticos.
- ✓ Verificar os defeitos utilizando o estudo de alargamento de linhas de difração.
- ✓ Observar como se distribuem as microdeformações.
- ✓ Fazer um estudo estrutural de parâmetros de rede e índice de distorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] VOORT, G. F. V., Wrought Stainless Steels In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 9: Metallography and Microstructures, p.199-296.

[2] SINGH, V., MARCHEV, K. , COOPER, C. V., MELETIS, E. I., Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.160, p. 249-258, 2002.

[3] HONEYCOMBE, R. W. K., **Aços microestrutura e propriedades**. Fundação Calouste Gulbenkian.

[4] PADILHA, A. F., GUEDES, L. C, **Aços Inoxidáveis Austeníticos Microestrutura e Propriedades**, Editora Hemus, 1994.

[5] JUNIOR, C. A., **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**,

[6] RIVILIN, V. G. & RAINOR, G. V., **Internacional Metals Reviews**, Review 248, p. 21, 1980.

[7] SEDRIKS, J., **Corrosion of stainless steels**. New York, John Wiley & Sons, 1979.

- [8] AHLERS, M., **Metall.**, Trans., vol1, p. 2415, 1970.

- [9] WATKINS, J. S., **ASTM STP 611N**, ASTM, p. 270, 1976.

- [10] BORGES, J. F. A., PADILHA, A. F. & IMAKUMA, K., **Revista de Física aplicada e instrumentação**, vol. 1, p. 335, 1986.

- [11] CHAWLA, K. K., **Princípios de Metalurgia Mecânica**, São Paulo

- [12] MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., **Princípios de Metalurgia Mecânica**, São Paulo, Editora Edgard Blücher, 1982.

- [13] WOOD, J. V., & HONEYCOMBE, R. W. K., In: **Treatise on Material Science and Technology**, Academic Press, New York, p. 117, 1981.

- [14] IRVINE, K. J., GLADMAN, T. & PICKERING, F. B., **Journal of the Iron and Steel Institute**, vol. 207, p. 1017, 1969.

- [15] MÖLLER, WOLFHARD. Plasma based ion implantation, Institute of Ion Beam physics and Materials Research, p.1 - 42.

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

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

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

[19] SCZANCOSKI, J. C., **Propriedades mecânicas e tribológicas de Al submetido à nitrocementação por implantação iônica**. Dissertação de Mestrado em Ciências, Área de concentração: Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2005.

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

[21] KASCHNY, J. R. A., Difusão induzida pela radiação de Xe implantado em filmes poliméricos, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

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

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

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

[25] ZIEGLER, J. F., SRIM & TRIM 2006, [http:// srim.org](http://srim.org)

[26] JUNIOR, C. A., **Nitreção a plasma- fundamentos e aplicações**.

[27] Z.M. ZENG, T. ZHANG, B.Y. TANG, X.B. TIAN, P.K. CHU. Improvement of tribological properties of 9 Cr18 bearing steel using metal and nitrogen plasma-immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.115, p. 234-238, 1999.

[28] X.B. TIAN, Z.M. ZENG, T. ZHANG, B.Y. TANG, P.K. CHU. Medium-temperature plasma immersion-ion implantation of austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, v.366, p. 150 -154, 2000.

- [29] J. BARANOWSKA, E. KUSIOR, V. AMIGO, K. SZCZECINSKI. Surface modification of austenitic steel by low-temperature plasma **Vacuum**, v.78, p. 389-394, 2005.
- [30] S.MUKHERJEE, J. CHAKRABORTY, S. GUPTA, P.M. RAOLE, P.I. JOHN, K.R.M. RAO, I. MANNA. Low- and high-energy plasma immersion ion implantation for modification of material surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v.156, p. 103-109, 2002.
- [31] VLACK, V., HALL, L., **Princípios de ciências dos materiais**, São Paulo: **Edgard Blucher**, 1970.
- [32] MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., **Mechanical Behavior of Materials**, New Jersey: Prentice Hal, 1999.
- [33] LEPIENSKI, C.M., PHARR, G., BROTZEN, **Curso de Propriedades Nanomecânicas**, CBECIMAT, Curitiba, 1998.
- [34] CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**, New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [35] TIMINGS, R. L., **Engineering Materials**, Harlow: Longman 1998.
- [36] DIETER, G. E., **Metalurgia Mecânica**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

- [37] SHACKELFORD, J. F., **Introduction to Materials Science for Engineers**, New Jersey: Meg Weist, 1996.
- [38] LEPIENSKI, C. M., FOERSTER, C. E., **Nanomechanical Properties by Nanoindentation**, In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (ENN), USA, v.7, p.1-20, 2004.
- [39] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Material Research**, v.7, n° 6, p. 1564-1583, 1992.
- [40] LEPIENSKI, C.M., KURUMOTO, N. K., ODO, G. Y. **Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**, Curitiba, 13° CBECIMAT-VI SEMEL (apostila), 1998.
- [41] GAHR, K. H. Z., **Microstructure and wear of materials**, New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1987.
- [42] PERSSON, B. N. J., **Sliding Friction: Physical Principles and Applications**, New York: Springer., 2000.
- [43] HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., MATTHEWS, A., Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26 , p. 787-795, 2000.

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

[45] HARTLEY, N. E. W., **Review: Friction and Wear of Ion-Implanted Metals**, Thin solid films, v.64, pg 177-190, 1979.

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

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

[48] CARLOS, A. S., **PROJETO DE NITRETAÇÃO IÔNICA**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - **UFRN**. Fundação Banco do Brasil, 1989.

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

[50] ASHBY, M. F., JONES, D. R. H., **An Introduction to their Properties and Applications**, Engineering Materials, v. 1.

[51] ASHBY, M. F., JONES, D. R. H., **An Introduction to their Properties and Applications**, Engineering Materials, v. 2, p.228-229.

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

[53] HOGMARK, S., JACOBSON, S., VINGSBO, O., Abrasive Wear. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p.176-183.

[54] JAGIELSKI, J., PIATKOWKA, A., AUBRT, P., LEGRANDBUSCEME, C., LE PAVEN, C., PIEKOSZEWSKI, J., WERNER, Z., Effects of high dose nitrogen implantation into aluminium. **Vacuum**, v. 70, p. 147-152; 2003.

[55] Standard Guide for Electrolytic Polishing of Metallographic Specimens, **ASTM Handbook**, v. E1558-1593, p. 957-968.,1993

[56] FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., DA SILVA, S. L. R., LEPIENSKI, C. M., SIQUEIRA, C. J. DE M., UEDA, M., Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation, **Beam Interactions with Materials & Atoms**, v. 257, p. 732-736, 2007.

- [57] TIAN, X. B., ZENG, Z. M., ZHANG, T., TANG, B. Y., CHU, P. K., Medium-temperature plasma immersion-ion implantation of austenitic stainless steel, **Thin Solid Films**, v. 366, p. 150-154, 2000.
- [58] LIANG, WANG., Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, **Applied Surface Science**, v. 211, p. 308-314, 2003.
- [59] <http://www.portaldepesquisa.com.br/databases/sites>
- [60] DOS SANTOS, C. A., BEHAR, M., DE SOUZA, J. P., BAUMVOL, I. J. R., **Nucl. Inst. Meth.**, 1983, v. 209-210.
- [61] KOTHARI, D. C., NAIR, M. R., RANGWALA, A. A., LAL, K. B., PROBRAWALKAR, P. D., RAOLE, P. M., **Nucl. Inst. Meth.**, 1985, v. B7-B8.
- [62] FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., DA SILVA, S. L. R., LEPIENSKI, C. M., SIQUEIRA, C. J. DE M. UEDA, M., Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 257, P. 732-736, 2007.
- [63] SERBENA, F. C., WILLIAMS, W. S., ROBERTS, S. G., HIGH-TEMPERATURE MICROHARDNESS STUDY OF THE BRITTLE-DUCTILE

TRANSITION IN TITANIUM CARBIDE, **JOURNAL OF HARD MATERIALS**,

1995, v.6 (1): 17-25.

[64] ROBERTS, S. G., Depths of cracks produced by abrasion of brittle materials, **SCRIPTA MATERIALIA**, 1998, v. 40 (1): 101-108.

[65] CHANG, G. S., SON, J. H., KIM, S. H., CHAE, K. H., WHANG, C. N., MENTHE, E., RIE, K.-T, LEE, Y. P., Electronic structures and nitride formation on ion-implanted AISI 304L austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 291-294, 1999.

[66] LEIGH, S., SAMANDI, M., COLLINS, G. A., SHORT, K. T., MARTIN. P., WIELUNSKI, L., The influence of ion energy on the nitriding behavior of austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 37-43, 1996.

[67] FAYEILLE, S., **Ion Implantation in Stainless Steels: Microstructures and Mechanical Properties**, France, 1988, v. 57-58, p. 327-358.

[68] RIVIERE, J. P., MÉHEUST, P., GARCIA, J. A., MARTINEZ, R., SÁNCHEZ, R., RODRIGUEZ, R., Tribological properties of Fe and Ni base alloys after low energy nitrogen bombardment, **Surface and Coatings Technology**, v. 158-159, p. 295-300, 2002.

[69] BARON, M., CHANG, A. L., SCHREURS, J., KOSSOWSKY, R., **Nucl. Inst. Metallurgy**, 1981, V. 182-183.

[70] BLAWERT, C., KALVELAGE, H., MORDIKE, B. L., COLLINS, G. A., SHORT, K. T., Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI^3 , **Surface and Coatings Technology**, v. 136, p. 181-187, 2001.

[71] MANOVA, D., EICHENTOPF, I.-M., HIRSCH, D., MÄNDL, S., NEUMANN, H., RAUSCHENBACH, B., Influence of microstructure on nitriding stainless steel, **IEEE Transactions on plasma science**, vol. 34, p.4, 2006.

[72] KLIAUGA, A. M., POHL, M., KLAFFKE, D., A comparison of the friction and reciprocating wear behavior between an austenitic (X2CrNiMo17 13 2) and a ferritic (X1CrNiMoNb 28 4 2) stainless steel after nitrogen ion implantation, **Surface and Coatings Technology**, v. 102, p. 237-244, 1998.

[73] LI, C. X., BELL, T., Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, **Wear**, v. 256, p. 1144-1152, 2004.

[74] MANOVA, D., EICHENTOPF, I.-M., HIRSCH, D., MÄNDL, S., NEUMANN, H., RAUSCHENBACH, B., Microstructure of nitrogen implanted stainless steel after wear experiment stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 8329-8333, 2007.

[75] ZANDRAHIMI, M., BATENI, M. R., POLADI, A., S J. A., The formation of martensitic during wear of AISI 304 stainless steel, **Elsevier Science Publishing Company Inc.**, v. 263,p. 674-678, 2007.

[76] STRAFFELINI, G., MOLINARI, A., **Metallurgical and materials transactions A**, v. 33A, p. 613, 2002.

[77] STOTT, F. H., The role of oxidation in the wear of alloys, **Tribology International**, v. 31, n°1-3, p. 67-71, 1998.