

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

ANDRE ASSMANN

**AÇO DUPLEX LDX 2101 SUBMETIDO À NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO
IÔNICA, IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DESCARGA
LUMINOSA: PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS**

PONTA GROSSA
2011

ANDRE ASSMANN

AÇO DUPLEX LDX 2101 SUBMETIDO À NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO
IÔNICA, IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DESCARGA
LUMINOSA: PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências/Física na Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster
Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

PONTA GROSSA
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

A848a	Assmann, Andre Aço duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica, implantação iônica por imersão em plasma e descarga luminosa : propriedades mecânicas e tribológicas / André Assmann. Ponta Grossa, 2011. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciências , área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr . Carlos Eugênio Foerster Co-orientador : Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena 1. Aço inoxidável duplex. 2. Implantação iônica. 3. Implantação iônica por imersão em plasma. 4. Descarga luminosa. 5. Propriedades mecânicas. 6. Propriedades tribológicas. I. Foerster, Carlos Eugênio. II. Serbena, Francisco Carlos. III. T. CDD: 669.1
-------	--

ANDRÉ ASSMANN

**“AÇO LDX 2101 SUBMETIDO A NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA,
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DESCARGA LUMINOSA:
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

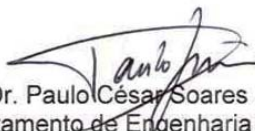
Orientador:



Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster
Departamento de Física, UEPG/PR



Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi
Departamento de Física, UFPR/PR



Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior
Departamento de Engenharia Mecânica, PUC/PR

Ponta Grossa, 27 de abril de 2011.

*Para minha família,
fonte de luz e de força.*

Agradecimentos

Ao Ser Onipotente, por mais esta oportunidade e por toda a força e motivação necessária para a realização deste trabalho;

Ao Profº Dr. Carlos Eugênio Foerster, por mais esta orientação e pela partilha de seus conhecimentos durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Profº Dr. Francisco Carlos Serbena, pelo seu incentivo pela sua grande colaboração na co-orientação deste trabalho;

Ao Dr. Mario Ueda, pela confecção das amostras tratadas por 3IP (INPE);

Ao Dr. Moni Behar, pela confecção das amostras tratadas por II (IF/UFRGS);

Ao Dr. Carlos Maurício Lepiesnki, pelo uso do nanoindentador (Labnano/Defis/UFPR);

Aos Drs. Carlos José de Mesquita Siqueira e José Guimarães, pelo uso do tribômetro (Laboratório TriboR/ Demec/ UFPR);

Ao Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas medidas de indentação instrumentada, difração de raios-X e pelo companheirismo e amizade prestada (UEM/UFPR);

Ao Dr. Adilson Luis Chinelatto, pela auxilio na obtenção de imagens por MEV e por medidas de difração de raios-X (Dema/UEPG);

Ao Dr. Milton Domingos Michél, pelo auxilio na realização de testes de dureza Vickers e obtenção de imagens por MEV (Dema/UEPG);

Ao Laboratório de Usinagem (Laus/Defis/UEPG), na pessoa do Dr. Gerson da Cruz, pelo auxilio na confecção de amostras;

Aos Professores. Irapuan Santos, Anderson Pukasiewicz e David Fusão pela colaboração na confecção de amostras (UTFPR);

Ao Profº Dr. Silvio Luíz Rutz da Silva, pelo auxílio bibliográfico e pelas discussões sobre as técnicas de nitretação (Defis/UEPG);

Ao Paulo Ricardo Protachevich e a Bruna Schibichski, pelas suas colaborações na preparação de amostras;

A Josecler da Conceição Kapp Lepinski, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física, por todo auxílio e amizade;

A Ms. Lincoln Brum Leite Gusmão Pinheiro pelo contato com os Professores da UTFPR, e por todo o incentivo e amizade;

A todos os colegas de pós-graduação e integrantes do Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície (UEPG), pela amizade;

A CAPES, pelo auxílio financeiro;

Em especial à minha família, por todo incentivo e compreensão;

E a todos que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho;

A todos muito obrigado.

“The surface was invented by the devil”

Wolfgang E. Pauli (1900-1958)

Resumo

No presente trabalho, são apresentados os resultados sobre as propriedades mecânicas e tribológicas do aço inoxidável duplex LDX 2101 nitretado por Implantação Iônica (II), Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) e Descarga Luminosa (DL). A Implantação Iônica de nitrogênio foi realizada em temperatura ambiente e em 350 °C. As fluências utilizadas foram combinadas para obter uma concentração de átomos de nitrogênio de 27 %. A nitretação 3IP, foi realizada nas temperaturas de 300 e 350 °C em atmosfera de N₂ durante 3 horas. Para o tratamento por DL as condições de tratamento foram em diferentes atmosferas de N₂/H₂ (nas proporções de 80%/20%, 60%/40% e 20%/80%) e N₂/CH₄ (na proporção de 98%/02%) durante 3 horas nas temperaturas de 300, 350 e 380 °C. A caracterização estrutural das camadas modificadas foi obtida através de Difração de Raios-X (DRX) com geometria Bragg-Brentano. Os perfis de dureza foram obtidos por indentação instrumentada usando o método de Oliver e Pharr com indentador do tipo Berkovich. Testes tribológicos foram realizados com tribômetro do tipo pino sobre disco em movimento recíproco com uma esfera de WC(Co) de contra corpo. Os padrões de DRX para amostras tratadas por II apresentaram apenas a formação de γ_N , contudo, as amostras tratadas por DL e 3IP apresentaram a formação de γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N, além de γ_N , como função da temperatura de tratamento e da atmosfera de nitretação. Após as nitretações durezas entre 8 e 20 GPa em comparação a 3 GPa para o substrato foram obtidas. Perfis de dureza para amostras tratadas por DL em 350 e 380 °C exibiram valores entre 13 e 20 GPa em forma de platô, indicando a formação de uma espessa camada nitretada. O coeficiente de atrito para as amostras tratadas por II apresentaram um forte desgaste adesivo. Amostras tratadas por 3IP exibiram longos regimes de acomodação comparados as amostras tratadas por II e a amostra referência. Amostras tratadas por DL apresentaram um predominante desgaste abrasivo devido à deformação plástica da superfície causada pelas asperidades e pelas partículas de desgaste formadas entre a superfície e o contra corpo. Uma significativa diminuição no desgaste foi observada em todas as amostras tratadas por DL, com uma redução de uma ordem de grandeza quando comparado a amostra sem tratamento.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Implantação iônica; Implantação iônica por imersão em plasma; Descarga Luminosa; Propriedades mecânicas; Propriedades tribológicas.

Abstract

In the present work showing the results on mechanical and tribological properties of duplex stainless steel LDX2101 nitriding by Ion Implantation (II), Plasma Immersion Ion Implantation (PI3) and Glow Discharge (GD). Nitrogen ion implantation was performed at room temperature and 350 °C. The nitrogen fluencies were combined to obtain an atomic nitrogen concentration of 27 %. The PI3 was carried out with temperatures of 300 and 350 °C working in N₂ atmosphere during 3 hours. For GD, the working conditions were gas mixture N₂/H₂ (in the ratio 80%/20%, 60%/40% and 20%/80%) and N₂/CH₄ (in the ratio 98%/02%) during 3 hours at temperatures of 300, 350 and 380 °C. Structural characterizations of the modified layers were performed by X-Ray Diffraction (XRD) with Bragg-Brentano geometry. Hardness was obtained by instrumented indentation using Oliver and Pharr method's with Berkovich indenter. Tribological tests were evaluated by reciprocating sliding with a WC(Co) sphere (counter body). XRD patterns for II samples showing only the formation of γ_N , however, samples treated by GD and PI3 showed the formation of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe_{2+x}N, over there γ_N , as a function of the working temperature and nitriding atmosphere. After the nitriding hardness values between 8 and 20 GPa in comparison to 3 GPa of the bulk was obtained. The hardness profile of samples treated by GD at 350 and 380 °C exhibit plateau-like for values of hardness between 13 and 20 GPa, indicate the formation of a thicker nitrited layer. The friction coefficient for II samples showed a strong adhesive wear. PI3 samples exhibit long running-in regimes compared to II and untreated samples. GD samples showing a predominant abrasive wear because ploughing of surface for asperities and wear particles formed between the surface and counter body. The significant decrease in the wear was observed in all GD samples, with a reduction of one order of magnitude compared to untreated sample.

Keywords: Duplex stainless steel; Ion implantation; Plasma immersion ion implantation; Glow discharge; Mechanical properties; Tribological properties.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Curva de resfriamento do ferro adaptado por ASSMANN (ASSMANN, 2006)...	28
Figura 1.2: Interstícios da estrutura <i>ccc</i> (PADILHA, 1997).....	28
Figura 1.3: Interstícios da estrutura <i>cfc</i> (PADILHA, 1997).	29
Figura 1.4: Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. Adaptado por ZAIKA (ZAIKA, 2007)...31	
Figura 1.5: Sistema Fe-Cr-Ni, com 68% de Fe (TRM STAINLESS, 2009).....	32
Figura 1.6: Mudança na microestrutura com a adição de Ni (TRM STAINLESS, 2009)	38
Figura 2.1: Representação do aparato experimental para II adaptado por ZAIKA (ZAIKA, 2007).....	43
Figura 2.2: Representação esquemática do processo de II adaptado por SCZANCOSKI (SCZANCOSKI, 2005).	44
Figura 2.3: Esquema de um implantador iônico por imersão em plasma 3IP (adaptado de (SILVA, UEDA, <i>et al.</i> , 2006) por Gelson B de Souza (DE SOUZA, 2010)).	47
Figura 2.4: Mecanismo de nitretação segundo Köbel (ALVES JR, 2001).....	48
Figura 2.5: Representação de um sistema típico de nitretação por DL, adaptado de (ALVES JR, 2001).....	50
Figura 2.6: Representação das possíveis interações íon superfície durante tratamento por DL (adaptado de (DE SOUSA, 2006)).	52
Figura 3.1: Representação esquemática de testes de indentação convencional: a) teste de dureza Brinell e b) teste de dureza Vickers, adaptados de (GULHÁEV, 1981a; ASSMANN, 2006).....	58
Figura 3.2: Curva de carregamento e descarregamento ilustrando a rigidez S (DE SOUZA, 2010).....	59
Figura 3.3: Representação esquemática de uma seção da superfície durante a indentação (DE SOUZA, 2010).	60
Figura 4.1: Ilustração da interface entre duas superfícies exibindo a área de contato aparente A_a e a área real de contato A_r (DE SOUZA, 2010).....	63
Figura 4.2: Coeficiente de Atrito como função da distancia ou tempo de deslizamento para quatro casos hipotéticos, adaptado de (BHUSHAN, 2002).	65
Figura 5.1: Matrizes típica de indentação instrumentada em aço Duplex, matriz superior realizada com carga máxima de 400 mN e matriz inferior com 150mN.....	74

Figura 5.2: Perfil típico de trilha de ensaio tribológico evidenciando a rugosidade da superfície e o material deslocado da trilha para a borda na superfície.	75
Figura 5.3: Ataque químico realizado em aço duplex (nitretado por DL a 350 °C em atmosfera de N ₂ :H ₂ – 60%:40%) mostrando a camada modificada e o substrato (austenita: fase mais clara e ferrita: fase mais escura)	77
Figura 6.1: Padrões de difração de raios-X para as amostras (a) Referência e (b) Referência com sputtering (DLSputter).....	79
Figura 6.2: Padrões de difração para as amostras: (a) Referência; (b) II N2 RT; (c) II N2 350°C; (d) 3IP N2 300°C e (e) 3IP N2 350°C.	81
Figura 6.3: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 300 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 300°C, (c) DL 6040 300°C e (d) DL 8020 300°C.....	83
Figura 6.4: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 350 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 350°C, (c) DL 6040 350°C e (d) DL 8020 350°C.....	84
Figura 6.5: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 380 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 380°C, (c) DL 6040 380°C e (d) DL 8020 380°C.....	85
Figura 6.6: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitrocementadas por DL em atmosfera de N ₂ /CH ₄ com diferentes temperaturas: (b) DL 9802 300°C, (c) DL 9802 350°C e (d) DL 9802 380°C.....	86
Figura 6.7: Representação esquemática dos resultados selecionados de dureza para a amostra referência apresentando a diferença para a ferrita e para a austenita. (a) Resultados obtidos para o perfil de dureza para a amostra referência em varias indentações e (b) microscopia ótica da matriz de indentações. Observação: Na figura 6.7-(b) a fase clara é austenita e a fase escura é ferrita. Contraste obtido pelo polimento com sílica coloidal.....	90
Figura 6.8: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP..	92
Figura 6.9: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	93
Figura 6.10: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	94
Figura 6.11: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	96

Figura 6.12: Dureza em função da carga aplicada para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	96
Figura 6.13: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP.	97
Figura 6.14: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	98
Figura 6.15: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	99
Figura 6.16: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	99
Figura 6.17: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.).	101
Figura 6.18: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.).	102
Figura 6.19: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras tratadas por DL a 340 °C em diferentes atmosferas de tratamento indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.), com exceção da amostra DL9802350°C onde não é observada a transição entre R.A. e R.E.	103
Figura 6.20: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para a amostra referência e para as amostra tratadas por II e 3IP.	104
Figura 6.21: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para as amostra tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	105
Figura 6.22: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para as amostra tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.	106
Figura 7.1: Padrões de difração de raios-X para a amostra referência (a) e amostras nitretadas por DL: (b) DL2080300°C, (c) DL2080350°C, (d) DL2080350°C, (e) DL8020300°C, (f) DL8020350°C, (g) DL8020380°C.	110
Figura 7.2: Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra DL6040350°C atacada quimicamente (reagente Murakami durante 10 minutos a 90 °C) apresentando diferença na espessura da camada modificada.	116

Figura 7.3: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter adesivo: (a) amostra referência; (b) IIN2RT; e (c) IIN2350°C.	118
Figura 7.4: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter adesivo: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2350°C.	119
Figura 7.5: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter abrasivo: (a) DL2080300°C; (b) DL6040300°C; (c) DL8020300°C; (d) DL2080350°C; (e) DL6040350°C; (f) DL8020350°C.	120
Figura 7.6: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter abrasivo: (a) DL9802300°C; (b) DL9802350°C.	121
Figura 7.7: Imagens obtidas por MEV apresentando o material acumulado nas extremidades da trilha de desgaste para as amostras: (a) referência; (b) IIN2RT; e (c) 3IPN2300°C.	122
Figura 7.8: Imagens obtidas por MEV apresentando bordas laterais e bandas de deslizamento para diferentes condições de tratamento em diferentes ampliações: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2300°C; (c) DL8020300°C; (d) DL8020300°C; (e) DL9802350°C; e (f) DL9802350°C.	123
Figura 7.9: Imagens obtidas por MEV apresentando material acumulado (abrasivo) e “ <i>debris</i> ” em diferentes ampliações: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2300°C; (c) DL9802300°C; e (d) DL9802300°C.	124

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Difusividade de elementos em ferro- γ e ferro- α	35
Tabela 1.2: Propriedades mecânicas típicas de aços inoxidáveis	36
Tabela 1.3: Composição química de alguns aços inoxidáveis	37
Tabela 5.1: Composição química comercial do aço LDX 2101 (% em peso).....	68
Tabela 5.2: Parâmetros utilizados na implantação iônica de N.....	69
Tabela 5.3: Resumo dos parâmetros de tratamento	71
Tabela 6.1: Resumo das fases indexadas nas amostras tratadas por II, 3IP e DL	87

Lista de Símbolos e Abreviações

Símbolos Latinos

A	Área
A_a	Área aparente
$A(h_c)$	Área de contato em função da profundidade de contato
a_0	Raio de Bohr
C	Concentração
D	Coeficiente de difusão ou difusividade
D	Diâmetro do indentador
d	Diâmetro da área de impressão / diagonal da área de impressão
dM	Elemento diferencial da massa
$\frac{dE(E)}{dx}$	Derivada da energia em relação a posição na direção x
$\frac{dP}{dh}$	Derivada da carga aplicada em relação deslocamento da ponta
dt	Elemento diferencial do tempo
E	Módulo de elasticidade
e	Carga do elétron
E_i	Módulo de elasticidade do indentador
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
F_{at}	Força de atrito
F_N	Força normal a superfície
H	Dureza

HB	Dureza Brinell
HV	Dureza Vickers
h_c	Profundidade de Contato
h_{max}	Profundidade total de penetração do indentador
h_s	Deflexão da superfície
J	Fluxo de matéria/massa
J_x	Fluxo de matéria/massa na direção x
L	Fase Líquida
M	Matéria, massa
N	Densidade atômica de substrato
$N(x)$	Densidade de íons implantados
N^+	Íon de nitrogênio
N_2^+	Íon de nitrogênio
P	Carga Aplicada
$P(x)$	Probabilidade de um íon ser incorporado em uma distancia x
Q	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
R_p	Alcance médio dos íons implantados
S	Rigidez de contato
S_{el}	Poder de freamento eletrônico
T	Temperatura
t	Tempo
$V(R)$	Potencial de blindagem

x	Distância na direção x
Z_1	Número atômico do íon incidente
Z_2	Número atômico do átomo do substrato
% p	Percentual em peso

Símbolos Gregos

α	Ferrita
γ	Austenita
γ_C	Austenita Expandida por Carbono
γ_N	Austenita Expandida por Nitrogênio
γ'	Nitreto Fe_4N com estrutura cúbica de face centrada
ΔE	Variação de energia
ΔR_p	Desvio Padrão do alcance médio dos íons implantados
Δx	Variação da distância na direção x
σ	Fase com estrutura tetragonal
σ	Tensão
ε	Deformação
ε	Nitreto $Fe_{2+x}N$ com estrutura hexagonal
θ	Fluência dos íons implantados
μ	Coefficiente de atrito
ν	Razão de Poisson
v	Velocidade do íon incidente

ν_i	Razão de Poisson do indentador
ν_0	Velocidade orbital do elétron do átomo de hidrogênio
$\varphi(R)$	Função de blindagem
$\frac{\partial}{\partial x}$	Derivada parcial em relação à direção x
$\frac{\partial c}{\partial x}$	Derivada parcial da concentração em relação à direção x
$\frac{\partial c}{\partial t}$	Derivada parcial da concentração em relação ao tempo

Abreviações

AAs	Aços inoxidáveis austeníticos
ADs	Aços inoxidáveis duplex
AFs	Aços inoxidáveis ferríticos
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AMS	Aços inoxidáveis martensíticos
C	Carbono
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CH ₄	Metano
Cr	Cromo
Cr _{eq}	Cromo Equivalente
CrN	Nitreto de Cromo
Cu	Cobre
ccc	Estrutura cúbica de corpo centrado

<i>cfc</i>	Estrutura cúbica de face centrada
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DEME	Departamento de Engenharia Mecânica
Defis	Departamento de Física
DFV	Deposição física por vapor
DL	Descarga Luminosa
DQV	Deposição química de vapor
DRX	Difração de Raios-X
ETI	Efeitos do tamanho de indentação
Fe	Ferro
H ₂	Hidrogênio (forma gasosa)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IF	Instituto de Física
II	Implantação Iônica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAUS	Laboratório de Usinagem
Labnano	Laboratório de propriedades nanomecânicas
LDX 2101	<i>Lean Duplex 2101</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio

N ₂	Nitrogênio (forma gasosa)
Ni	Níquel
Ni _{eq}	Níquel Equivalente
R.A.	Regime de acomodação
R.E.	Regime estacionário
RT	<i>Room Temperature</i> (temperatura ambiente)
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SRIM	<i>Stopping and Range of Ion in Matter</i>
Ti	Titânio
TRIM	<i>Transport of Ions in Matter</i>
TriboR	Laboratório de Tribologia e Revestimentos
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Vanádio
WC(Co)	Carbeto de Tungstênio
W	Tungstênio
3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Sumário

Agradecimentos	4
Resumo	7
Abstract.....	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas	13
Lista de Símbolos e Abreviações.....	14
Símbolos Latinos.....	14
Símbolos Gregos	16
Abreviações.....	17
Sumário.....	20
Introdução	23
Considerações iniciais e objetivos deste trabalho	23
Objetivos	25
Organização Deste Trabalho	25
Capítulo 1: Aços Inoxidáveis	27
1.1 Estrutura cristalina do ferro	27
1.2 Carbono e nitrogênio em solução sólida	29
1.2.1 Solubilidade do carbono e nitrogênio em ferro- α e - γ	29
1.3 Principais características dos aços inoxidáveis	30
1.3.1 Diagramas de fases	30
1.3.2 Influência dos elementos de liga	32
1.3.3 Difusão de solutos	33
1.4 Classificação dos aços inoxidáveis.....	35
1.4.1 Aços inoxidáveis martensíticos (AMs).....	36
1.4.2 Aços inoxidáveis ferríticos (AFs).....	36

1.4.3	Aços inoxidáveis austeníticos (AAs).....	37
1.4.4	Aços inoxidáveis duplex (ADs).....	37
Capítulo 2:	Engenharia de Superfície	40
2.1	Implantação iônica.....	41
2.1.1	O processo de implantação	42
2.1.2	Interação íon-substrato	43
2.2	Implantação iônica por imersão em plasma	46
2.2.1	Nitretação por 3IP.....	47
2.3	Descarga luminosa.....	49
Capítulo 3:	Propriedades Mecânicas.....	54
3.1	Módulo de elasticidade.....	54
3.2	Dureza.....	55
3.3	Teste de nanoindentação.....	58
Capítulo 4:	Propriedades Tribológicas.....	62
4.1	Coefficiente de atrito	62
4.2	Desgaste.....	65
4.2.1	Desgaste adesivo	66
4.2.2	Desgaste abrasivo	67
Capítulo 5:	Procedimento Experimental	68
5.1	Preparação das amostras.....	68
5.2	Implantação iônica.....	69
5.3	Implantação iônica por imersão em plasma	69
5.4	Descarga luminosa.....	70
5.5	Resumo dos parâmetros de tratamento e nomenclatura	71
5.6	Difração de raios-X	72
5.7	Indentação instrumentada e dureza Vickers	73
5.8	Coefficiente de atrito	74

5.9	Perfilometria	75
5.10	Microscopia eletrônica de varredura	76
5.11	Ataque químico	76
Capítulo 6: Resultados		78
6.1	Difração de raios-X	78
6.2	Propriedades mecânicas.....	90
6.3	Propriedades tribológicas	100
Capítulo 7: Discussão.....		107
7.1	Difração de raios-X	107
7.2	Propriedades mecânicas.....	112
7.3	Propriedades tribológicas	117
Capítulo 8: Conclusões		126
Sugestões para trabalhos futuros		130
Divulgação dos Resultados.....		131
Referências		135

Introdução

Considerações iniciais e objetivos deste trabalho

Desde o início das civilizações, o ser humano, tem por necessidades básicas o alimento, a energia e os materiais. Tal é a importância deste último que as divisões históricas de desenvolvimento são descritas pelo grau de aperfeiçoamento e seu uso: como por exemplo, idade da pedra, idade do cobre, idade do bronze e idade do ferro.

Inicialmente, o homem utilizou metais em sua forma natural, *i.e.*, como encontrado na natureza, entretanto, com a descoberta do bronze (liga cobre-estanho), começou-se a utilizar as chamadas ligas metálicas. Rapidamente observou-se que este material tinha maior dureza e resistência mecânica, tendo assim maior aplicação na produção de utensílios e peças industriais que o cobre “puro” (sem adição de elementos de liga) (HIGGINS, 1982). Contudo, na era atual, a utilização de materiais “puros” é pouco empregada por estes não possuírem propriedades amplamente satisfatórias (tais como: dureza, resistência ao desgaste e ductilidade simultaneamente). Porém, com as ligas é possível aumentar a gama de propriedades simultaneamente úteis, e também, introduzir novas propriedades que a princípio seriam inexistentes em produtos produzidos a partir de elementos puros.

A evolução do conhecimento sobre elementos e ligas, em especial as baseadas em Fe, bem como o uso de tratamentos térmico, levou a criação de aços que apresentavam melhores propriedades como alta dureza e boa resistência ao desgaste (HIGGINS, 1982; HONEYCOMBE, 1981). Porém, o uso destas ligas em ambientes corrosivos era desastroso. Isto ocorria, devido a estas ligas não apresentarem nenhuma proteção a agentes corrosivos. Surgem então, no início do século XX, com a adição de grande quantidade de Cr, os aços inoxidáveis. Esta nova liga, além de boa resistência mecânica, apresentava boa resistência à corrosão (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Desde então, os aços inoxidáveis tem sido amplamente utilizados na indústria química, petroquímica, alimentícia, nuclear, entre outras, sendo encontradas em várias formas, como tubos e chapas (PINTO, 2001).

A resistência a corrosão e as propriedades mecânicas em determinadas faixas de temperatura são usualmente os fatores mais importantes a seleção de uma classe de aços

inoxidáveis para uma dada aplicação. Esses aços são, em geral, divididos de acordo com sua microestrutura, sendo classificados como: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecidos por precipitação e duplex. Observa-se que cada uma dessas classes possui características e aplicações específicas (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços duplex são uma classe de aços cuja microestrutura é composta por quantidades aproximadamente iguais de austenita e ferrita. Tal combinação resulta em uma liga com excelente resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas (ductilidade, resistência a tração e tensão de escoamento) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Contudo, em certas aplicações como na indústria petroquímica, é desejável o uso de materiais que associem além de excelente resistência a corrosão e ductilidade, boas propriedades tribológicas e alta dureza por exemplo.

Para este fim, a engenharia de superfície oferece técnicas de modificação de superfícies que possibilitam melhorar as propriedades superficiais, como a dureza e o desgaste, sem perda de propriedades pré-existentes. Dentre estas técnicas destacam-se as que fazem uso de feixes iônicos como a Implantação Iônica (II), Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) e Descarga Luminosa (DL), que possibilitam mudanças nas propriedades de superfície sem significativas mudanças nas dimensões do alvo e não geram resíduos nocivos ao meio ambiente. A II é caracterizada pelo processo balístico com íons de alta energia (superior a 10 keV) para modificação da superfície, produção de camadas modificadas relativamente finas, e equipamento de alto custo financeiro (FENSKE, 1992; DONG, 2010). A técnica de DL é caracterizada por um processo predominantemente difusional, equipamento de baixo custo relativo e produção de camadas espessas (DONG, 2010). Já a técnica de 3IP, associa o processo difusional com a implantação utilizando energias inferiores a 50 keV, obtendo assim, camadas com espessuras intermediárias as obtidas com a II e a DL com equipamento de baixo custo quando comparado a um equipamento de II (DONG, 2010).

Contudo, vale ressaltar que, as técnicas de modificação de superfície em aços inoxidáveis são limitadas pela temperatura. Em tratamentos com temperaturas acima de 420 °C ocorre à formação de nitretos de cromo, o que acarreta em perda na resistência a corrosão (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996; LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999). Já em técnicas onde a difusão é um fator importante (ex. DL e 3IP), tratamentos com temperaturas inferiores a 300 °C, em geral, são ineficazes, isto é, o processo não capaz de formar solução sólida, e mesmo precipitados, em quantidade suficiente para ocorra mudanças nas propriedades

superficiais (DONG, 2010). Assim, para o processo de nitretação seja eficiente, e para que não ocorra redução na resistência a corrosão, os tratamentos em aços inoxidáveis devem ser realizados com temperaturas entre 300 e 420 °C.

Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo avaliar e comparar, experimentalmente, as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) e tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) de superfícies modificadas do aço duplex LDX 2101 obtidas pelas técnicas de II, 3IP e DL. Desta forma, poder contribuir na tecnologia de inovação em materiais por intermédio da obtenção de superfícies modificadas por técnicas de feixes iônicos, visando o entendimento dos mecanismos físicos envolvidos, bem como o seu desempenho frente às aplicações específicas.

Organização Deste Trabalho

Quanto aos temas abordados neste trabalho, e visando uma melhor compreensão dos mesmos, este trabalho foi estruturado da seguinte forma:

No capítulo 1, são abordadas propriedades microestruturais, físicas e mecânicas dos aços inoxidáveis, em especial os duplex.

No capítulo 2, são apresentadas as técnicas de modificação de superfícies utilizadas neste trabalho (Implantação Iônica, Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Descarga Luminosa). Neste capítulo é realizada uma descrição geral de cada técnica abordando suas principais características e apresentando os principais resultados extraídos da literatura.

O capítulo 3 explana as propriedades mecânicas utilizadas neste trabalho (dureza e módulo de elasticidade). São apresentadas técnicas e métodos de obtenção destas propriedades bem como uma interpretação das mesmas.

O capítulo 4 apresenta sucintamente as propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) estudadas neste trabalho. E, similarmente ao capítulo 3, é realizada uma descrição sobre os fatores que influenciam os resultados e a interpretação dos mesmos.

No capítulo 5 são descritos os procedimentos utilizados na preparação das amostras, as condições de tratamento usadas para modificação de superfícies por II, 3IP e DL, as técnicas experimentais utilizadas para caracterização microestrutural e morfológica das superfícies modificadas (difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e ataque químico) e as técnicas experimentais utilizadas para determinação das propriedades mecânicas e tribológicas.

No capítulo 6 são apresentados os principais resultados obtidos para as superfícies modificadas através das técnicas descritas no capítulo 5.

No capítulo 7 é realizada uma discussão sobre os resultados apresentados no capítulo 6, apresentando os possíveis mecanismos responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas e tribológicas.

No capítulo 8 são apresentadas as conclusões sobre os temas abordados neste trabalho.

Por fim, o último capítulo apresenta sugestões para trabalhos futuros, a fim de dar continuidade no estudo dos temas abordados neste trabalho.

Capítulo 1: Aços Inoxidáveis

O estudo dos aços tem grande relevância, pois são de longe os materiais metálicos de maior utilização na construção civil e em outros campos da indústria (de alimentos, petroquímica, etc.) (HONEYCOMBE, 1981; DONG, 2010). Estes materiais podem ser produzidos em grandes quantidades com custos relativamente baixos e satisfazendo especificações precisas (HONEYCOMBE, 1981; DONG, 2010). Além disso, é possível obter aços com uma grande variedade de propriedades combinadas, como resistência à corrosão e resistência ao desgaste, bem como níveis de resistência mecânica associados com ductilidade e tenacidade (PADILHA e GUEDES, 1994). Não é, portanto, de se estranhar que o ferro e os aços representam cerca de 80 % das ligas de utilização industrial (ZAIKA, 2006).

Pode-se definir aço como uma liga metálica, no qual existe uma mistura de dois ou mais elementos (elementos de liga). Tais elementos têm como principais constituintes os elementos metálicos, embora alguns não-metálicos possam ser extremamente importantes em sua formação (por exemplo, o C e o N). Assim, o aço é a mais importante das ligas estruturais, formado basicamente por ferro e outros elementos tais como o C, Cr, Ni, Si, W e o Mo (GULHÁEV, 1981a; HIGGINS, 1982).

Os aços constituem, provavelmente, o grupo mais complexo de ligas metálicas de utilização corrente. Por isso, é conveniente iniciar seu estudo a partir do comportamento do ferro, seguindo-se dos aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos, austeníticos e por fim os aços duplex, o qual é foco deste trabalho.

1.1 Estrutura cristalina do ferro

O ferro puro existe em duas formas cristalinas (Figura 1.1). Uma delas é a cúbica de corpo centrado (*ccc*) e designa-se por ferro- α ou ferrita; é estável em temperaturas inferiores a 911 °C. A esta temperatura o ferro transforma-se em ferro- γ ou austenita, de estrutura cúbica de faces centradas (*cfc*). O ferro- γ é estável até 1392 °C, a partir daí, até a temperatura de fusão, aproximadamente 1539 °C, a estrutura *ccc* volta a ser estável, sendo agora designada por ferro- δ (HONEYCOMBE, 1981; GULHÁEV, 1981a; HIGGINS, 1982).

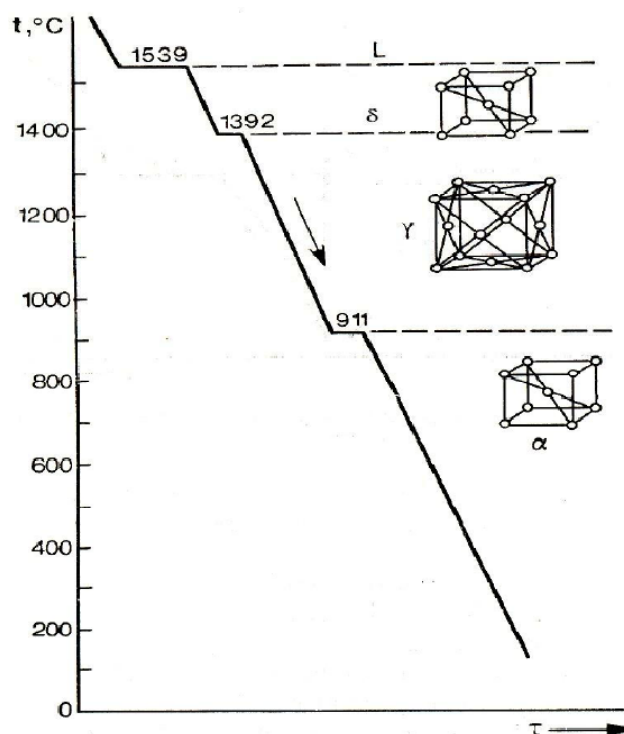


Figura 1.1: Curva de resfriamento do ferro adaptada por ASSMANN (ASSMANN, 2006).

A descrição das estruturas cristalinas de ferro- α e γ é particularmente relevante no que diz respeito, por exemplo, na solubilidade de elementos nestas duas estruturas, a difusividade de elementos de liga e ao comportamento mecânico. A estrutura *ccc* do ferro- α é menos compacta que a estrutura *cfc* do ferro- γ . Os maiores interstícios (pequenos espaços vazios da estrutura) na estrutura *ccc* são os tetraédricos que se situam entre dois átomos dos vértices e dois átomos centrais da estrutura, os quais formam um tetraedro (Figura 1.2). Um pouco menores são os interstícios octaédricos que ocupam os centros das faces e das arestas do cubo de corpo centrado (HONEYCOMBE, 1981; ALVES JR, 2001).

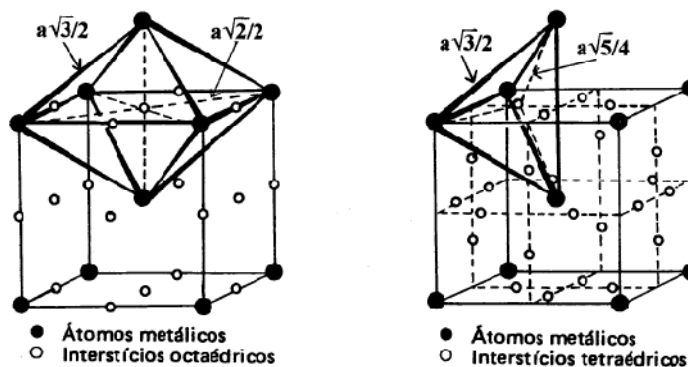


Figura 1.2: Interstícios da estrutura *ccc* (PADILHA, 1997).

Os interstícios na estrutura *cfc*, representados na Figura 1.3, estão centrados nas arestas e no centro do cubo e são delimitados por seis átomos que definem um octaedro (interstício octaédrico). Há ainda interstícios tetraédricos de menor tamanho ocupando posições entre os vértices e o centro do cubo de face centrada. É interessante notar que a estrutura *cfc* tem interstícios maiores do que a estrutura *ccc*, embora a primeira seja mais compacta (HONEYCOMBE, 1981; ALVES JR, 2001).

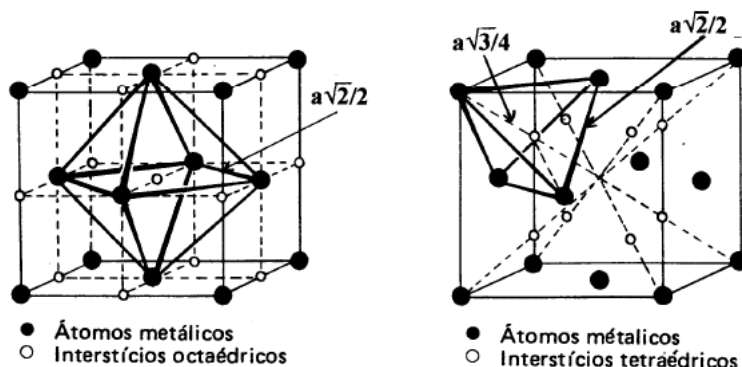


Figura 1.3: Interstícios da estrutura *cfc* (PADILHA, 1997).

1.2 Carbono e nitrogênio em solução sólida

1.2.1 Solubilidade do carbono e nitrogênio em ferro- α e - γ

A adição de carbono ao ferro é suficiente para formar um aço. No entanto, o termo aço é um termo genérico aplicável a uma vasta variedade de elementos de liga, com composições às vezes complexas, por exemplo, o aço UNS nº S31260 composto por 0,02 % C, 0,5 % Mn, 0,4 % Si, 25 % Cr, 6,5 % Ni, 3 % Mo, 0,5 % Cu, 0,2 % N e 0,3 % W e Fe em balanço (percentuais em peso).

As dimensões atômicas do carbono e do nitrogênio são menores que as do ferro, o que torna possível a presença destes elementos no ferro- α e no ferro- γ em solução sólida intersticial (solutos intersticiais). Ao contrário dos elementos de liga metálicos, como o manganês, o níquel e o cromo, que tem átomos de dimensões muito maiores, próximas da dimensão do ferro, e consequentemente entram em solução sólida substitucional (solutos substitucionais) (GULHÁEV, 1981a).

Contudo, espera-se que a solubilidade, tanto de C quanto de N, seja maior na estrutura *cfc* que na *ccc*, em virtude dos maiores interstícios existentes. De fato, é isto que ocorre: a solubilidade de C (em 723 °C) é de 0,8 % *p* (% *p*, percentual em peso) para o ferro- γ e 0,2 % *p* para ferro- α , enquanto que para o N (em 590 °C) é de 2,35 e 0,1 % *p* para o ferro- γ e para ferro- α , respectivamente (HONEYCOMBE, 1981).

Acima destes valores percentuais ocorrem mudanças estruturais e a formação de precipitados, como nitretos, carbetos, sulfetos, boretos e fases intermetálicas. Por exemplo, com a adição de N pode-se formar, nitretos com estequiometria $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ (estrutura hexagonal), com *x* entre 0 e 1, ou ainda compostos do tipo $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (ALVES JR, 2001; ASSMANN, 2006; PADILHA e GUEDES, 1994; ZAIKA, 2007).

1.3 Principais características dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços de alta liga baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Contudo, para serem inoxidáveis, estes aços devem conter um mínimo de 10,5 % *p* de cromo. Esta quantidade de cromo permite a formação de uma camada passiva de óxidos na superfície que previne a oxidação e a corrosão do metal subjacente (HIGGINS, 1982; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

1.3.1 Diagramas de fases

Diagramas de equilíbrio de fase são mapas que representam a relação entre temperatura e as composições e quantidades de fases em equilíbrio, as quais influenciam a microestrutura de uma liga. Tais diagramas podem ser usados para descrever transformações de fase e estabilidade de fases nos aços inoxidáveis.

O sistema Fe-Cr (Figura 1.4) é o ponto inicial para descrever a estabilidade de fases nos aços inoxidáveis, desde que o Cr seja o principal elemento de liga (HONEYCOMBE, 1981).

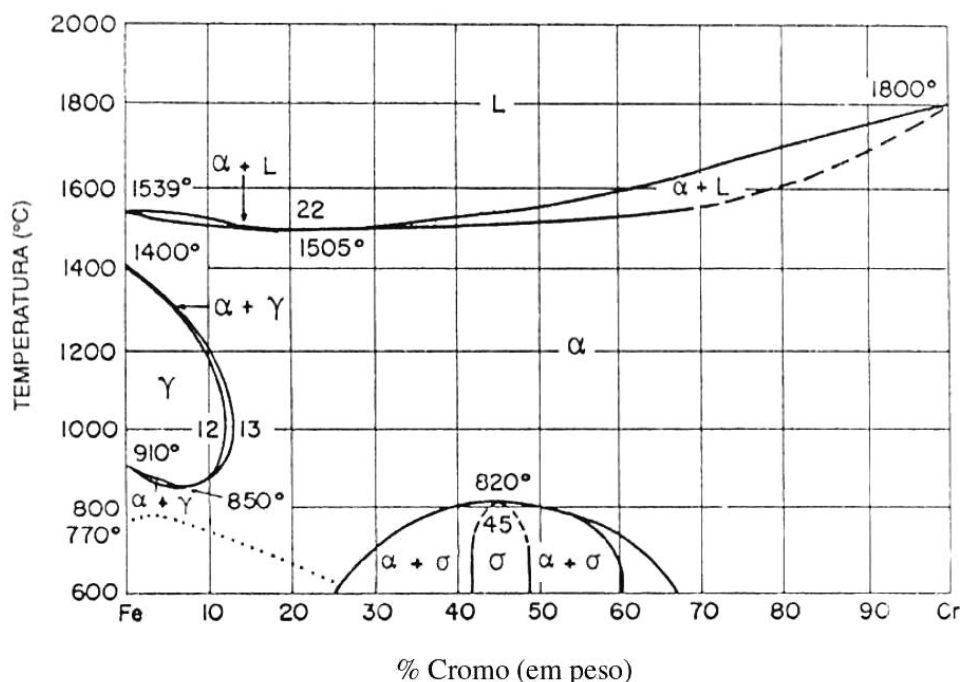


Figura 1.4: Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. Adaptado por ZAIKA (ZAIKA, 2007).

Nota-se que a solidificação no sistema Fe-Cr inicia-se como ferrita. Em baixas concentrações de Cr observa-se uma curva entre temperaturas de 910 e 1400 °C, onde ocorre a formação de austenita com menos de 12 % *p* de Cr. Ligas com mais de 13 % *p* de Cr serão totalmente ferríticas em temperaturas elevadas. Em baixas temperaturas, com concentrações de Cr entre 25 e 65 % *p*, observa-se a fase σ . Esta fase tem uma estequiometria do tipo (Fe, Cr) com estrutura tetragonal. Embora a fase σ tenha alta dureza, sua presença nos aços inoxidáveis é indesejada devido a sua fragilização, que é o resultado da formação de precipitados ricos em Cr coerentes com a matriz α (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A adição de Ni ao sistema Fe-Cr leva a formação da composição Fe-Cr-Ni na qual a presença de Ni expande a região de fase austenítica permitindo que a mesma seja estável em temperaturas muito baixas (PADILHA e GUEDES, 1994).

É importante observar uma região triangular na Figura 1.5, onde coexistem três fases, líquido, austenita e ferrita ($L+\gamma+\alpha$), que separam as ligas que solidificarão como austenita ou como ferrita. No estado sólido, a ferrita é estável em temperaturas elevadas com grandes quantidades de Cr. Quando a temperatura diminui, esta ferrita irá se transformar parcialmente em austenita e dependendo do resfriamento e da quantidade de Ni e Cr poderá formar uma estrutura totalmente austenítica ou duplex (austenita+ferrita) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005;

TRM STAINLESS, 2009). A Figura 1.5 apresenta também a mudança na curva de solidificação com a adição de nitrogênio [N].

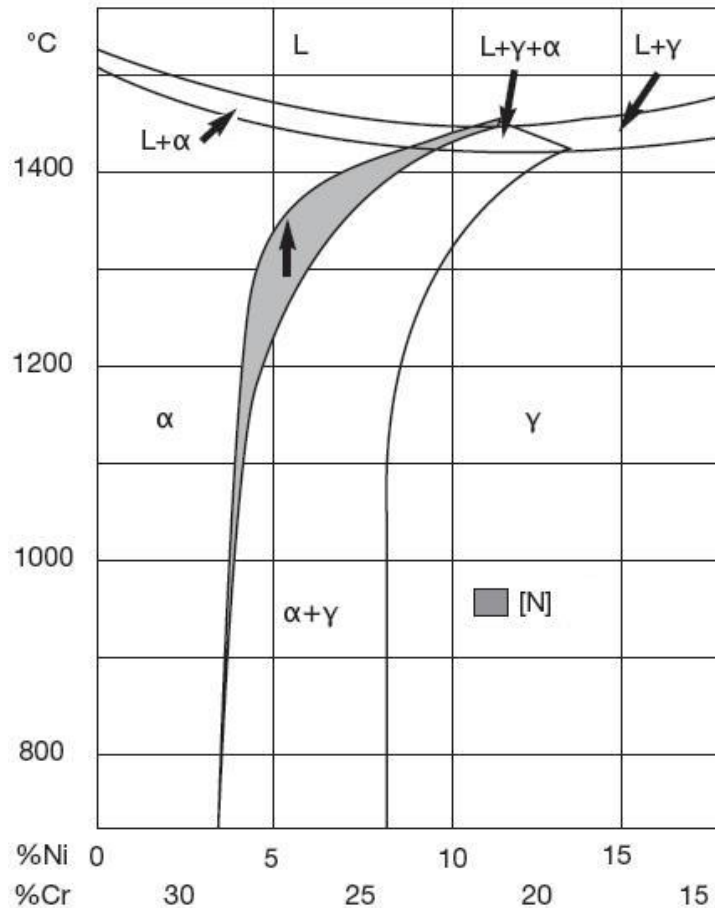


Figura 1.5: Sistema Fe-Cr-Ni, com 68% de Fe (TRM STAINLESS, 2009).

1.3.2 Influência dos elementos de liga

Os elementos de liga também influenciam a formação de determinada fase, bem como propriedades mecânicas e resistência a corrosão dos aços inoxidáveis. A função de cada elemento é (PADILHA e GUEDES, 1994; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; GULHÁEV, 1981a; TRM STAINLESS, 2009; DONG, 2010; GULHÁEV, 1981b):

- Cromo: elemento estabilizante da fase ferrítica; forma carbeto duros e estáveis; aumenta a dureza da ferrita por solução sólida; quando está presente

em quantidades acima de 10,5 % p cria uma camada passiva de óxidos resistente a corrosão e oxidação.

- Níquel: elemento estabilizador da fase austenítica; não é um forte formador de carbeto e nitreto; reduz a solubilidade de C e N.
- Molibdênio: aumenta a resistência à corrosão; influencia fortemente a estabilização de carbeto e nitreto; diminui a fragilização, aumenta a resistência em altas temperaturas.
- Manganês: estabilizante da fase austenítica; aumenta a solubilidade de N e C; tem pequeno efeito na fragilização dos aços.
- Silício: quando em solução sólida aumenta a resistência à corrosão; desestabiliza a austenita; aumenta a resistência à oxidação.
- Titânio: reduz tensões intergranulares; forte formador de carbeto/nitreto; aumenta a solubilidade de N e C.
- Vanádio: como o Titânio é um forte formador de carbeto/nitreto e aumenta a solubilidade de N e C.
- Nitrogênio: aumenta a resistência à corrosão; em solução sólida aumenta a resistência mecânica; promove a formação de austenita.
- Carbono: aumenta a resistência mecânica; reduz a corrosão intergranular.

1.3.3 Difusão de solutos

Os átomos de um metal puro não estão em repouso. Acima de 0 K, os átomos vibram em torno das suas posições de equilíbrio na estrutura cristalina e, além disso, trocam frequentemente de posição entre si. Esta troca pode ocorrer entre os átomos da estrutura cristalina (autodifusão) e com átomos solutos substitucionais. No caso das soluções sólidas intersticiais, a passagem do átomo intersticial entre os átomos da rede é muito mais provável do que no caso da autodifusão e da difusão de átomos substitucionais (CALLISTER JR, 2007; PADILHA, 1997).

Em 1855, o austríaco Adolf Fick tratou matematicamente a difusão de maneira praticamente definitiva. Este tratamento pode ser resumido na forma das duas *Leis de Fick* (CALLISTER JR, 2007; HONEYCOMBE, 1981; PADILHA, 1997).

O fluxo J de matéria M que se difunde através de uma unidade de área A , na unidade de tempo t é definido como:

$$J = \frac{M}{At} \quad (1.1)$$

Ou na forma diferencial:

$$J = \frac{1}{A} \left(\frac{dM}{dt} \right) \quad (1.2)$$

Esta equação vale para condições estacionárias. Isto é, ela vale para condições em que o gradiente de concentração dentro da placa de área A não se altera com o tempo. Neste caso temos a difusão descrita pela *1ª Lei de Fick*, que define o fluxo J_x em uma direção (x) sendo proporcional ao gradiente de concentração dC/dx :

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.3)$$

Onde D é o coeficiente de difusão ou difusividade.

Na maioria dos casos a difusão não ocorre em condições estacionárias, mas sim em condições transitórias. Em outras palavras, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo t . Neste caso temos *2ª Lei de Fick*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

A difusividade depende da temperatura, de acordo com a habitual relação:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.5)$$

Onde R é a constante universal dos gases, D_0 é uma constante, T é a temperatura (em K) e Q a energia de ativação.

Comparando as difusividades dos átomos intersticiais com as dos átomos substitucionais, apresentadas na Tabela 1.1, pode se concluir que a difusão de átomos substitucionais é várias ordens de grandeza mais lenta, tanto no ferro- α como no ferro- γ . Esta diferença é muito importante e relevante em alguns dos fenômenos mais complexos que ocorrem nos aços tais como fenômenos de transporte (HONEYCOMBE, 1981; CALLISTER JR, 2007).

Tabela 1.1: Difusividade de elementos em ferro- γ e ferro- α .

Solvente	Soluto	Q (kJ mol ⁻¹)	D ₀ (cm ² s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹) a 910 °C
Ferro-γ	C	135	0,15	1,5x10 ⁻⁷
	Fe	269	0,18	2,2x10 ⁻¹³
	Cr	405	1,8x10 ⁴	58,0x10 ⁻¹²
	Ni	280	0,77	7,7x10 ⁻¹³
Ferro-α	C	80	6,2x10 ⁻³	1,8x10 ⁻⁶
	N	76	3x10 ⁻³	1,3x10 ⁻⁶
	Fe	240	0,5	1,2x10 ⁻¹¹
	Cr	343	3x10 ⁴	2,0x10 ⁻¹¹
	Ni	258	9,7	3,7x10 ⁻¹¹

Fonte: (HONEYCOMBE, 1981).

Outro aspecto importante, ilustrado na Tabela 1.1, é que, a uma dada temperatura, a difusão de solutos, tanto substitucionais quanto intersticiais, ocorre muito mais rapidamente na ferrita do que na austenita. Isto se deve ao fato de que o ferro- γ tem uma estrutura mais compacta, ao passo que o ferro- α , com uma estrutura mais aberta, responde mais facilmente a ativação térmica e permite um movimento mais fácil através da estrutura de lacunas e átomos de solutos a elas associados. Em todos os casos, a energia de ativação Q é menor para um dado elemento quando este se difunde no ferro- α do que, para o mesmo elemento, quando se difunde no ferro- γ (HONEYCOMBE, 1981; GULHÁEV, 1981).

1.4 Classificação dos aços inoxidáveis

Diferentemente de outros sistemas de materiais, onde a classificação é dada geralmente pela composição, os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua fase (microestrutura) predominante. As três fases mais comuns encontradas nos aços inoxidáveis são a martensita, a ferrita e a austenita. Aços inoxidáveis podem ser produzidos por combinação de misturas destas fases, por exemplo, o aço duplex LDX 2101, que contém aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita, e tem a vantagem de combinar

propriedades desejáveis de cada fase (HONEYCOMBE, 1981; HIGGINS, 1982; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

1.4.1 Aços inoxidáveis martensíticos (AMs)

Os AMs sofrem uma transformação alotrópica e forma martensita (estrutura tetragonal de corpo centrado) a partir da austenita sob a maioria dos processamentos termo-mecânico, exceto quando o resfriamento é muito lento. Uma grande faixa de resistência é obtida com os AMs. A tensão de escoamento típica para os AMs está na entre 275 e 450 MPa (Ex. AISI 403, Tabela 1.2). Em geral, a resistência à corrosão não é tão boa como de outros grupos, devido à baixa quantidade de Cr inferior a 14 % *p* (Tabela 1.3) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Tabela 1.2: Propriedades mecânicas típicas de aços inoxidáveis

Tipo (AISI)	Microestrutura	Resistência a Tração (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Elongação (%)
403	Martensítica	485	275	20
405	Ferrítica	415	170	20
304	Austenítica	515	205	40
2304	Duplex	600	400	25

Fonte: Referência (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

1.4.2 Aços inoxidáveis ferríticos (AFs)

Estas ligas possuem boa resistência a corrosão, porém, seu uso é limitado pela temperatura, pois acima de 400 °C ocorre a formação de fases frágeis como a fase σ . Os AFs possuem fase predominante ferrítica desde o ponto de fusão até a temperatura ambiente. Entretanto, dependendo de como estes aços são produzidos, podem aparecer pequenas quantidades de martensita e austenita.

Um pequeno aumento na resistência pode ser obtido via endurecimento por solução sólida, principalmente por N e C. Em geral, a tensão de escoamento típico dos AFs está entre 170 e 515 MPa (Ex. AISI 405, Tabela 1.2) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

1.4.3 Aços inoxidáveis austeníticos (AAs)

Os AAs são os que apresentam maior variedade de composições e são os mais produzidos entre os aços inoxidáveis. Eles possuem tensão de escoamento equivalentes aos aços rápidos, entre 170 e 210 MPa (Ex. AISI 304, Tabela 1.2) em temperatura ambiente. Os AAs podem ter sua resistência aumentada consideravelmente por trabalho a frio. Elementos que promovem a formação e estabilidade da austenita como C, N e principalmente Ni, são adicionados em grandes quantidades, geralmente acima de 8 % *p* (Tabela 1.3) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Tabela 1.3: Composição química de alguns aços inoxidáveis

Tipo (AISI)	Elementos de Liga (% peso)								
	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	C	Mo	Outros
403	11,5-13	-	1	0,5	-	-	0,15	-	-
405	11,5-14,5	0,6	1	1	0,03	0,04	0,08	-	Al: 0,1-0,3
304	18-20	8-10,5	2	1	0,03	0,045	0,08	-	
2304	21,5-24,5	3-5,5	2,5	1	0,03	0,04	0,03	0,05-0,60	N: 0,05-0,2 Cu: 0,05-0,60

Fonte: Referência (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

1.4.4 Aços inoxidáveis duplex (ADs)

Os ADs derivam seu nome de sua microestrutura normal à temperatura ambiente que é aproximadamente 50 % ferrita e 50 % austenita. Isto ocorre, basicamente, devido à quantidade de Ni (Tabela 1.3) não ser suficiente para estabilizar a austenita em toda a liga, resultando em ilhas de austenita na fase ferrítica (Figura 1.6) (TRM STAINLESS, 2009).

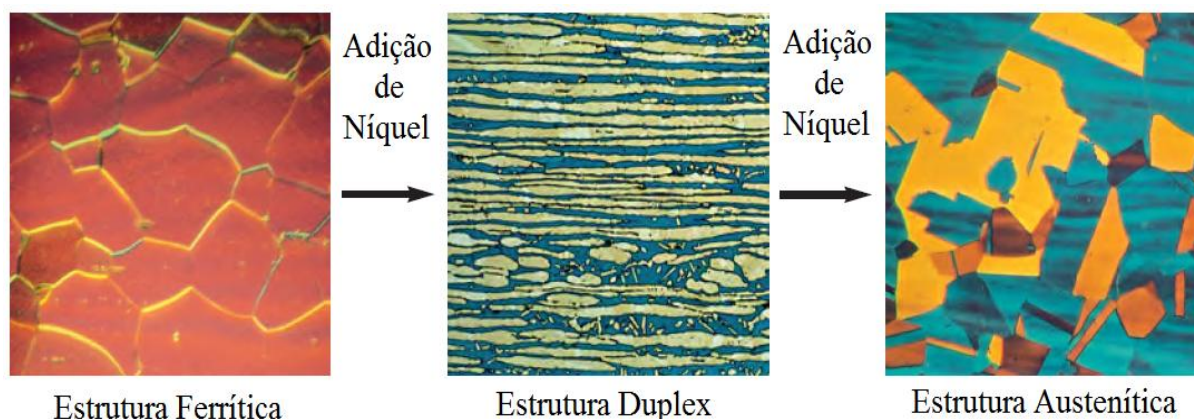


Figura 1.6: Mudança na microestrutura com a adição de Ni (TRM STAINLESS, 2009)

Nota: Amostras polidas e atacadas quimicamente. Na estrutura duplex, a ferrita aparece como a fase em azul. A figura da direita apresenta, em amarelo, contorno de maclas em aços inoxidáveis austeníticos.

Todos os ADs iniciam sua solidificação com praticamente 100 % de ferrita, de forma que para a obtenção do balanço da microestrutura (aproximadamente 50 % ferrita e 50 % austenita) depende da fração de material que sofre transformação de estado sólido em austenita. Esta transformação depende de como o material é resfriado e da composição da liga. Pequenas mudanças nas quantidades de elementos de liga podem ter grande efeito sobre a quantidade relativa das fases (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; TRM STAINLESS, 2009). A tendência individual dos elementos de liga para promover a formação de austenita e/ou ferrita é bem aplicável ao grupo dos aços duplex. O balanço entre as fases ferríticas e austeníticas no equilíbrio termodinâmico, pode ser obtido pelas quantidades de Níquel equivalente (combinação de elementos que promovem a formação de austenita, Ni_{eq}), de Cromo equivalente (combinação de elementos que promovem a formação de ferrita, Cr_{eq}), e pelo histórico térmico (tratamento térmico posterior a produção do aço) dados pelas equações a seguir (SÁNCHEZ, MORENO, *et al.*, 2002):

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,73\%Si + 0,88\%Mo \quad (1.6)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 24,55\%C + 21,75\%N \quad (1.7)$$

Onde as quantidades de cada elemento são dadas pelo percentual em peso. Assim a quantidade relativa de ferrita pode ser dada por (SÁNCHEZ, MORENO, *et al.*, 2002):

$$\%Ferrita = -20,93 + 4,01Cr_{eq} - 5,6Ni_{eq} + 0,016T$$

Onde T (em °C) é a temperatura de tratamento térmico, que em geral varia entre 1050 – 1150 °C.

Contudo, como a taxa de resfriamento na produção dos ADs também determina a quantidade de ferrita que pode se transformar em austenita, a taxa de resfriamento é outro fator que influencia o balanço entre austenita e ferrita. Uma taxa de resfriamento lenta promove a formação de austenita, enquanto que uma taxa de resfriamento rápida favorece a retenção de ferrita (TRM STAINLESS, 2009). Para minimizar este efeito, N é geralmente adicionado como elemento de liga para acelerar a formação de austenita e auxiliar na estabilização da mesma. O efeito do N é evidenciado na Figura 1.5, onde a adição de N aumenta a temperatura na qual a austenita começa a ser formada da ferrita (TRM STAINLESS, 2009; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A adição de N também melhora a resistência à corrosão por pites e eleva a resistência mecânica, de modo que os ADs são indicados em aplicações em que essas qualidades sejam necessárias. Por exemplo, em dutos e tubulações da indústria petroquímica onde é exigida grande resistência mecânica e resistência à corrosão devido à alta pressão e a exposição em ambientes salinos (TRM STAINLESS, 2009).

Devido aos ADs terem uma grande quantidade de ferrita, eles são ferromagnéticos e tem alta condutividade térmica, porém, baixa expansão térmica. O coeficiente de expansão térmico é próximo de aços carbono e aços de baixa liga. Como resultado desta similaridade, eles podem ser aplicados em situações onde eles são acoplados com peças de aço carbono (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os ADs são significativamente mais resistentes que os AAs. A tensão de escoamento típica está entre 400 e 550 MPa (Ex. AISI 2304, Tabela 1.2) comparado aos 210 MPa para os AAs. Sendo mais resistentes, os ADs são mais duros, tornando-os mais atraentes em situações onde a abrasão também é um problema. Em geral, este grupo de aços associa boa tenacidade e boa ductilidade, contudo sofrem uma transição dúctil-frágil em baixas temperaturas. Como estes aços formam precipitados frágeis em temperaturas superiores a 600 °C, eles não são recomendados para aplicações onde a temperatura de trabalho seja superior a 280 °C (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; HONEYCOMBE, 1981).

Capítulo 2: Engenharia de Superfície

Nas últimas duas décadas houve um grande aumento no número de tecnologias associadas à modificação de superfícies, isto é, métodos que modificam as propriedades da superfície sem alterar as propriedades do seu volume (ALVES JR, 2001). Cada vez mais estas técnicas fazem uso de plasmas, feixes de íons ou elétrons, laser e deposição química e física de vapor (DE SOUZA, 2010). De um modo geral, essas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos: processos de deposição e de implantação.

Os processos de deposição podem ser classificados em Deposição Química em Vapor (DQV) e Deposição Física por Vapor (DFV). No processo DQV, pode ser definido como uma deposição de material por uma reação química, devido a um efeito térmico entre a fase de vapor e o substrato. Em geral o uso destas técnicas depende de substâncias químicas voláteis, que podem ser convertidas em algum tipo de reação química dentro do sólido. O método DFV consiste na produção de espécies atômicas, moleculares e iônicas por métodos evaporação ou decapeamento (*sputtering*) do alvo sólido. Os espécimes gerados são conduzidos a superfície do substrato onde ocorre um agrupamento atômico. Para o mecanismo de evaporação é necessária uma pressão suficientemente baixa para haja uma livre propagação do vapor até a sua condensação sobre o substrato (ALVES JR, 2001; RIERSON, 1992).

Métodos de implantação correspondem a processos nos quais espécimes iônicos são incorporados ao substrato por processos predominantemente balísticos como a Implantação Iônica, ou ainda, por técnicas que se utilizam da difusão de espécimes iônicos para alteração estrutural e/ou composicional da superfície como a Implantação Iônica por Imersão em Plasma e a Descarga Luminosa (DE SOUZA, 2010).

É bem conhecido que a superfícies de materiais submetidos ao uso dessas técnicas, podem ter suas propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas, elevando o desempenho e aumentando a vida útil da peça tratada (FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007).

O uso das técnicas de deposição e implantação em aços inoxidáveis, para a obtenção de superfícies mais duras e mais resistentes ao desgaste é um exemplo bem sucedido da aplicação destas técnicas. Os aços inoxidáveis têm uma excelente resistência à corrosão

devido à camada passiva de óxidos de cromo na superfície. Entretanto, possuem dureza relativamente baixa e principalmente baixa resistência ao desgaste (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996). Larish *et al.* (LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999) e Dong (DONG, 2010) relatam em seus trabalhos o sucesso obtido no aumento da dureza e da resistência ao desgaste na superfície dos aços inoxidáveis após a realização de tratamentos de superfícies por outros pesquisadores, utilizando técnicas de deposição e implantação. Porém, essas melhorias obtidas acarretaram uma queda na resistência à corrosão devido a formação de precipitados CrN em tratamentos com temperatura superior a 400 °C. Isto ocorre por que é necessária uma quantidade mínima de 13 % em átomos de Cr em solução sólida para manter a capacidade de passivação do aço. Com a perda de Cr da solução sólida para contornos de grão ocorre a precipitação de CrN e com isso os aços inoxidáveis perdem sua boa resistência a corrosão (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996). Em adição, Fernandes *et al* (FERNANDES, HECK, *et al.*, 2010), Mändl *et al* (MÄNDL, GÜNZEL, *et al.*, 1998) e Blawert *et al* (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996) relatam em seus trabalhos obterem melhorias na propriedades mecânicas e de desgaste sem perda significativa da resistência a corrosão em aços inoxidáveis nitretados em temperaturas iguais ou inferiores a 400 °C.

Neste capítulo serão descritas as técnicas de Implantação Iônica (II), Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) e Descarga Luminosa (DL) utilizadas neste trabalho.

2.1 Implantação iônica

A implantação iônica é um processo pelo qual um elemento pode ser injetado em qualquer substrato usando-se um feixe de íons deste elemento. As energias típicas utilizadas estão na faixa de 10 keV a vários MeV (FENSKE, 1992). Os íons injetados distribuem-se com uma profundidade que depende da energia da partícula, ângulo de incidência e da composição química do substrato. Uma vantagem importante é que a quantidade de íons injetados pode ultrapassar os limites de solubilidade, e, como a II constitui um processo fora do equilíbrio termodinâmico, permite a formação de fases metaestáveis através de combinações específicas entre o alvo e o íon (FENSKE, 1992) (FOERSTER, 1994).

Existem vantagens específicas para a implantação iônica de metais e ligas, e algumas delas estão listadas abaixo (BROOKS, 1992; FOERSTER, 1994). Contudo, algumas

desvantagens (também listadas abaixo) devem ser levadas em consideração na aplicação deste processo (BROOKS, 1992; FOERSTER, 1994).

Vantagens:

- O processo pode ser realizado em temperatura ambiente;
- Propriedades do substrato não são alteradas;
- Não provoca mudanças significativas nas dimensões da amostra;
- Permite controlar a distribuição de profundidade dos íons implantados;
- Não ocorre delaminação da camada modificada;
- Baixo efeito na rugosidade final da superfície modificada.

Desvantagens:

- Equipamento de alto custo;
- Estruturas complexas podem ser difíceis de reproduzir;
- Necessidade de alto vácuo para eficiência do processo;
- Profundidade de penetração dos íons implantados é baixa.

2.1.1 O processo de implantação

A implantação de íons requer que eles tenham energia suficiente para penetrar na rede cristalina em profundidades suficientes para ser retido no substrato. Os átomos a serem escolhidos são ionizados e então acelerados com energias suficientes para a implantação. Assim é necessário um dispositivo (Figura 2.1) que possa ionizar os átomos a serem implantados e os acelere (BROOKS, 1992).

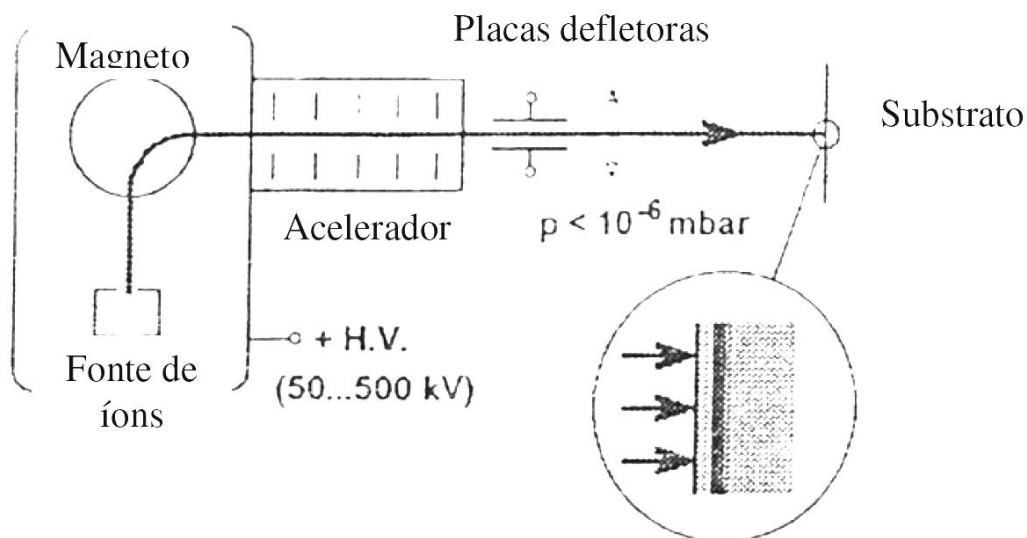


Figura 2.1: Representação do aparato experimental para II adaptado por ZAIKA (ZAIKA, 2007).

O processo de implantação, como ilustrado na Figura 2.1, consiste em um feixe de íons produzidos por uma fonte e sua trajetória é alterada por campos magnéticos. Os íons são acelerados em direção à superfície do substrato, onde íons dissipam sua energia através de colisões com 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 à superfície, alterando as propriedades químicas e físicas (BROOKS, 1992).

2.1.2 Interação íon-substrato

A Figura 2.2 representa o processo de implantação. O íon tem energia suficiente para penetrar na superfície do sólido e para continuar seu movimento até certa profundidade. Ao longo deste caminho, o íon colide com vários átomos do substrato, com energia suficiente para fazer com que estes átomos sejam deslocados em várias distâncias atômicas do seu ponto da rede cristalina. Estes átomos, por sua vez, podem colidir com outros átomos com energia suficiente para deslocá-los, e este feito cascata continua enquanto houver energia (FOERSTER, 1994).

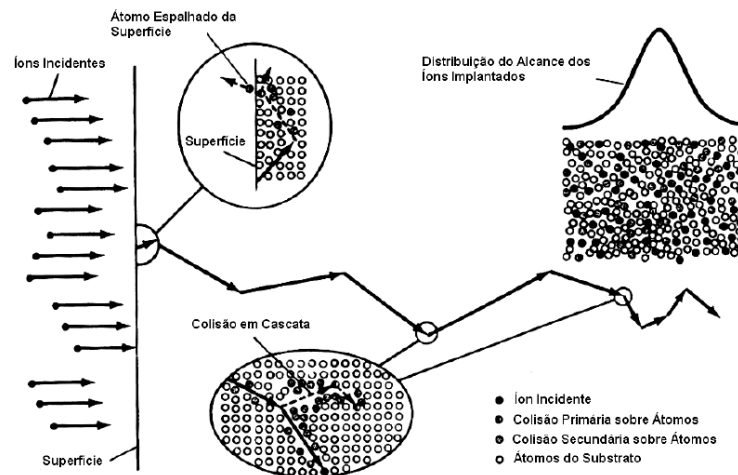


Figura 2.2: Representação esquemática do processo de II adaptado por SCZANCOSKI (SCZANCOSKI, 2005).

Assim, o processo físico envolvido na II está relacionado com os eventos colisionais entre os íons incidentes e os átomos do sólido. Durante estas colisões ocorrem perdas sucessivas de energia cinética, descritas por duas etapas distintas e não correlacionadas (FOERSTER, 1994; SCZANCOSKI, 2005):

1. Choques Balísticos: ocorrem entre os íons implantados e os átomos do sólido como um todo, determinando o poder de freamento nuclear.
2. Choques Inelásticos: originários de excitações, ionizações e interações com fônons da rede, determinando o poder de freamento eletrônico.

A perda de energia ou poder freamento é definido como (FOERSTER, 1994; SCZANCOSKI, 2005):

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE(E)}{dx} \quad (2.1)$$

Onde ΔE é a variação de energia do íon ao percorrer uma distância Δx no substrato.

O poder de freamento nuclear, como já dito, é resultante da colisão elástica entre os íons incidentes e os átomos do substrato. O potencial de blindagem pode ser assumido como Coulumbiano e descrito como mostra a equação:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} \varphi(R) \quad (2.2)$$

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

O poder de freamento eletrônico é, em sua origem, a perda de energia do íon incidente através da colisão com os elétrons dos átomos do substrato. Firsov *apud* Foerster (FOERSTER, 1994), propôs um modelo onde os íons incidentes possuem velocidades menores que a dos elétrons de Fermi do substrato. De acordo com Lindhard *apud* Foerster (FOERSTER, 1994), este modelo prevê que o poder de freamento eletrônico S_{el} é:

$$S_{el} = \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}}} \frac{v}{v_0} \quad (2.3)$$

Onde N é a densidade atômica do substrato, a_0 é o raio de Bohr, e corresponde à carga do elétron, Z_1 e Z_2 são o número atômico do íon incidente e do substrato, respectivamente, v_0 é a velocidade orbital do elétron do átomo de hidrogênio e v é a velocidade do íon incidente.

O alcance da distribuição dos íons implantados é dado pela probabilidade $P(x)$, de um íon ser incorporado pelo substrato, a uma distância x da superfície. O perfil de concentração ou densidade dos íons implantados $N(x)$ é o produto da probabilidade de implantação pela fluência dos íons implantados θ (FENSKE, 1992):

$$N(x) = P(x)\theta \quad (2.4)$$

Onde $P(x)$ é dado por (SCZANCOSKI, 2005):

$$P(x) = \frac{e^{-\left[\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right]}}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \quad (2.5)$$

Onde N é a densidade do material alvo, R_p é o alcance médio dos íons implantados e ΔR_p é o desvio padrão.

Os perfis de energia podem ser calculados por tratamentos analíticos, por simulação de Monte Carlo pelo processo de “Ion Scattering” e ainda pela simulação do programa computacional SRIM e TRIM (ZIEGLER).

A II é usada, por exemplo, para melhorar as propriedades tribológicas das superfícies de aços principalmente devido a um aumento na dureza e um decréscimo no coeficiente de atrito (KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998; DONG, 2010).

Apesar do fato de que numerosos estudos foram realizados sobre a II convencional de N com alta energia nos aços inoxidáveis para combater o desgaste, a espessura típica da camada da superfície modificada ainda é pequena, estando entre 100 e 200 nm. Tal espessura pode prover uma limitada proteção ao desgaste sob condições amenas de trabalho (DONG, 2010). Para este fim, processos de implantação iônica com temperatura elevada têm sido desenvolvidos para promover a difusão de espécies implantadas tais como N (WILLIAMSON, OZTURK, *et al.*, 1994).

A possibilidade de elevar a temperatura durante a II auxilia a produção da camada modificada na qual podem ser formados soluções sólidas de espécies implantados, nitretos e/ou carbetos (no caso de implantação de N e/ou C) com diferentes estruturas e propriedades, as quais contribuem para as mudanças nas propriedades de superfície (MÄNDL, GÜNZEL, *et al.*, 2000; MÄNDL, GÜNZEL, *et al.*, 2000; COLLINS, HUTCHINGS, *et al.*, 1995; COLLINS, HUTCHINGS e TENDYS, 1991).

A implantação de íons de N induz a formação de diferentes fases de nitretos (por exemplo: γ_N , $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), os quais contribuem para o aumento na dureza. Isto é acompanhado pela mudança na quantidade de defeitos na estrutura cristalina, como átomos intersticiais, vacâncias e discordâncias devido à desordenação e reordenação da estrutura atômica nas camadas superficiais (KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998; MÄNDL e RAUSCHENBACH, 2002).

2.2 Implantação iônica por imersão em plasma

A implantação iônica por imersão em plasma (3IP) foi desenvolvida como uma alternativa tecnológica para a II, tendo em vista os altíssimos custos de um equipamento de II (DONG, 2010).

No processo de 3IP, Figura 2.3, a peça a ser tratada é imersa em um plasma de baixa pressão (< 1 Pa) e no substrato é aplicado uma alta tensão negativa, onde desta forma os íons são acelerados e injetados para dentro da superfície. Comparando com a II, a técnica de 3IP apresenta a vantagem de tratar a todas as superfícies expostas ao plasma de maneira uniforme (DE SOUZA, 2010).

No processo de 3IP, pulsos de alta tensão negativa são aplicados repetidamente sobre o substrato. Os íons formados no plasma são acelerados em direção ao substrato e são implantados em todas as superfícies do substrato simultaneamente. A temperatura de tratamento é obtida ajustando o tempo de duração dos pulsos e a frequência de aplicação dos mesmos.

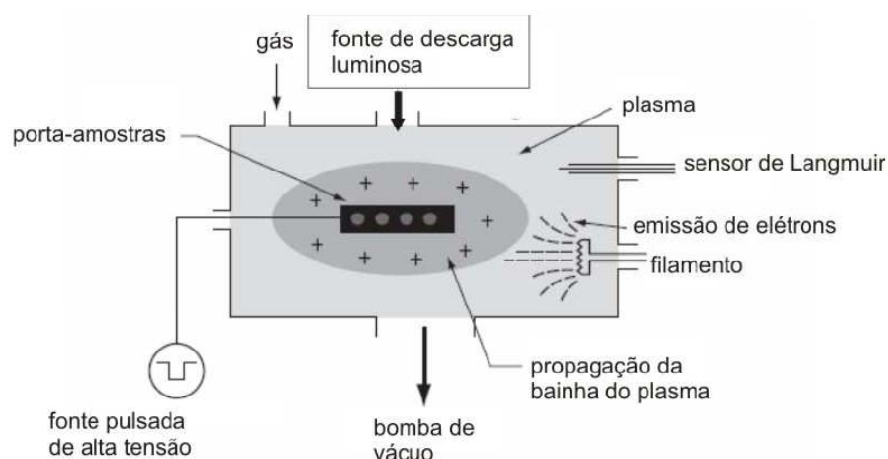


Figura 2.3: Esquema de um implantador iônico por imersão em plasma 3IP (adaptado de (SILVA, UEDA, *et al.*, 2006) por Gelson B de Souza (DE SOUZA, 2010)).

2.2.1 Nitretação por 3IP

A 3IP é uma avançada técnica de modificação de superfície que combina a implantação e a difusão de íons de N e/ou C em diversos substratos, tais como ligas metálicas ferrosas, não-ferrosas e semicondutores (SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1993). Esta técnica apresenta a vantagem em relação a II, de produzir camadas modificadas mais espessas ($> 1\mu\text{m}$), sem falar do baixo custo do equipamento comparado ao custo de um implantador iônico convencional (DONG, 2010).

Um dos primeiros modelos que descreve o mecanismo de nitretação em aços foi proposto por Kölbel. Neste modelo, não é levado em consideração o tipo de espécime que interage com a superfície do substrato (ALVES JR, 2001).

A proposta de Kölbl apresenta um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química entre o plasma e a superfície (ALVES JR, 2001). Este mecanismo é apresentado na Figura 2.4.

Os íons formados pelo plasma são acelerados para a superfície da peça, bombardeando-a com energia suficiente (< 50 keV) para realizar a implantação e também para produzir, além do aquecimento e defeitos na rede cristalina, o arrancamento de átomos da sua superfície (sputtering) (ALVES JR, 2001; DONG, 2010). Estes átomos arrancados combinam-se com espécimes do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através dos seguintes passos (ALVES JR, 2001):

1. Ionização da mistura gasosa;
2. Sputtering do Fe pelos espécimes ionizados;
3. Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
4. Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

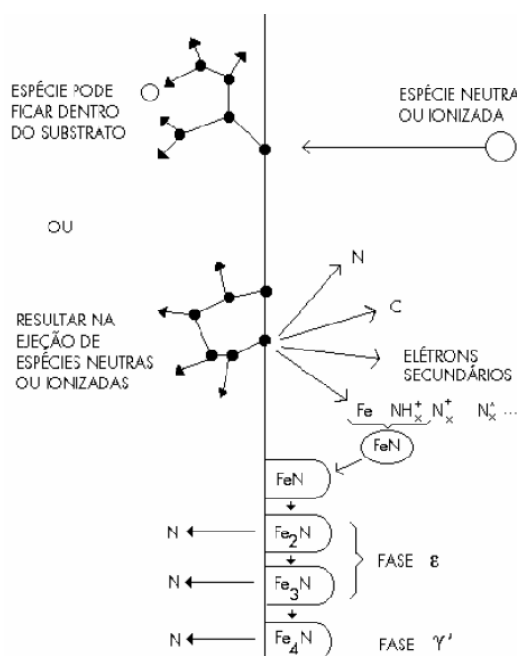


Figura 2.4: Mecanismo de nitretação segundo Kölbl (ALVES JR, 2001).

Durante essas recombinações, o nitrogênio em excesso é difundido na para o interior do substrato ou volta para o plasma. A camada mais interna formada pela difusão é chamada de zona de difusão e a camada mais próxima da superfície é denominada zona 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 -Fe_{2+x}N (com x entre 0 e 1) em uma matriz de ferro (ALVES JR, 2001).

A austenita expandida, também referida como fase-S, pode ser formada em processos de nitretação em aços que apresentem estrutura austenítica *cfc* (FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007). A austenita expandida é uma fase metaestável, livre de precipitados, supersaturada intersticialmente, com alta dureza, a qual pode se formar em baixas temperaturas pela introdução de elementos intersticiais, como N (γ_N , austenita expandida por nitrogênio) e C (γ_C , austenita expandida por carbono), em substratos com certa quantidade de elementos formadores de nitretos e/ou carbetos, como Cr (DONG, 2010).

Em seus trabalhos, Blawert *et al* e Samandi *et al* (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996; SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1993), apresentam além de aumento na dureza e na resistência ao desgaste, um pequeno aumento na resistência à corrosão em amostras de aços Duplex nitretadas por 3IP em temperaturas de até 400 °C. Este aumento na resistência a corrosão é atribuído à grande quantidade de nitrogênio que permanece em solução sólida mesmo em temperaturas mais elevadas como em 400 °C (BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996).

2.3 Descarga luminosa

O processo conhecido como Descarga Luminosa (DL), nitretação iônica ou nitretação por plasma, foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (ALVES JR, 2001). Processos desta natureza utilizam a descarga luminosa como fonte de íons, os quais são acelerados por diferenças de potencial com corrente contínua ou por rádio frequência (DE SOUZA, 2010). Após tratamento, substratos podem exibir aumento na dureza, melhora nas

propriedades tribológicas e acréscimo na resistência à corrosão (FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007; LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999; LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008; ALVES JR, DE ARAÚJO, *et al.*, 2006).

A Figura 2.5 representa um sistema típico de nitretação por DL sendo constituído por uma câmara (reator), uma fonte de tensão, sistema de vácuo, entrada de gás e sensor de temperatura (termopar).

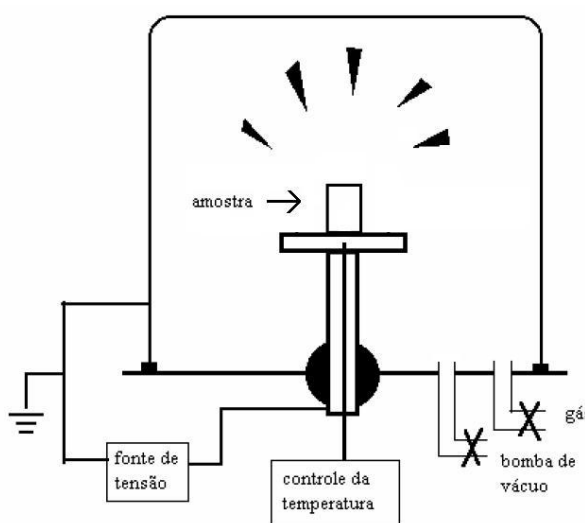


Figura 2.5: Representação de um sistema típico de nitretação por DL, adaptado de (ALVES JR, 2001).

A descarga luminosa, neste sistema, é obtida com a aplicação de uma diferença de potencial, o que ocasiona um forte campo elétrico, no gás. Com isso, os átomos/moléculas do gás são ionizados e os elétrons e íons positivos gerados movem-se em direções opostas (DE SOUZA, 2001). No transcurso entre o cátodo e o ânodo, os elétrons colidem com átomos/moléculas de gás, ocasionando diferentes processos como colisões elásticas, excitação e ionização (ALVES JR, 2001; DE SOUZA, 2010).

A região próxima ao cátodo (substrato) é a região mais importante no estudo da nitretação por DL porque é nela onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada (ALVES JR, 2001). Dentre estes eventos, destaca-se a emissão de elétrons secundários, o sputtering da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, criação de defeitos na rede cristalina do substrato, deposição de nitretos, adsorção e a difusão de nitrogênio e/ou carbono (ASSMANN, 2006; ALVES JR,

2001; DE SOUSA, 2006). Quando um íon energético colide com a superfície do catodo, ele produzirá, além de elétrons secundários, sputtering dos átomos contaminantes ou da superfície do substrato. Ele pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra (ALVES JR, 2001).

Contudo, entender o que realmente acontece na superfície durante a nitretação por DL não é simples, pois o mecanismo de interação entre superfície e íons é determinado, sobretudo, pela energia cinética desses íons e pela sua reatividade com o substrato (DE SOUSA, 2006). No entanto, entre as possíveis interações, representadas na Figura 2.6, são identificados cinco processos como sendo mais relevantes para a nitretação:

1. Implantação Iônica: para a nitretação por DL a eficiência de implantação de íons é baixa, pois a energia mínima para a implantação de um íon em um sólido (superior a 1 keV) esta muito acima da energia utilizada na nitretação por DL (CZERWIEC, MICHEL e BERGMANN, 1998; MICHEL, CZERWIEC, *et al.*, 1995; DE SOUSA, 2006).
2. Defeitos induzidos por radiação: a energia utilizada no processo de nitretação por DL (< 1 keV), embora seja insuficiente para o processo de implantação de íons, permite a produção de defeitos nas primeiras camadas atômicas da superfície de um substrato, visto que a energia mínima necessária para criação de defeitos na microestrutura de um substrato de Fe, por exemplo, é 24 eV para o íon N_2^+ e 33 eV para o N^+ (WALKOWICZ, 2003).
3. Adsorção de espécimes de N e/ou C: a adsorção de N e/ou C, em processos de DL, de superfícies metálicas bombardeadas por íons mesmo em baixas energias, tem grande efeito sobre o processo de modificação de superfície, visto que, a energia típica para adsorção é inferior a 1 eV (WALKOWICZ, 2003).
4. *Sputtering* de partículas induzidas por íons: outro processo com grande importância nos tratamentos por DL é o *sputtering* (ou decapeamento) da superfície do substrato. Este processo ocorre quando a energia do íon é maior que a energia de ligação dos átomos da superfície (aproximadamente 50 eV para a maioria dos metais e ligas). O processo de *sputtering* provoca também a ejeção de espécimes adsorvidos pela superfície (DE SOUSA, 2006).
5. Difusão de átomos de N e/ou C: a diferença na concentração de átomos de N e/ou C entre a superfície e o interior do substrato favorece a difusão intersticial de átomos de N e/ou C. A estrutura das fases criadas em superfícies tratadas por DL, depende

apenas da velocidade de difusão e não do mecanismo pelo qual a difusão ocorre (seja por vacância, interstício ou outro). Assim, a difusão é somente ativada pela temperatura do substrato (DE SOUSA, 2006; WALKOWICZ, 2003).

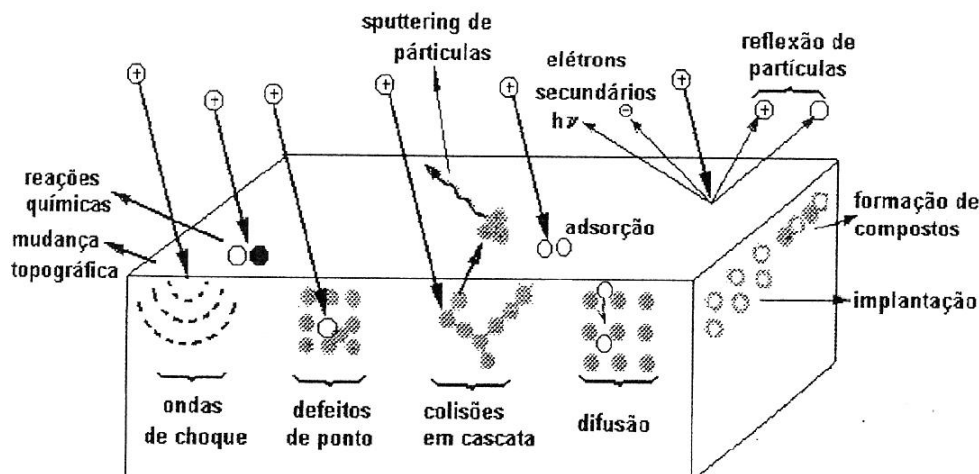


Figura 2.6: Representação das possíveis interações iônicas com a superfície durante tratamento por DL (adaptado de (DE SOUSA, 2006)).

A nitretação de aços por DL tem grande interesse industrial devido aos importantes benefícios nas propriedades superficiais. Em relação a outros equipamentos de nitretação como de II e de 3IP, um dispositivo para nitretação por DL é o que tem menor custo (Lutz *et al.* apud (DONG, 2010)). O processo de tratamento por DL possibilita maior velocidade de difusão de N e/ou C para temperaturas mais baixas, ocasionando camadas modificadas mais espessas quando comparado, por exemplo, a nitretações por 3IP em condições similares de tratamento (tempo e temperatura) (DONG, 2010).

Um estudo realizado por Lepienski *et al.* (LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008), explorou a influência das quantidades de N_2 e H_2 na composição da atmosfera nitretante. Neste trabalho foi observado que a formação de nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ é influenciada pela quantidade de N_2 na atmosfera, sendo que atmosferas pobres em nitrogênio formam preferencialmente nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ enquanto atmosferas ricas em nitrogênio formam $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Foi observado também que em amostras tratadas em atmosferas ricas em nitrogênio a dureza apresentou valores maiores quando comparadas a amostra não tratada. Contudo, não foi observada diferença no desgaste como função da quantidade de nitrogênio na atmosfera nitretante.

Chen e Chang (CHEN e CHANG, 2003) avaliaram o efeito da adição de CH₄ sobre as propriedades estruturais e sobre a resistência a corrosão e ao desgaste. Neste trabalho, a proporção de N₂/H₂ da atmosfera nitretante foi 4/1 e a quantidade CH₄ variou entre 0 e 5 %. Foi observado aumento na dureza em todas as amostras nitretadas (aproximadamente 12 GPa) frente a amostra não tratada (aproximadamente 2,5 GPa). Porém, a dureza da camada modificada diminui com o aumento da quantidade de CH₄ na atmosfera nitretante. Contudo, a resistência ao desgaste aumenta significativamente com a adição de CH₄ (CHEN e CHANG, 2003).

Pesquisas recentes têm indicado que a nitretação por DL tem suas limitações inerentes em termos de temperatura da câmara não ser uniforme, danos superficiais por arcos, efeito de borda e efeito de “cátodo oco”. Por isso, a DL tende a produzir uma camada nitretada não-uniforme devido ao fenômeno de descarga elétrica não-uniforme. Por exemplo, o efeito de borda é de importância significativa para a resistência à corrosão da superfície nitretada por DL de componentes de aços inoxidáveis austeníticos. As fortes interações entre a superfície e a descarga luminosa que ocorrem em bordas agudas aumentam a temperatura local, o que causa a precipitação de carbeto/nitreto de Cr e, como consequência, à corrosão localizada e mudanças nas propriedades mecânicas e tribológicas (DONG, 2010).

Capítulo 3: Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas é de fundamental importância para seleção e classificação de um material para uma destinada aplicação tecnológica (CALLISTER JR, 2007). Assim, aperfeiçoar os materiais e também conhecer sua microestrutura e suas propriedades mecânicas é de suma importância para evitar que peças ou componentes sofram níveis excessivos de deformação e/ou falhas mecânicas (SCZANCOSKI, 2005; CALLISTER JR, 2007).

Neste capítulo serão discutidos o módulo de elasticidade (E), a dureza (H) e a técnica de indentação instrumentada utilizada neste trabalho.

3.1 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) é uma grandeza que mede o grau de elasticidade de um material. Quanto maior for o valor de E , menor será a deformação elástica resultante da aplicação da tensão, portanto mais rígido será o material (SCZANCOSKI, 2005). Isto é, sempre que uma carga (tensão ou compressão) é exercida sobre um corpo, ele se deforma, e se a tensão não é grande o suficiente para deformar permanentemente, o corpo recupera sua forma original (MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2007).

Robert Hook em 1678 realizou experimentos que demonstraram a relação entre tensão (σ) e a deformação (ε) de um material no regime elástico, *i.e.*, quando não há deformação permanente, é descrito para pequenas deformações (regime elástico linear) pela equação (CALLISTER JR, 2007; MEYERS e CHAWLA, 1999; DE SOUZA, 2010):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 3.1$$

Onde E é o módulo de elasticidade, σ é a tensão aplicada sobre o material e ε é a deformação apresentada pelo material.

O módulo de elasticidade está relacionado com os potenciais interatômicos em um sólido, de maneira que quando aplicamos uma força e deslocamos um determinado grupo de átomos e/ou moléculas sem que ocorra a quebra das ligações químicas, estes átomos e/ou moléculas retornaram ao seu estado de equilíbrio no sólido após a remoção da força (DE SOUZA, 2010; MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2007).

Muitos fatores influenciam no módulo de elasticidade como composição química, estrutura cristalográfica e natureza das ligações químicas. Porém, o histórico de tratamentos térmicos e de trabalho mecânico (conformações) tem forte influência no valor do módulo de elasticidade (DE SOUZA, 2010).

A determinação do módulo de elasticidade pode ser realizada por ensaios de tensão, compressão, propagação de ondas acústicas e penetração (indentação instrumentada), este último será discutido no item 3.3.

3.2 Dureza

Outra propriedade mecânica a ser considerada é a dureza (H), a qual é uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada (sempre na superfície, ex. pequeno amassado ou um risco) (CALLISTER JR, 2007). Os primeiros testes de dureza foram baseados em minerais naturais com uma escala construída unicamente sobre a habilidade de um material riscar outro que é menos duro. Um método qualitativo e um tanto arbitrário de indexação de dureza foi proposto por Mohs (Escala de Mohs). Neste método Mohs definiu 10 minerais como padrões de dureza, sendo o talco com o menor valor (1) e o diamante com o maior (10) (MIKOWSKI, 2008; CALLISTER JR, 2007; PADILHA, 1997).

A forma mais utilizada de determinação da dureza de um material é através de testes de indentação, os quais consistem em medir a resistência oferecida pelo material à penetração de uma ponta (indentador) (LEPIENSKI, ODO e KUROMOTO, 1998). Esta ponta geralmente é feita de diamante ou aço e possui diversas geometrias (cônicas, esféricas e piramidais) (CALLISTER JR, 2007; FISCHER-CRIPPS, 2004; MEYERS e CHAWLA, 1999).

Apesar de muitos estudos teóricos feitos sobre a dureza, esta propriedade não pode ser considerada uma propriedade física fundamental, intrínseca do material, pois seu valor depende do método utilizado para realizar a medida (teste de indentação ou resistência ao risco), características do equipamento como material e geometria de ponta. Portanto, medidas de dureza devem ser usadas como resultados de testes comparativos da resistência à deformação plástica de um material sob determinadas condições (DE SOUZA, 2010; MEYERS e CHAWLA, 1999; FISCHER-CRIPPS, 2004).

Os testes de indentação são essencialmente divididos em três classes, e comumente chamados de teste de macroindentação, de microindentação e de nanoindentação. Classifica-se como macroindentação, o teste no qual a carga aplicada é superior a 2 N (~ 200 gf). Abaixo deste valor de carga o teste é classificado como microindentação. Nos testes de nanoindentação a carga máxima é de aproximadamente 500 mN, e, em geral, a profundidade da indentação é da ordem de micrometros (μm) com resolução de nanômetros (nm) (FISCHER-CRIPPS, 2004; MEYERS e CHAWLA, 1999).

Os testes de macroindentação (ex. Brinell e o Rockwell) são utilizados para estimar a dureza de peças e componentes de grandes dimensões. Os testes de microindentação (ex. Knoop e Vickers) são empregados para obter a dureza de dispositivos de pequenas dimensões ou de materiais que possuam fases secundárias (como carbeto e nitreto) em sua matriz (CALLISTER JR, 2007; MEYERS e CHAWLA, 1982).

Os testes de nanoindentação são indicados para caracterização de materiais em que propriedades como dureza e módulo de elasticidade tenham valores diferentes para a superfície e para a matriz, *i.e.*, propriedades que variem com a profundidade (em relação à superfície), por exemplo, superfícies modificadas, revestimentos e filmes finos, ou ainda, em situações onde seja necessária a medida de propriedades em regiões específicas com pequenas dimensões como fases secundárias e contornos de grão (FISCHER-CRIPPS, 2004). O teste de nanoindentação será melhor descrito no próximo item.

Em testes convencionais de indentação a medida de H é obtida através da razão entre a carga aplicada P e a área A de impressão deixada no material pela ponta (FISCHER-CRIPPS, 2004):

$$H = \frac{P}{A} \quad 3.2$$

Na equação acima a área A é um parâmetro fundamental, visto que ela é que varia de acordo com a geometria do tipo de indentador (SCZANCOSKI, 2005). Tal variação é exemplificada na Figura 3.1.

A Figura 3.1, apresenta esquematicamente dois testes de indentação: a) Teste de Dureza Brinell e b) Teste de Dureza Vickers. Nesta representação pode-se observar que para uma dada carga aplicada (P) temos diferentes áreas de impressão devido a diferentes geometrias dos indentadores, um esférico (Figura 3.1-a) e outro piramidal de base quadrada (Figura 3.1-b). Logo, para determinação dos valores de H temos as seguintes relações (MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2007; FISCHER-CRIPPS, 2004):

Para Dureza Brinell (HB):

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad 3.3$$

onde D é o diâmetro do indentador, d é o diâmetro da área de impressão e P é a carga aplicada.

Para Dureza Vickers (HV):

$$HV = 2P \frac{\sin(136^\circ/2)}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad 3.4$$

onde d é a diagonal da área de impressão e P é a carga aplicada.

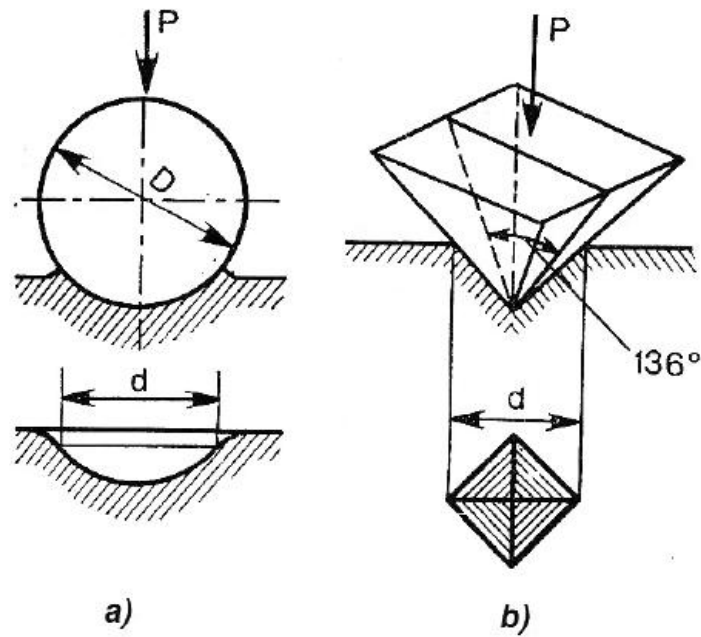


Figura 3.1: Representação esquemática de testes de indentação convencional: a) teste de dureza Brinell e b) teste de dureza Vickers, adaptados de (GULHÁEV, 1981a; ASSMANN, 2006)

3.3 Teste de nanoindentação

O teste de indentação instrumentada em escala micro/nanométrica, ou simplesmente nanoindentação, foi fundamentado com o objetivo de ser uma útil ferramenta para estimar perfis de propriedades mecânicas em camadas modificadas (OLIVER e PHARR, 1992; LEPIENSKI, ODO e KUROMOTO, 1998; BROTZEN, 1998). Entretanto, diferentemente dos testes convencionais de indentação, onde a medida é realizada a partir da medida da área de impressão da ponta, a nanoindentação baseia-se no monitoramento contínuo da carga aplicada P e do deslocamento da ponta h . O teste de nanoindentação fornece curvas de carga-deslocamento, Figura 3.2, as quais têm sua análise baseada no método de Oliver e Pharr (OLIVER e PHARR, 1992). No presente método, a rigidez elástica do contato S , *i.e.*, a resistência à deformação elástica na região de contato entre a superfície e o indutor, é definida como a inclinação da porção inicial da curva de descarregamento (Figura 3.2) onde a deformação é elástica, de forma que (OLIVER e PHARR, 1992):

$$S = \frac{dP}{dh} \quad 3.5$$

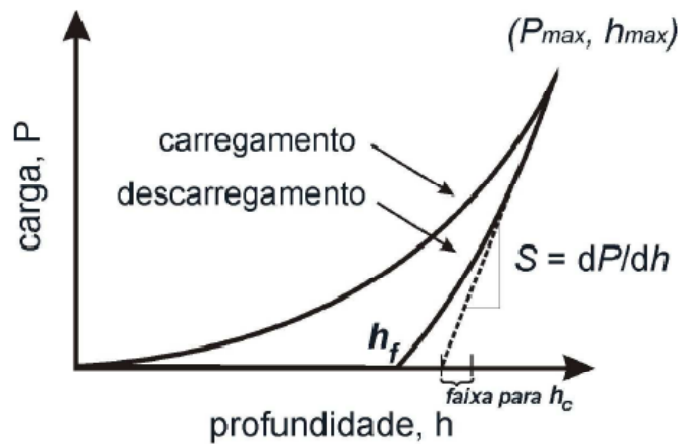


Figura 3.2: Curva de carregamento e descarregamento ilustrando a rigidez S (DE SOUZA, 2010)

Sob contato mecânico, tanto indentador quanto superfície sofre deformação elástica, e este contato elástico “resultante” do indentador e da superfície é dado pelo módulo reduzido E_r (OLIVER e PHARR, 1992):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 3.6$$

onde E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra respectivamente. O índice i refere-se às mesmas grandezas para o indentador (ponta). A rigidez de contato S está relacionada com o módulo de elasticidade reduzido E_r , por:

$$S = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad 3.7$$

onde β é um parâmetro adimensional que depende da geometria do indentador e A é a área de contato projetada. A área de contato A é uma função da profundidade de contato h_c , de modo que (OLIVER e PHARR, 1992):

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad 3.8$$

No polinômio acima os coeficientes C_0 a C_8 são constantes determinadas por procedimentos de ajuste de curva durante a calibração.

Entretanto, o equipamento não determina diretamente a profundidade de contato h_c , mas sim a profundidade total de penetração do indentador h_{max} (Figura 3.3). Porém, para relacionarmos h_c e h_{max} devemos levar em consideração a deflexão da superfície h_s devido à indentação, de modo que (OLIVER e PHARR, 1992):

$$h_{max} = h_c + h_s \quad 3.9$$

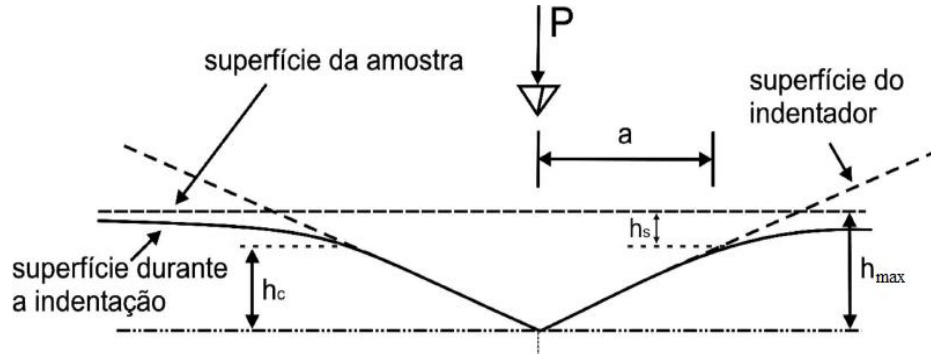


Figura 3.3: Representação esquemática de uma seção da superfície durante a indentação (DE SOUZA, 2010).

Por sua vez, h_s é dado por:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad 3.10$$

Onde ε é uma função que depende da forma geométrica da ponta em particular. Assim, temos que h_c é obtido através da relação (OLIVER e PHARR, 1992):

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad 3.11$$

Assim, sabendo a área de contato A em função da profundidade de contato h_c , a dureza H pode ser expressa:

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{A(h_c)} \quad 3.12$$

As medidas de propriedades mecânicas de superfícies por indentação instrumentada podem ser afetadas por vários fatores como: filmes contaminantes, tensões superficiais, testes realizados com pequenas cargas, imperfeições na geometria do indutor (ponta), rugosidade e efeito do tamanho de indentação (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Em muitos materiais, tensões residuais podem estar presentes na superfície como resultados do processamento (tratamentos térmicos) ou da preparação da amostra (corte e

polimento). Estas tensões superficiais acarretam em um aumento nos valores de dureza (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Nos testes de nanoindentação, a área de contato para uma dada profundidade de penetração é obtido pela geometria do indentador. Neste procedimento, assume-se que a geometria do indentador é ideal, uma circunstância impossível de ser obtida na prática, devido, principalmente, a dificuldade de produção. Assim, para um indentador com geometria não-ideal devem-se aplicar correções para função de área (equação 3.8) por meio de calibrações, de modo a se obter função de área que melhor relacione a profundidade e a geometria do indentador (FISCHER-CRIPPS, 2004).

A indentação instrumentada realiza medidas de dureza e do módulo de elasticidade a partir da área de contato projetada calculada como função da profundidade de contato, presumindo uma superfície plana, livre de rugosidade. Logo, para uma dada carga aplicada, na presença de asperidades, tem-se uma diminuição nos valores da dureza e do módulo de elasticidade devido ao aumento da área de contato projetada (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Os mais comuns efeitos do tamanho da indentação (ETI) observados são provavelmente os erros associados com a função de área do indentador (equação 3.8), particularmente em valores muito pequenos da profundidade de penetração. Entretanto, mesmo quando este efeito é minimizado (em geral pela calibração), ele ainda é geralmente observado para alguns materiais (sólidos cristalinos aparentemente isotrópicos). Em geral, a dureza destes materiais aumenta com a diminuição do tamanho da indentação devido à nucleação de discordâncias dentro da zona plástica. A presença de discordâncias aumenta a resistência efetiva ao escoamento do material e isto por sua vez aumenta a dureza (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Capítulo 4: Propriedades Tribológicas

O estudo das propriedades tribológicas, denominada *tribologia*, compreende a ciência e a tecnologia da interação das superfícies em movimento relativo e dos temas e práticas a ela relacionadas, como o atrito entre corpos, o desgaste e a lubrificação (BHUSHAN, 2002). Sua importância deve-se ao fato de que com o conhecimento de tais propriedades, é possível estimar o tempo de vida útil de peças e componentes, evitando falhas mecânicas geradas pelo atrito e pelo desgaste (RABINOWICZ, 1995; BHUSHAN, 2002). Uma das maiores aplicações da tribologia está na indústria, onde máquinas e componentes de sistemas de produção trabalham em condições severas de uso, de modo que, a paralisação destes equipamentos devido à falha ou para frequente manutenção pode acarretar em prejuízo no faturamento da indústria.

4.1 Coeficiente de atrito

Quando duas superfícies são colocadas em contato, qualquer tentativa de iniciar um movimento relativo entre elas dará origem a uma força contrária a este movimento, tal força é denominada *força de atrito* (BOWDEN e TABOR, 2001). Assim, define-se atrito ou fricção como a resistência ao movimento relativo entre duas superfícies em contato. É importante observar que a fricção não é uma propriedade de um material, mas sim a resposta de um determinado par de materiais (BHUSHAN, 2002).

As duas leis básicas do atrito são válidas sobre uma grande faixa de aplicações. Estas leis são referidas como Leis de Amontons. A primeira lei descreve que a força de atrito F_{at} necessária para iniciar ou sustentar o deslizamento é proporcional à força normal F_N aplicada sobre as superfícies em contato (BHUSHAN, 2002; BOWDEN e TABOR, 2001; RABINOWICZ, 1995), ou seja:

$$F_{at} \propto F_N \rightarrow F_{at} = \mu F_N \quad 4.1$$

Onde μ é o coeficiente de atrito para um dado par de materiais.

A segunda lei afirma que a força de atrito independe da área de contato aparente entre as superfícies (RABINOWICZ, 1995). Isto se deve ao fato de que as superfícies não são totalmente planas em nível microscópico, apresentando asperidades que interagem durante o contato entre as superfícies. Logo, a área de contato aparente A_a é muito maior que a área de contato real A_r (Figura 4.1) (DE SOUZA, 2010).

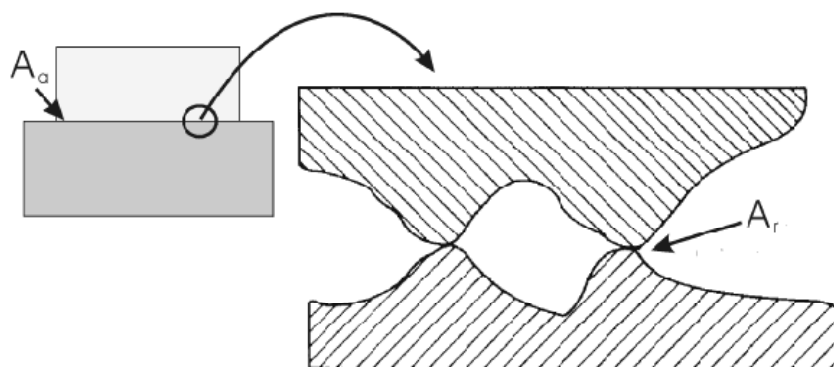


Figura 4.1: Ilustração da interface entre duas superfícies exibindo a área de contato aparente A_a e a área real de contato A_r (DE SOUZA, 2010).

A estas duas leis uma terceira lei é, às vezes, adicionada, a qual é geralmente atribuída a Coulomb. Ela estabelece que a força de atrito independe da velocidade de deslizamento uma vez que o movimento é iniciado (BHUSHAN, 2002).

No entanto, estas leis nem sempre são válidas. A condição inalterável do atrito em relação à carga, área de contato e velocidade de deslizamento é observado apenas em situações nas quais o movimento relativo seja mantido por longos períodos (DE SOUZA, 2010). Assim, deve-se enfatizar que o coeficiente de atrito é estritamente constante para um dado par de materiais sob um dado conjunto de condições de trabalho (umidade, temperatura, pressão normal e velocidade de deslizamento). Muitos materiais apresentam dependência da carga aplicada (força normal), velocidade de deslizamento e área aparente sobre o coeficiente de atrito (BHUSHAN, 2002).

Além dos fatores acima apresentados podemos citar outros fatores que podem influenciar os resultados do coeficiente de atrito como: a adesão, procedente da formação de ligações atômicas e/ou moleculares entre as áreas de contato real, ocasionando uma resistência para separar os corpos na direção normal da superfície (BHUSHAN, 2002); a

deformação, que ocorre em dois estágios, primeiramente ocorre à deformação e o deslocamento de microasperidades e em seguida as asperidades do material de maior dureza criam sulcos na outra superfície via deformação plástica ou resulta em fratura ou fragmentação (BHUSHAN, 2002; RABINOWICZ, 1995); fragmentos, pequenas partículas arrancadas das superfícies atuam como um terceiro corpo durante o atrito podendo agir como indentadores, deformando plasticamente as superfícies em contato (LARSEN-BASSE, 1992); a temperatura, que durante o movimento relativo aumenta levando a uma redução local da dureza favorecendo a deformação plástica (RABINOWICZ, 1995); camada óxidos superficiais, que podem diminuir a adesão entre as áreas de contato ou ainda, caso tenha dureza menor que o metal, pode agir como lubrificante diminuindo o atrito e consequentemente o desgaste (LARSEN-BASSE, 1992; RABINOWICZ, 1995).

Devido à ação destes fatores, ocorre uma mudança cronológica do coeficiente de atrito com o tempo/distância de deslizamento. Após algum tempo de deslizamento, no então chamado estágio de acomodação (*running-in*), o coeficiente de atrito, em geral, estabiliza-se no que é chamado estado estacionário de deslizamento (CZICHOS, 1992). Após o desgaste da interface de melhor comportamento friccional, a interface falha e o coeficiente de atrito pode se tornar muito alto. Por exemplo, durante o *running-in* asperidades podem ser suavizadas, filmes superficiais podem ser desgastados, ou podem ocorrer mudanças estruturais. Todas estas situações resultam em mudanças no coeficiente de atrito alterando a forma da curva de coeficiente de atrito como função da distância ou tempo de deslizamento (BHUSHAN, 2002).

O coeficiente de atrito pode aumentar em diferentes situações (Figura 4.2), tais como (BHUSHAN, 2002):

1. O coeficiente de atrito pode permanecer em seu valor inicial por algum tempo e lentamente aumentar até um valor no estado estacionário;
2. Após iniciar e permanecer com um valor inicial por algum tempo, ele pode aumentar até um valor máximo e então diminuir até um valor intermediário entre o valor inicial e o máximo;
3. Ele pode aumentar até um valor máximo, manter-se neste valor por algum tempo, cair a um valor menor e aumentar novamente;
4. Ele pode aumentar até um valor máximo e mudar de uma maneira não repetitiva.

Em todos os casos, o coeficiente de atrito só poderá atingir um valor máximo depois de algum tempo de deslizamento (BHUSHAN, 2002).

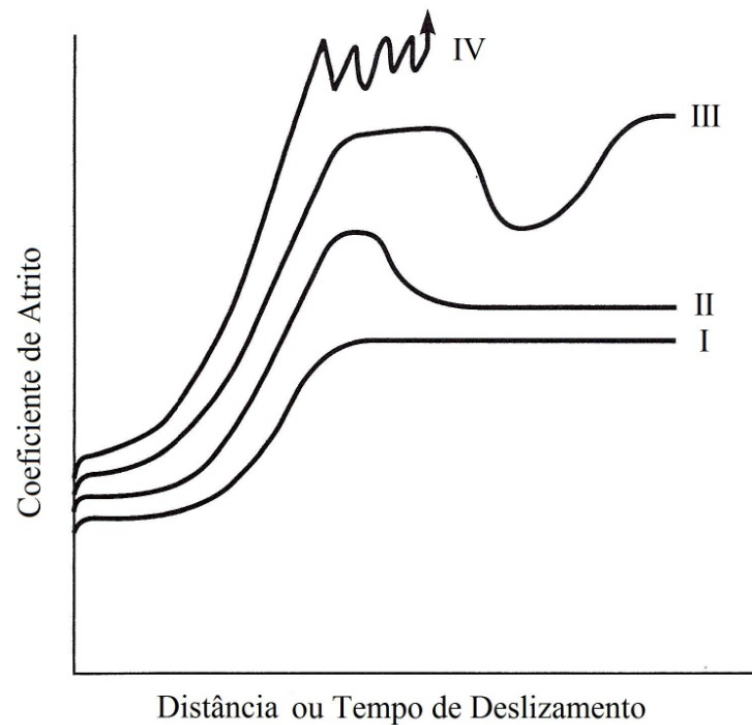


Figura 4.2: Coeficiente de Atrito como função da distancia ou tempo de deslizamento para quatro casos hipotéticos, adaptado de (BHUSHAN, 2002).

4.2 Desgaste

O desgaste é em geral definido como um dano à superfície de um sólido que geralmente envolve uma progressiva perda de material, devida ao movimento relativo entre superfícies ou ao contato com substâncias que causam reações químicas (BHUSHAN, 2002; RABINOWICZ, 1995). Na maioria das aplicações, o desgaste pode provocar alterações nas geometrias/dimensões de componentes que podem causar vibrações e/ou movimentos irregulares que comprometem o desempenho dos equipamentos. Porém, em alguns casos utiliza-se o estudo do desgaste para avaliar o progresso de um evento de desgaste que ocorre em certa condição de operação (RABINOWICZ, 1995). Vale lembrar que, como o atrito, o desgaste não é uma propriedade de um material e sim a resposta de um determinado par de materiais (BHUSHAN, 2002).

Os principais tipos de desgaste são: adesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo, por fadiga e por cavitação (BHUSHAN, 2002). Iremos nos limitar apenas as formas de desgaste por contato, *i.e.*, o abrasivo e o adesivo, devido ao interesse deste trabalho.

4.2.1 Desgaste adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando dois corpos sólidos nominalmente planos, postos em contato, estão deslizando lubrificados ou não. A adesão ocorre nas asperidades em contato na interface, e estes contatos são cisalhados pelo deslizamento, o qual pode resultar no desprendimento de fragmentos de uma superfície as quais são aderidas na outra superfície. Como o deslizamento continua, os fragmentos transferidos podem ser novamente arrancados e aderidos na sua superfície original ou então formar partículas de desgaste soltas (BHUSHAN, 2002). Os fragmentos de materiais saem de uma superfície e são aderidos pela outra. A adesão é um fenômeno que resulta de forças atrativas existentes entre os átomos das superfícies entre dois materiais em contato (RABINOWICZ, 1995). O processo adesivo é favorecido pela deformação plástica e pelo grau de limpeza, ou seja, o processo pelo qual as asperidades sobre as superfícies em contato formam junções adesivas. O cisalhamento destas junções pode ocorrer dentro de um ou outro material em contato ou em ambos se as ligações na interface forem muito resistentes (BHUSHAN, 2002; RABINOWICZ, 1995).

Muitos mecanismos têm sido propostos para o desprendimento de um fragmento de um material. Em uma das primeiras teorias para o desgaste por deslizamento, Archard, em 1953, propôs que o cisalhamento pode ocorrer na interface original ou em uma região fraca em um dos dois corpos. Em muitos casos, a resistência da adesão na interface é esperada ser pequena quando comparada a resistência ao rompimento de material na vizinhança da região de adesão, então, o rompimento durante o deslizamento ocorre na interface em muitos dos contatos e não há desgaste naquele ciclo de deslizamento. Em uma pequena fração dos contatos, o rompimento pode ocorrer em um dos dois corpos e um pequeno fragmento pode aderir na outra superfície (BHUSHAN, 2002).

O desgaste adesivo não depende somente de propriedades de volume dos materiais em contato, como a dureza, mas também das condições ambientais onde ocorre o contato (temperatura, umidade, atmosfera, etc.), estrutura cristalina (metais com estrutura hexagonal

tem uma quantidade menor de planos de deslizamento do que metais com estrutura cúbica) e orientação cristalina (planos com maior densidade atômica tendem a menos desgaste adesivo) (SCZANCOSKI, 2005; DE SOUZA, 2010).

4.2.2 Desgaste abrasivo

Desgaste abrasivo ocorre quando rugosidades de uma superfície dura, ou uma superfície mole contendo partículas duras, deslizam sobre uma superfície de menor dureza e gerando trilhas (sulcos) nesta superfície. O material destas trilhas é deslocado na forma de partículas de desgaste, e em geral, são perdidas (RABINOWICZ, 1995). No caso de materiais dúcteis com alta tenacidade a fratura, asperidades com alta dureza ou partículas duras resultam em escoamento plástico do material de menor dureza. No caso de materiais frágeis com baixa tenacidade a fratura, o desgaste ocorre por fratura frágil, ou seja, a região desgastada consiste de significativo trincamento (BHUSHAN, 2002).

Existem duas situações gerais para o desgaste abrasivo. Na primeira situação, uma superfície é mais dura do que a outra, e são as asperidades que geram desgaste (desgaste abrasivo em sistema de dois corpos). Na outra situação, a superfície mais dura é um terceiro corpo, geralmente uma pequena partícula abrasiva presa entre as outras duas superfícies e suficientemente dura para danificar uma ou as duas superfícies (desgaste abrasivo em sistema de três corpos) (BHUSHAN, 2002).

Vários fatores estão relacionados com o comportamento do desgaste abrasivo como a dureza, a velocidade de deslizamento e a carga aplicada. Se um material é muito mais duro que o outro, apenas o material de menor dureza apresentará desgaste significativo, caso a dureza de um material seja da mesma ordem do outro, ambos sofrem desgaste. Um aumento na velocidade pode provocar um aumento na temperatura do local de contato, com o aumento da temperatura, a dureza é reduzida, acarretando em uma diminuição no desgaste. Cargas muito elevadas podem causar fraturas nas partículas de desgaste, geram mais partículas e aumentando o desgaste (RABINOWICZ, 1995; TYLCZAK e OREGON, 1992).

Capítulo 5: Procedimento Experimental

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e metodologias utilizadas na preparação e tratamento de amostras de aço Duplex LDX 2101, bem como as técnicas experimentais utilizadas na caracterização estrutural e determinação das propriedades mecânicas e tribológicas.

5.1 Preparação das amostras

Amostras do aço inoxidável Duplex LDX 2101 (*Lean duplex 2101*, o termo *Lean* indica baixa quantidade de um dado elemento de liga, neste caso o níquel) fornecido pela “Aker Solutions do Brasil Ltda”, cuja composição química comercial é apresentada na Tabela 5.1, foram cortadas com dimensões laterais aproximadas de 15 mm x 15 mm com espessuras entre 6 e 11 mm. Todas as amostras foram polidas mecanicamente, inicialmente, usando lixas de carborundum (SiC) com as seguintes granulações 120, 180, 360, 600, 800 e 1200. Na sequência, foram utilizados panos de feltro com pasta diamantada. As granulações utilizadas nos panos de feltro foram de 9, 6, 3 e 1 μm (tamanho médio das partículas de diamante contido em cada pasta), e finalizando o polimento utilizou-se uma solução de sílica (OP-S, Struers; o tamanho médio das partículas de sílica eram iguais ou inferiores a 1 μm) diluída em H_2O_2 na concentração de 85 % (85 % de sílica em solução e 15 % de H_2O_2 , % em volume). Após o polimento, as amostras foram limpas em banhos de ultrassom com acetona por cerca de 20 minutos. Este processo foi repetido duas vezes para minimizar os resíduos do processo de polimento. Deste modo foram obtidas amostras planas, limpas e espelhadas.

Tabela 5.1: Composição química comercial do aço LDX 2101 (% em peso).

Aço	Cr	Mn	Ni	Mo	N	C	Fe
LDX 2101	21,5 %	5 %	1,5 %	0,3 %	0,22 %	0,03 %	Balanço

5.2 Implantação iônica

As amostras foram implantadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF/UFGRS). A implantação de nitrogênio foi realizada utilizando energias de 60, 160 e 420 keV com o objetivo de obter uma distribuição na forma de platô até uma profundidade de aproximadamente 400 nm a partir da superfície. As fluências utilizadas na implantação foram de $1,3 \times 10^{16}$, $3,5 \times 10^{16}$ e $1,0 \times 10^{17}$ N_2^+/cm^2 de modo a se obter uma concentração atômica de 27%. Os alcances projetados dos íons (R_p) e seu desvio padrão longitudinal (ΔR_p) foram calculados para cada energia de implantação e sua respectiva fluência usando uma simulação realizada pelo software SRIM & TRIM 2010 (ZIEGLER) e são apresentados na Tabela 5.2. As temperaturas de tratamento foram a ambiente (aqui designada por RT, do inglês “*room temperature*”) e 350 °C. Para a implantação em 350 °C foi utilizado um porta-amostra com um sistema de aquecimento montado atrás do mesmo e separado por uma distância de aproximadamente 1 mm da amostra a ser implantada. A densidade de corrente foi $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e o vácuo durante a implantação foi mantido em aproximadamente 3×10^{-4} Pa. A temperatura foi monitorada por um termopar acoplado ao porta-amostra.

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados na implantação iônica de N.

Energia (keV)	Fluência (N_2^+/cm^2)	R_p (nm)	ΔR_p (nm)
60	$1,3 \times 10^{16}$	74	40
160	$3,5 \times 10^{16}$	188	73
420	$1,0 \times 10^{17}$	404	106

5.3 Implantação iônica por imersão em plasma

Os tratamentos por 3IP foram realizados no Laboratório de Plasmas em São José dos Campos, SP, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

As amostras foram tratadas por 3 horas em pressão 6×10^{-2} Pa, com uma tensão de implantação de -10 a -16 kV. A frequência dos pulsos de alta tensão foi de 300 Hz com

duração de 50 μ s. Foram tratados dois grupos de amostra, um grupo com temperatura de 300 °C e outro com 350 °C. A temperatura foi monitorada por um pirômetro ótico.

5.4 Descarga luminosa

Os tratamentos por descarga luminosa foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (GPMS/Defis/UEPG).

Devido à presença da camada natural de óxidos na superfície, que dificulta o processo de nitretação, foi realizado um decapeamento (*pré-sputtering*) da superfície. O objetivo deste decapeamento foi o de remover a camada superficial de óxidos para melhorar a eficiência do tratamento por DL. O pré-Sputtering foi realizado em atmosfera de H₂ durante 1 hora, com temperatura de (150 $\pm$ 10) °C. Foi aplicada uma tensão variando entre 450 e 500 V. A pressão interna da câmara variou entre 200 e 300 Pa. A fim de analisar o efeito do *sputtering* sobre a microestrutura, uma amostra de aço inoxidável Duplex LDX2101 foi tratada apenas com o *pré-sputtering* (amostra denominada como “DLSputter”).

O tratamento por DL foi realizado com atmosferas de diferentes estequiometrias, combinando diferentes frações de gases N₂/H₂ (20%/80%, 60%/40% e 80%/20%) para a nitretação e usando a estequiometria de 98%/02% de N₂/CH₄ para a nitrocementação. Amostras foram tratadas em diferentes temperaturas: 300, 350 e 380 °C (com flutuações máximas de $\pm$ 10 °C). Com a pressão variando entre 250 e 400 Pa. A tensão foi ajustada de acordo com a atmosfera e pressão de forma a se obter a temperatura desejada.

A tensão e a corrente foram monitoradas por um voltímetro e um amperímetro, respectivamente, ambos embutidos na fonte de tensão. Já a temperatura foi medida com o auxílio de um termopar conectado no centro do porta-amostra.

Devido a uma não uniformidade na camada modificada ocasionada pelo efeito de borda (item 2.3), optou-se pela realização de medidas nas bordas das amostras tratadas por DL onde a camada modificada apresentava-se mais espessa e não na região central da amostra onde a nitretação foi menos eficiente.

A escolha da estequiometria da atmosfera de nitrocementação (98%/02% de N_2/CH_4) deu-se por esta apresentar a melhor relação entre dureza superficial e espessura da camada modificada (item 2.3) (CHEN e CHANG, 2003).

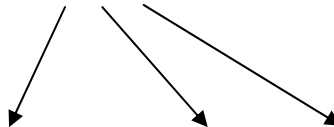
5.5 Resumo dos parâmetros de tratamento e nomenclatura

As amostras foram nomeadas da seguinte forma:

(técnica)(íon, atmosfera ou estequiometria da atmosfera)(temperatura)

Por exemplo:

IIN2350°C



(Implantação Íonica)(Nitrogênio)(350 °C)A seguir é apresentado um quadro resumindo os parâmetros de tratamento:

Tabela 5.3: Resumo dos parâmetros de tratamento

Implantação Iônica				
Amostra	Íon	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (μA/cm²)	
IIN2RT	N ⁺	RT	3	
IIN2350	N ⁺	350	3	
Implantação Iônica por Imersão em Plasma				
Amostra	Atmosfera	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Tensão (kV)
3IPN2300	N ₂	300	6x10 ⁻²	-10 a -16
3IPN2350	N ₂	350	6x10 ⁻²	-10 a -16
Descarga Luminosa				
Amostra	Atmosfera	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Tensão (V)
DLSputter	H ₂ :100	150	250	480
DL2080300°C	N ₂ /H ₂ :20/80	300	350	650
DL2080350°C	N ₂ /H ₂ :20/80	350	450	700
DL2080380°C	N ₂ /H ₂ :20/80	380	450	750

DL6040300°C	N ₂ /H ₂ :60/40	300	350	450
DL6040350°C	N ₂ /H ₂ :60/40	350	300	550
DL6040380°C	N ₂ /H ₂ :60/40	380	350	500
DL8020300°C	N ₂ /H ₂ :80/20	300	350	400
DL8020350°C	N ₂ /H ₂ :80/20	350	450	700
DL8020380°C	N ₂ /H ₂ :80/20	380	350	450
DL9802300°C	N ₂ /CH ₄ :98/02	300	400	450
DL9802350°C	N ₂ /CH ₄ :98/02	350	400	500
DL9802380°C	N ₂ /CH ₄ :98/02	380	350	450

A fim de se obter um estudo comparativo entre as amostras tratadas e não tratadas, uma amostra polida e limpa e sem tratamento, foi mantida como amostra de referência. Com objetivo de se obter resultados mais confiáveis foram tratadas, no mínimo, duas amostras para cada condição de tratamento.

5.6 Difração de raios-X

As coletas de dados de difração de raios-X foram realizadas em Curitiba no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (LORXI/DEFIS/UFPR) e em Ponta Grossa no Laboratório de Raios-X alocado no Departamento de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Dema/UEPG).

Os padrões de raios-X foram obtidos com radiação de CuK_α ($\lambda=0,15406$ nm) utilizando a geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ), coletado entre 30 e 90° em modo “Step Scan”, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 5 s por passo. As difrações de raios-X foram realizadas na região entre a borda e o centro da amostra.

Os picos de difração foram identificados utilizando a base de dados do ICSD e também com dados da literatura (ASSMANN, 2006; DONG, 2010; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007; LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999; BLAWERT, MORDIKE, *et al.*, 1999; BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996; LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008).

5.7 Indentação instrumentada e dureza Vickers

Os testes de indentação instrumentada foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR), utilizando um NanoIndenter XP, fabricado pela MTS Systems.

A dureza e o módulo de elasticidade foram determinadas pelo método de Oliver & Pharr (OLIVER e PHARR, 1992; FISCHER-CRIPPS, 2004). A carga máxima utilizada durante os ensaios foi de 400 mN, com 10 ciclos de carregamento/descarregamento. A ponta utilizada foi do tipo Berkovich (piramidal de base triangular). As indentações foram distribuídas em uma matriz 4x4 (Figura 5.1) e separadas por uma distância de 50 μm entre cada indentação de modo a evitar que o campo de tensão induzido por uma indentação influenciasse outra indentação ocasionando em uma medida incorreta das propriedades da camada modificada.

A calibração das pontas foi realizada através da aproximação de Oliver e Pharr para a função de área de contato projetada dada pela expressão 3.8. Foram realizadas em média 5 indentações com 10 ciclos de carregamento-d Descarregamento. Com a utilização do programa TestWorks[®] 4 da MTS Systems Corporation, os coeficientes da equação 3.8 foram ajustados, de modo a se obter os valores de E e H em diferentes profundidades para a sílica amorfa conhecidos da literatura (OLIVER e PHARR, 1992), os quais são: $E=72$ GPa e $H=9$ GPa.

A rugosidade gerada por técnicas de modificação de superfície tem grande influência sobre as propriedades obtidas pela indentação instrumentada, visto que esta técnica baseia-se em medidas de área de contato projetada. Logo, a fim de minimizar o efeito da rugosidade sobre a indentação instrumentada, optou-se por utilizar valores de E e H apenas em profundidades superiores a 50 nm.

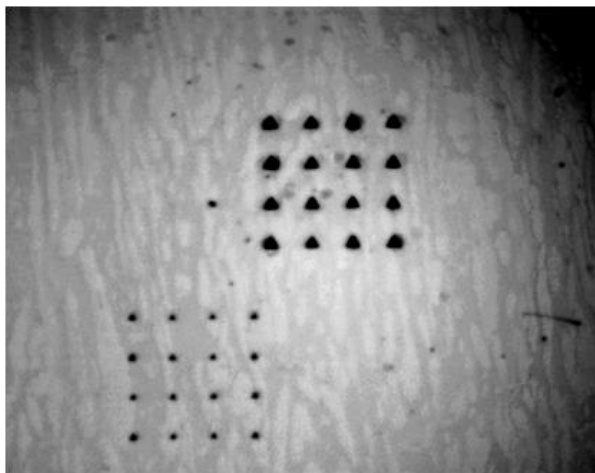


Figura 5.1: Matrizes típica de indentação instrumentada em aço Duplex, matriz superior realizada com carga máxima de 400 mN e matriz inferior com 150mN.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados no Laboratório de Microscopia Ótica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Dema/UEPG). O equipamento utilizado foi um microdurômetro fabricado pela Shimadzu Corporation, modelo HMV-2T. As cargas utilizadas foram de 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mN. Tempo de carregamento utilizado foi de 15 s e tempo de carga máxima aplicada de 10 s. após a indentação as diagonais da impressão foram medidas através do microscópio ótico acoplado ao microdurometro. Para cada carga aplicada, em cada amostra, foram realizadas entre 7 e 10 medidas de modo a se obter uma melhor estatística sobre o ensaio.

5.8 Coeficiente de atrito

Os testes de atrito foram realizados no Laboratório de Tribologia e Revestimentos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (TriboloR/DEMEC/UFPR), utilizando um tribômetro do tipo esfera sobre disco com movimento linear recíproco da CSM Instruments.

Nos ensaios foram utilizados esferas de WC(Co) com diâmetro de 6 mm como contra corpo. A carga utilizada nos ensaios foi de 5 N. A velocidade deslizamento foi de 1 cm/s com comprimento total de trilha igual a 1 mm. O teste consiste em $2,25 \times 10^3$ ciclos resultando em

uma distância total de deslizamento de 9 m. O teste foi realizado sem lubrificação, em temperatura ambiente ($\approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com umidade relativa do ar em aproximadamente 50%.

Dos ensaios tribológicos são obtidas curvas do coeficiente de atrito *versus* distâncias de deslizamento, das quais são observados os estágios friccionais descritos no item 4.1 (em especial, o *running-in* e o estado estacionário).

5.9 Perfilometria

Para obtenção dos perfis transversais das trilhas geradas pelos ensaios de tribológicos foi utilizado, novamente, o NanoIndenter XP. Configurado de modo que a ponta (Berkovich) percorra a superfície da amostra, no caso a trilha de desgaste, e gere um perfil de profundidade (Figura 5.2).

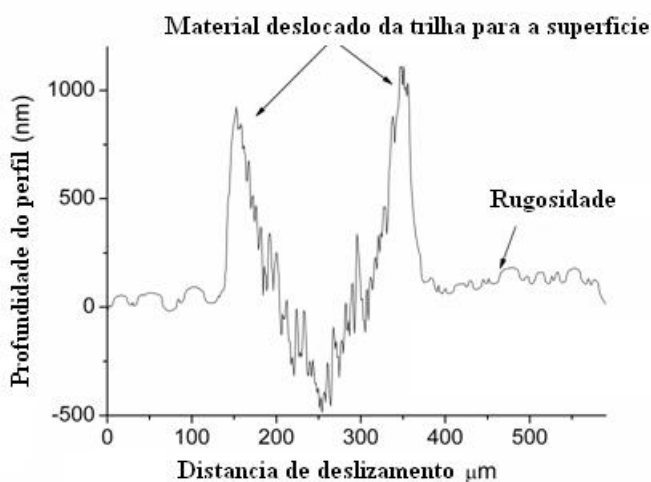


Figura 5.2: Perfil típico de trilha de ensaio tribológico evidenciando a rugosidade da superfície e o material deslocado da trilha para a borda na superfície.

Neste trabalho foi utilizado o vértice da ponta Berkovich para percorrer uma determinada região da trilha de desgaste, com carga constante de $30\text{ }\mu\text{N}$. Foram realizados três perfis, um no centro da trilha, outro aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ acima da região central e o último aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ abaixo da região central de modo a se obter uma melhor informação sobre os perfis. Destes três perfis foi utilizado o que melhor representa o comportamento da amostra, isto é, o comportamento que mais é observado para tal amostra.

5.10 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Microscopia alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Dema/UEPG).

No MEV, um feixe de elétrons com energia de até 30 keV incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com átomos do alvo. Elétrons secundários com energias de alguns keV são gerados como resultados 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 em fase com o feixe de varredura, para formar a imagem da topografia da superfície (SCZANCOSKI, 2005). Outra opção de imagem do MEV, é a imagem por elétrons retroespalhados. Neste modo de operação a imagem é obtida por “contraste” onde o mecanismo mais importante é a dependência da reflexão com o número atômico médio da área onde incide o feixe e com a orientação relativa do feixe incidente em relação aos planos cristalinos (ZAIKA, 2007; SCZANCOSKI, 2005).

5.11 Ataque químico

A fim de observar a microestrutura e a espessura da camada modificada foram realizados ataques químicos em seções transversais das amostras nitretadas (Figura 5.3).

As amostras foram cortadas em secção transversal, polidas e atacadas quimicamente com uma solução de 10 g de ferricianeto de potássio e 10 g de hidróxido de potássio, diluídos em 100 ml de água bidestilada (Reagente Murakami) por 10 minutos a 90 °C (RADZIKOWSKA, 2004; ASM HANDBOOK, 2004).

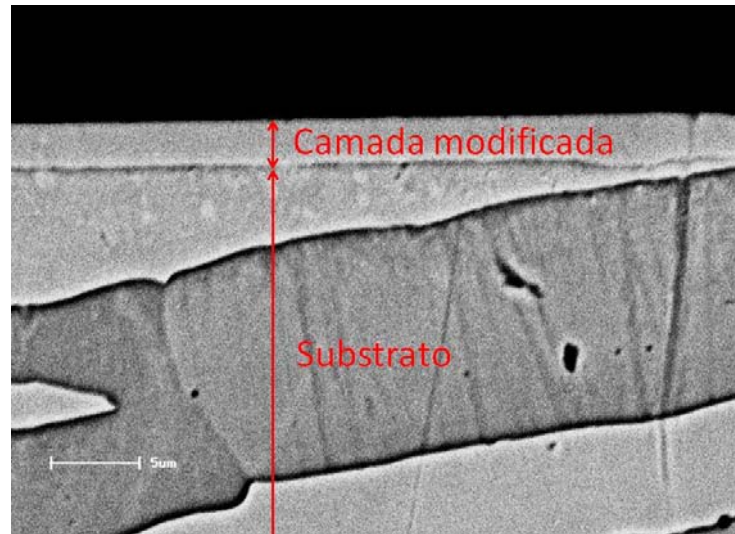


Figura 5.3: Ataque químico realizado em aço duplex (nitretado por DL a 350 °C em atmosfera de $N_2:H_2$ – 60%:40%) mostrando a camada modificada e o substrato (austenita: fase mais clara e ferrita: fase mais escura)

Capítulo 6: Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos na caracterização das superfícies modificadas de amostras de aço inoxidável Duplex LDX2101 submetidas a tratamentos por II, 3IP e DL. A caracterização microestrutural, bem como as propriedades mecânicas e tribológicas, foram obtidas e analisadas pelas técnicas de difração de raios-X, por indentação instrumentada e dureza Vickers, e tribômetro linear recíproco.

6.1 Difração de raios-X

A Figura 6.1 apresenta os padrões de difração para a amostra referência e para a amostra tratada por DL apenas com *sputtering* em atmosfera de H_2 a temperatura de 150 °C. A amostra referência (Figura 6.1-(a)) apresenta picos característicos de suas fases constituintes, a austenita com os planos $\gamma(111)$, $\gamma(200)$ e $\gamma(220)$ para $2\theta = 43,43^\circ$, $50,47^\circ$ e $74,30^\circ$ respectivamente, e a ferrita com os planos $\alpha(110)$, $\alpha(200)$ e $\alpha(211)$ respectivamente em $44,52^\circ$, $64,67^\circ$ e $81,98^\circ$. Não foi possível observar picos referentes martensita (α') induzida por trabalho mecânico, comum em aços com estrutura austenítica polidos mecanicamente, devido aos picos referentes à α' ($44,61^\circ$, $64,98^\circ$ e $82,30^\circ$) estarem quase sobrepostos aos picos referentes à α . Outra razão pela qual a fase α' não é observada está relacionada com a sua formação muito próxima à superfície e assim, com a geometria empregada na difração de raios-X. A geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ), utilizada neste trabalho, realiza uma varredura angular em torno da superfície da amostra, permitindo que o feixe de raios-X penetre na amostra em profundidades de alguns micrometros. Já a difração de raios-X em ângulo rasante, geometria pela qual a fase α' é mais comumente observada, mantém fixo o ângulo do feixe incidente, restringindo a profundidade de penetração às primeiras camadas atômicas da superfície. Assim, a observação da fase α' não é possível devido a esta fase forma-se próximo à superfície em pequena quantidade e a geometria Bragg-Brentano prover informações não só da superfície, mas também de camadas mais profundas, e também ao fato dos picos de α' estarem muito próximos aos picos de α .

A amostra referência apresenta também, mais evidente em altos ângulos de 2θ , pequenos picos adjacentes aos picos principais. Estes são atribuídos a difração pela radiação $K_{\alpha 2}$ do Cu. A amostra tratada apenas com *sputtering* de hidrogênio (DL Sputter, Figura 6.1-(b)) apresenta os mesmos picos referentes as estruturas austenítica e ferrítica observados na amostra referência. Assim, como a amostra referência, a amostra DL Sputter apresenta picos bem definidos (estreitos e intensos) referentes as fases α e γ e os pico adjacentes referentes a radiação $K_{\alpha 2}$ do Cu. Tal fato, indica que a estrutura da amostra DL Sputter não é alterada pelo processo de *sputtering*. Não foi observada a formação de nenhum tipo de hidretos. A única diferença entre as amostras referência e DL Sputter está nas intensidades relativas de alguns picos, principalmente $\gamma(111)$ e $\alpha(110)$. Esta diferença no aumento da contribuição de $\gamma(111)$ pode estar relacionada com o posicionamento da amostra. Isto é: na fig 5.1 os grãos austeníticos estão orientados verticalmente em relação ao feixe de raios-X, e esta orientação pode não ter sido observada na obtenção do padrão de raios-X após o *sputtering*.

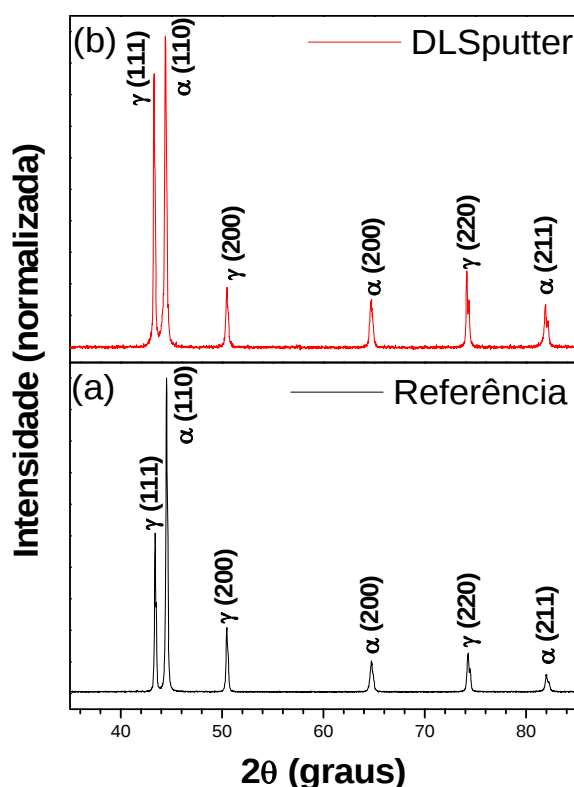


Figura 6.1: Padrões de difração de raios-X para as amostras (a) Referência e (b) Referência com *sputtering* (DL Sputter).

A Figura 6.2 mostra os padrões de difração de raios-X para a amostra referência, para as amostras tratadas por II (IIN2RT e IIN2350°C) e por 3IP (3IPN2300°C e 3IPN2350°C). Tanto as amostra nitretadas por II quanto 3IP apresentam os picos característicos da amostra referência (sem tratamento) bem definidos e também picos referentes à austenita expandida ($\gamma_N(111)$, $\gamma_N(200)$ e $\gamma_N(220)$). As amostras implantadas ionicamente tanto em temperatura ambiente (IIN2RT) quanto em 350 °C (IIN2350°C) apresentam padrões de difração muito semelhantes, com uma sutil diferença na forma dos picos de γ_N , sendo estes ligeiramente mais largos em IIN2350°C. Estes resultados estão em acordo com a literatura (CHANG, SON, *et al.*, 1999; LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996), contudo Foerster e colaboradores (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007), utilizando difração de raios-X em ângulo rasante, observaram a presença das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N em aço austenítico implantado com nitrogênio em temperatura ambiente. Assim, é possível que a formação das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N tenha ocorrido, porém, em pequenas quantidades e em regiões muito próximas a superfície, de forma que a geometria da difração de raios-X utilizada não possibilite a observação destas fases. Contudo, esta suposição necessita de estudos posteriores.

A amostra nitretada por 3IP a 300 °C (Figura 6.2-(d)) apresenta um suave “ombro” no lado esquerdo do pico $\gamma(111)$. Neste ombro, é indexado o pico $\gamma_N(111)$. A amostra 3IPN2350°C apresenta picos largos, nos quais são identificadas as fases γ_N (planos (111) e (200)), γ' -Fe₄N (planos (111) e (200)) e ϵ -Fe_{2+x}N (planos (002) e (012)). Em seu trabalho Foerster *et al.* (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007) observam as fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N apenas em amostras de aço austenítico tratadas por 3IP a 400 °C. Tal fato é um indicativo de que o tratamento por 3IP não foi realizado corretamente, em especial na amostra 3IPN2350°C, que apresenta um padrão de difração de raios-x típico para tratamentos realizados em temperaturas próximas a 400 °C (SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1994; SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1993). Visto que, a formação de nitretos de cromo, em geral, inicia-se em temperaturas acima de 430 °C, e tais nitretos não são observados nos padrões de difração de raios-X (Figura 6.2-e), pode-se inferir que a temperatura de tratamento não ultrapassou 430 °C. O problema no controle da temperatura parece ocorrer também na amostra tratada por 3IP em 300 °C. Quando comparado com a literatura (SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1993; SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1994), a amostra 3IPN2300°C, apresenta um padrão de difração de raios-X intermediário aos obtidos para tratamentos por 3IP realizados em temperaturas de 250 e 300 °C em condições similares as deste trabalho.

Todavia, as temperaturas dos tratamentos realizados por 3IP serão consideradas como temperaturas médias de tratamento, admitindo-se assim, flutuações significativas.

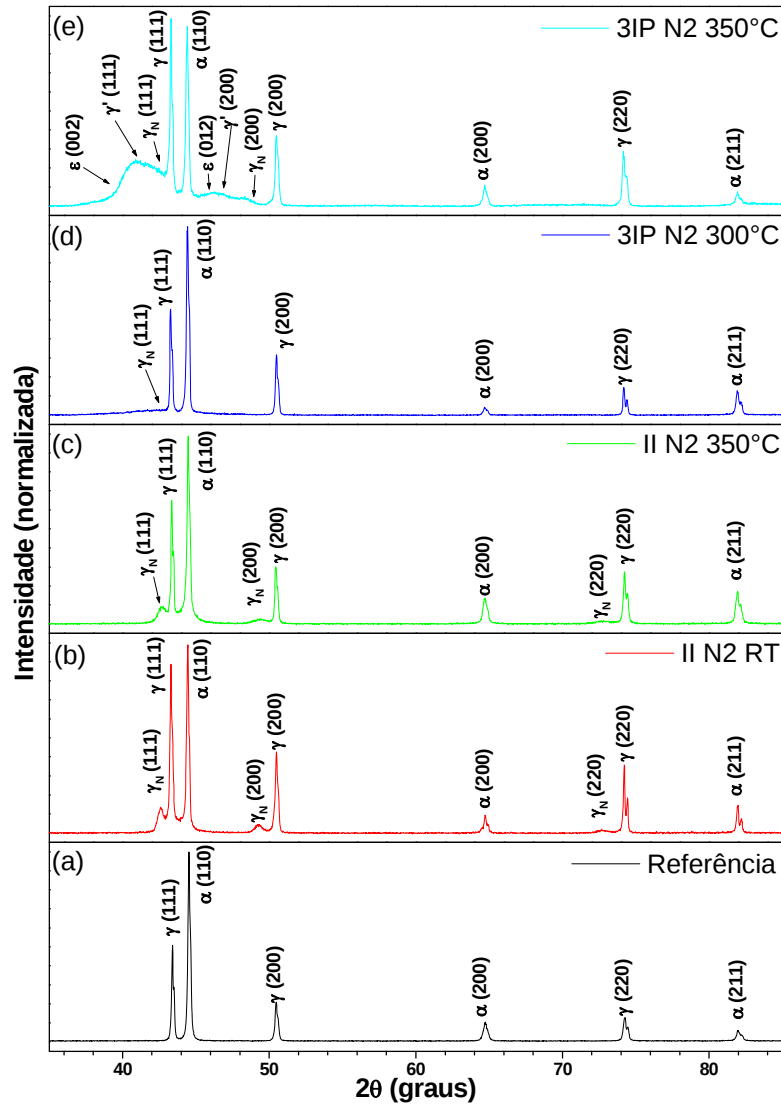


Figura 6.2: Padrões de difração para as amostras: (a) Referência; (b) II N2 RT; (c) II N2 350°C; (d) 3IP N2 300°C e (e) 3IP N2 350°C.

A Figura 6.3 apresenta os padrões de difração para a amostra referência e para amostras nitretadas por DL a 300 °C durante 3 horas em atmosfera de N_2/H_2 com diferentes frações (20%/80%, 60%/40% e 80%/20%). Todas as amostras deste grupo apresentam os picos referentes às fases γ e α . O padrão de amostra DL8020300°C apresenta resultados

semelhantes a da amostra IIN2350°C com um leve deslocamento do pico γ_N referente ao plano (200). Este deslocamento está associado a tensões residuais induzidas pelo processo de nitretação. A amostra DL6040300°C, no entanto, mostra a formação da fase γ' -Fe₄N (planos (111) e (200)) em picos largos de baixa intensidade, indicando a presença desta fase em pequenos precipitados. A amostra DL2080300°C, diferentemente das demais amostras deste grupo, apresenta uma redução na intensidade dos picos γ (111) e α (110), contudo, γ_N é mais pronunciada sendo agora observado um terceiro pico γ_N (220). Esta redução na intensidade esta relacionada à formação em maior quantidade de γ_N e γ' , visto que os picos referentes a estas estruturas são mais pronunciados. Observa-se também, que esta redução na intensidade ocorre apenas nos picos γ (111) e α (110). De acordo com Blawert e colaboradores (BLAWERT, MORDIKE, *et al.*, 1999), isto pode ser atribuído ao efeito de texturização causado pela laminação da placa, que gera um paralelismo destes planos com a superfície e assim uma mudança estrutural preferencial nestes planos com a nitretação por DL. Este efeito também é observado nas amostras tratadas por DL em 350 °C e 380 °C. Em uma visão geral da Figura 6.3, observa-se o fato de que o aumento na quantidade de H₂ na atmosfera nitretante aumenta a eficiência do processo de nitretação, no sentido de que uma maior quantidade de nitrogênio é introduzida na matriz, possibilitando a formação de diferentes estruturas (γ_N e γ').

Na Figura 6.4 são apresentados os padrões de difração de raios-X obtidos para amostra referência e para amostras nitretadas por DL a 350 °C durante 3 horas em atmosfera de N₂/H₂ com diferentes frações (20%/80%, 60%/40% e 80%/20%). A amostra DL8020350°C apresenta picos da matriz (picos γ e α), porém, γ_N mostra-se mais pronunciada, sendo também observado o pico γ_N (220). As fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N também são observadas na amostra DL8020350°C. A amostra DL6040350°C apresenta padrão de difração de raios-X semelhante a da amostra DL8020350°C, exceto por γ_N não ser tão pronunciado. A amostra DL2080350°C apresenta as fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N em picos largos e de baixa intensidade. Como na amostra DL8020350°C, a amostra DL2080350°C apresenta o pico γ_N (220). Pode-se observar da Figura 6.4, o efeito de texturização pronunciado em todas as amostras tratadas deste grupo. Observa-se também, uma maior eficiência na introdução de nitrogênio na superfície nitretada em função da quantidade de H₂ da atmosfera nitretante, como visto na Figura 6.3. Contudo, o aumento de temperatura, de 300 para 350 °C, possibilita, agora, a formação de precipitados do tipo ϵ -Fe_{2+x}N (com x entre 0 e 1) ocasionando uma transição na fase predominante formada pelo processo de nitretação. Isto ocorre pois, com o aumento da temperatura, aumenta a

difusão de nitrogênio, possibilitando a formação de uma camada mais espessa e a formação de mais precipitados

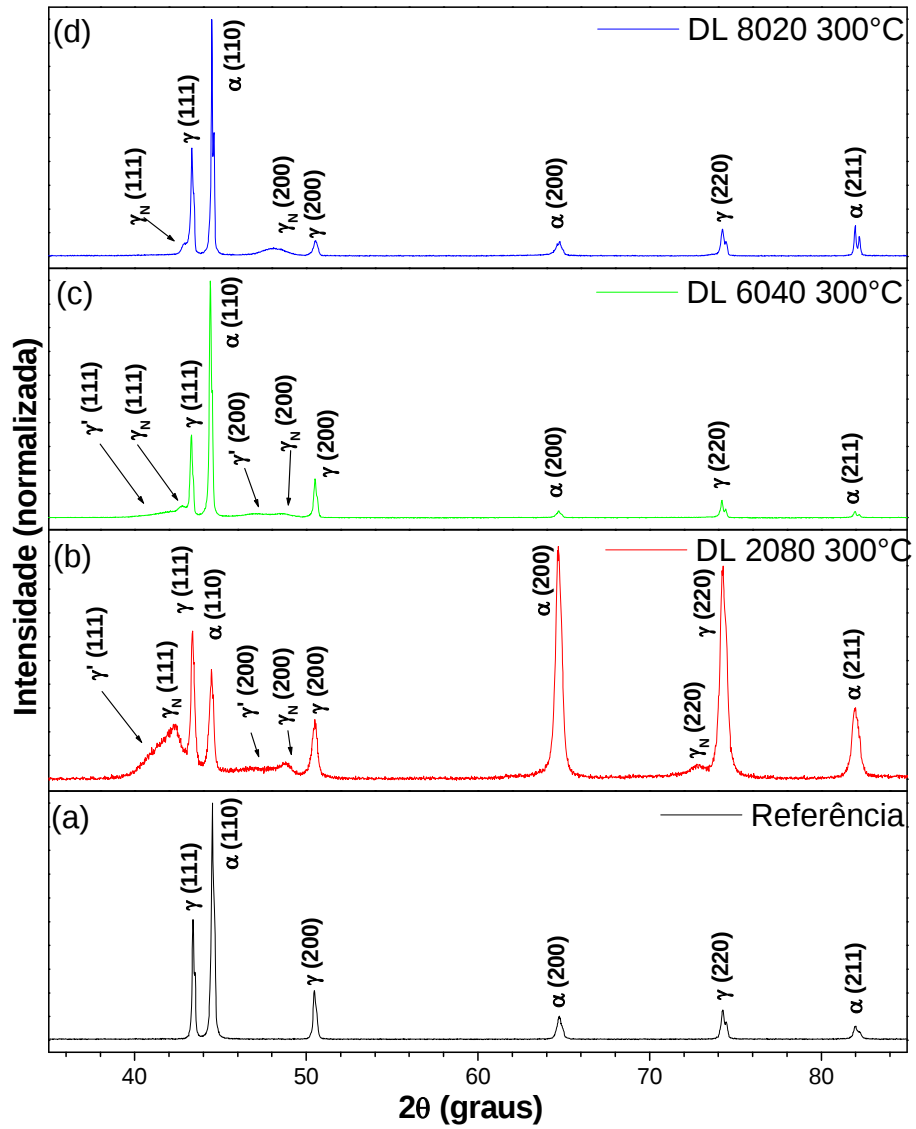


Figura 6.3: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 300 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 300°C, (c) DL 6040 300°C e (d) DL 8020 300°C.

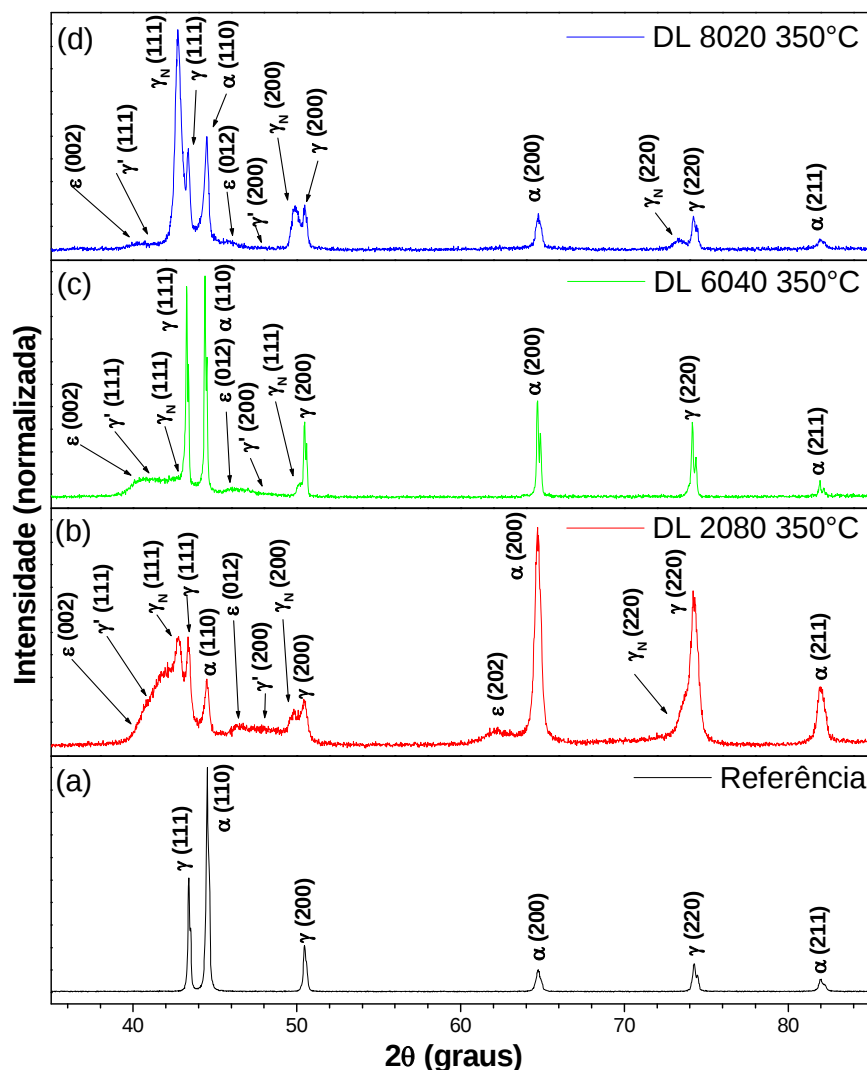


Figura 6.4: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 350 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 350°C, (c) DL 6040 350°C e (d) DL 8020 350°C.

A Figura 6.5 apresenta os padrões de difração de raios-X para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DL durante 3 horas a 380 °C em atmosfera de N_2/H_2 com diferentes frações (20%/80%, 60%/40% e 80%/20%). A amostra DL8020380°C apresenta os picos referentes à matriz (γ e α), e das fases γ_N , γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+X}N. Já a amostra DL6040380°C mostra os picos das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+X}N mais pronunciados que os picos de γ_N . Os picos referentes à austenita e à ferrita também são observados no padrão de difração de raios-X da amostra DL6040380°C. A amostra DL2080380°C mostra em seu padrão de difração de raios-X as fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+X}N como fases formadas predominantes, e não

mais a austenita expandida (γ_N) como observado na amostra DL2080350°C. Redução nos picos referentes à matriz ($\gamma(111)$ e $\alpha(110)$) devido ao efeito de texturização são observadas nas amostras deste grupo, em especial na amostra DL2080380°C. Novamente é observado que o processo de nitretação é mais eficaz, isto é, forma mais precipitados e uma camada modificada mais espessa quando é utilizado atmosferas com maiores quantidades de hidrogênio.

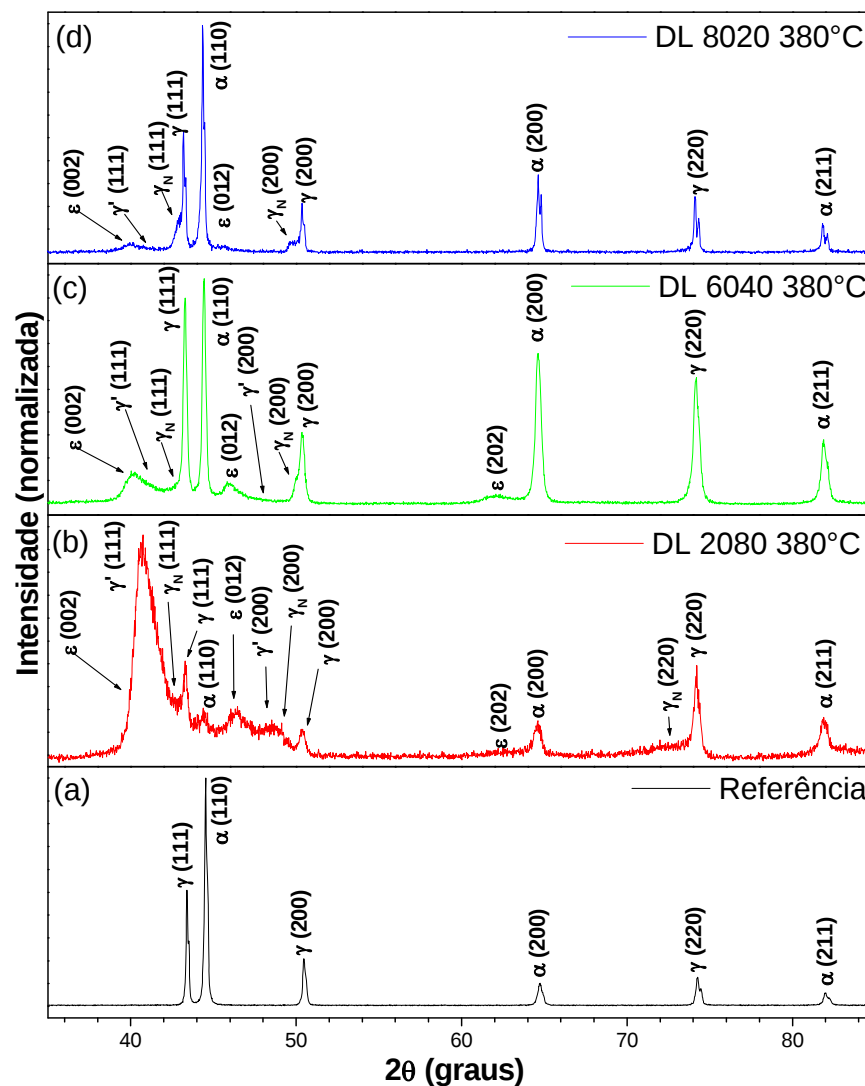


Figura 6.5: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitretadas por DL em 380 °C com diferentes atmosferas: (b) DL 2080 380°C, (c) DL 6040 380°C e (d) DL 8020 380°C.

A Figura 6.6 apresenta os resultados obtidos para os padrões de difração de raios-X para a amostra referência e para amostras nitrocementadas durante 3 horas com atmosferas de $N_2:CH_4$ na proporção de 98%:02% respectivamente, em diferentes temperaturas (300, 350 e 380 °C).

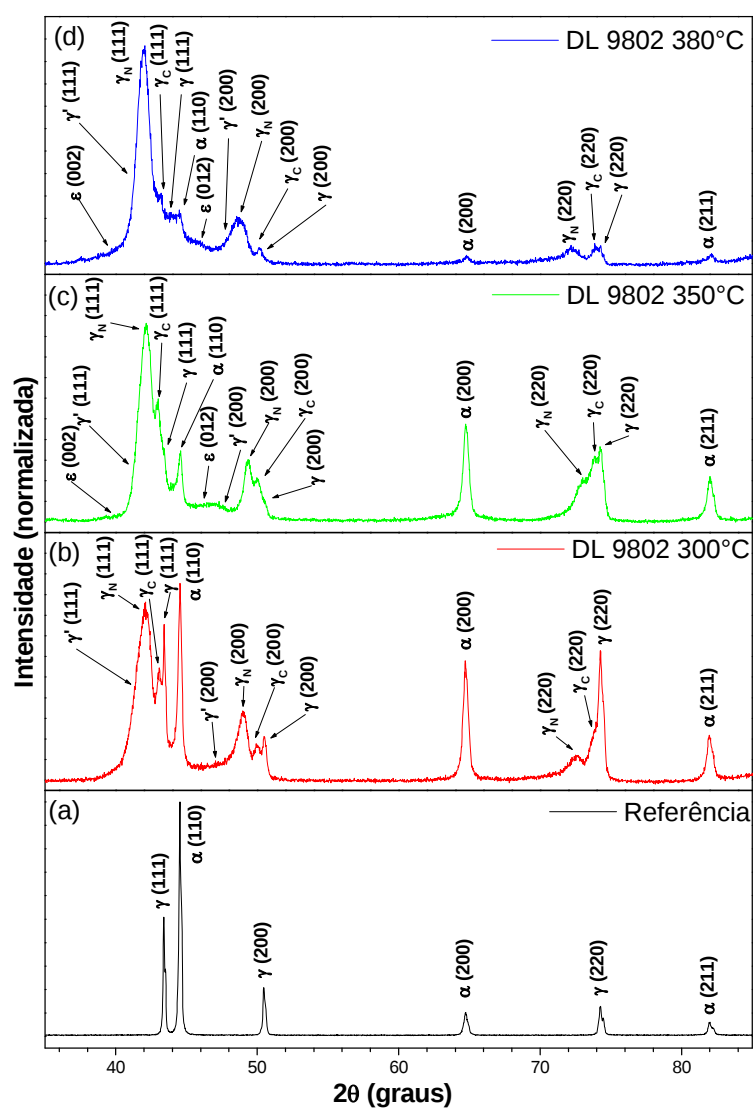


Figura 6.6: Padrões de difração de raios-X para a amostra Referência (a) e amostras nitrocementadas por DL em atmosfera de N_2/CH_4 com diferentes temperaturas: (b) DL 9802 300°C, (c) DL 9802 350°C e (d) DL 9802 380°C.

A amostra DL9802300°C (Figura 6.6) apresenta os picos referentes à matriz (γ e α) e os picos referentes à γ_N (austenita expandida por nitrogênio), γ' -Fe₄N e também à γ_C (austenita expandida por carbono). A amostra DL9802350°C além dos picos observados em DL9802300°C, apresenta picos referentes à fase ϵ -Fe_{2+X}N e uma redução nos picos referentes à matriz ($\gamma(111)$ e $\alpha(110)$). Tal fato, como já dito, é atribuído ao efeito de texturização proveniente da laminação da placa de onde foram obtidas as amostras. No entanto, a amostra DL9802380°C apresenta uma redução em todos os picos referentes à matriz indicando que a temperatura proporciona um tratamento eficiente livre de efeito de texturização.

A Tabela 6.1 sumariza as fases formadas pelos processos de II, 3IP e DL, observadas nos padrões de difração de raios-X.

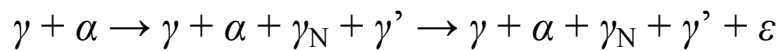
Tabela 6.1: Resumo das fases indexadas nas amostras tratadas por II, 3IP e DL

Técnica	Íon / atmosfera	Temperatura	Fases	Planos
Referência			γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
II	N ₂	RT	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
3IP	N ₂	300 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111)
			γ'	(111)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
			γ'	(111) e (200)
DL	H ₂ (<i>sputtering</i>)	150 °C	ϵ	(002) e (012)
			γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)

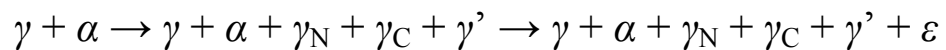
DL	N ₂ :H ₂ 80:20	300 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (211)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002) e (012)
		380 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002) e (012)
DL	N ₂ :H ₂ 60:40	300 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
			γ'	(111) e (200)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002) e (012)
		380 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111) e (200)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002), (012) e (202)
DL	N ₂ :H ₂ 20:80	300 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (211)
			γ'	(111) e (200)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002), (012) e (202)

		380 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002), (012) e (202)
DL	$N_2:CH_4$ 98:02	300 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
			γ_C	(111), (200) e (220)
			γ'	(111) e (200)
		350 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
			γ_C	(111), (200) e (220)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002) e (012)
		380 °C	γ	(111), (200) e (220)
			α	(110), (200) e (211)
			γ_N	(111), (200) e (220)
			γ_C	(111), (200) e (220)
			γ'	(111) e (200)
			ε	(002) e (012)

Comparando os resultados obtidos para as amostras nitretadas por DL é observado uma evolução na formação de fases dependente da temperatura e da atmosfera de tratamento. De forma que podemos inferir:



Para as amostras nitrocementadas, tem-se apenas a adição de γ_C , de modo que:



6.2 Propriedades mecânicas

A Figura 6.7 ilustra a diferença na dureza para a austenita e para a ferrita obtida para a amostra referência. A Figura 6.7-a apresenta os resultados obtidos por indentação instrumentada, de modo que é possível observar valores distintos para cada fase (γ e α). Estes valores estão relacionados com indentações realizadas ou sobre a ferrita ou sobre a austenita (Figura 6.7-b). É importante ressaltar que o objetivo deste trabalho é a avaliar o comportamento médio da superfície, e não o comportamento individual de cada fase que constitui o material.

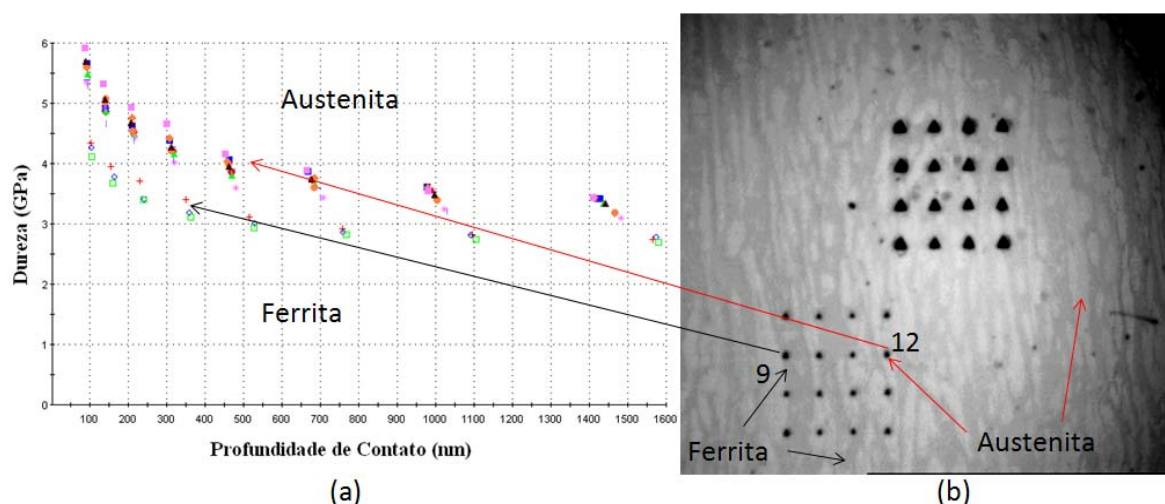


Figura 6.7: Representação esquemática dos resultados selecionados de dureza para a amostra referência apresentando a diferença para a ferrita e para a austenita. (a) Resultados obtidos para o perfil de dureza para a amostra referência em varias indentações e (b) microscopia ótica da matriz de indentações.

Observação: Na figura 6.7-(b) a fase clara é austenita e a fase escura é ferrita. Contraste obtido pelo polimento com sílica coloidal.

A Figura 6.8 apresenta os perfis de dureza para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP. Nesta figura, e em todas referentes à dureza e ao módulo de elasticidade, o eixo das abscissas está em escala *log*. A amostra referência apresenta um valor de dureza próximo à superfície de aproximadamente 5 GPa, enquanto que para profundidades maiores ($> 1 \mu\text{m}$) o valor de dureza converge para aproximadamente 3 GPa. O valor mais elevado de dureza próximo a superfície (menor profundidade) é devido a efeitos do tamanho de

indentação (ETI) e tensões residuais na superfície, ambos os efeitos contribuem para esse aumento superficial da dureza.

As amostras tratadas por II, tanto em RT como em 350 °C (Figura 6.8), apresentam perfis de dureza semelhantes, com dureza entre 12 e 13 GPa na superfície (aproximadamente 50 nm), e posteriormente convergindo para valores de volume, isto é, valores para camada não modificada, típicos da amostra referência. Os valores obtidos para os tratamentos por II estão dentro do esperado, visto que estas amostras apresentam superfícies modificadas compostas apenas por γ_N , e segundo a literatura (DONG, 2010; BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996; SAMANDI, SHEDDEN, *et al.*, 1993; MENTHE, RIE, *et al.*, 1995; NOSEI, AVALOS, *et al.*, 2004), superfícies com esta composição apresentam valores típicos para a dureza entre 10 e 12 GPa. A amostra IIN2RT apresenta uma dureza próxima à superfície um pouco maior que a amostra IIN2350°C. Esta diferença na dureza pode ser atribuída a tensões superficiais provenientes do polimento, que durante a implantação auxiliada por temperatura tendem a diminuir devido à relaxação da estrutura cristalina. Foerster e colaboradores (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007), observam perfis de dureza semelhantes em aços austeníticos implantados com nitrogênio em concentrações de 9 % em temperatura ambiente. Já Leigh *et al.* (LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996) observam valores de dureza entre 15 e 20 GPa (entre 200 e 400 nm) em aços austeníticos implantados em temperaturas de 375 °C.

As amostras tratadas por 3IP, entretanto apresentam grande diferença entre seus perfis de dureza (Figura 6.8). A amostra 3IPN2300°C apresenta dureza próxima à superfície (aproximadamente 60 nm) entre 8 e 9 GPa enquanto que a amostra 3IPN2350°C apresenta dureza de 17 GPa na profundidade de 70 nm. Ambas as amostras tratadas por 3IP convergem, também, para valores de volume em profundidades superiores a 1 μ m. Os resultados obtidos para 3IP apresentam divergências quanto os valores obtidos na literatura. Importante lembrar o problema no controle da temperatura durante os tratamentos por 3IP, inferidos a partir dos padrões de difração de raios-X, acarreta em resultados diferentes dos esperados para as condições de tratamento utilizadas nos tratamentos por 3IP. Contudo, além da flutuação na temperatura de tratamento, o alto valor de dureza na superfície para amostra 3IPN2350°C pode ser devido a efeito do tamanho de indentação (ver item 3.3). A amostra 3IPN2300°C apresenta valores para o perfil de dureza semelhante ao obtido por Foerster *et al.* (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007) em tratamentos por 3IP realizados em 320 °C durante 2 h. Já a amostra 3IPN23350°C condiz com os resultados obtidos por Leigh e colaboradores (LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996), sendo que Leigh realiza seus tratamentos por 3IP em 375

°C. Estes trabalhos confirmam o problema no controle da temperatura nos tratamentos por 3IP.

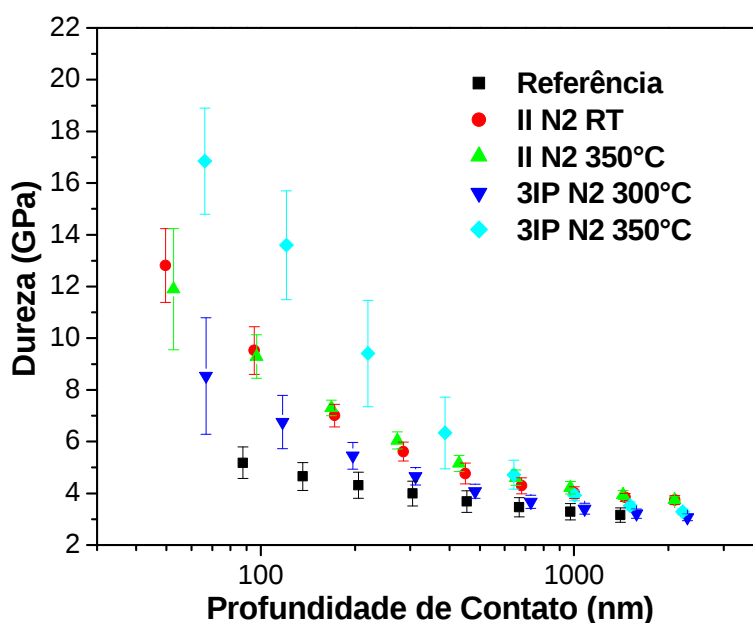


Figura 6.8: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP.

A Figura 6.9 apresenta os perfis de dureza para a amostra referência e para as amostras nitretadas e nitrocementadas em 300 °C em atmosfera de N₂/H₂ com diferentes frações (20%/80%, 60%/40% e 80%/20%). As amostras DL2080300°C, DL6040300°C e DL9802300°C apresentam um perfil de dureza com a forma de um “platô” até a profundidade de aproximadamente 100 nm, isto é, apresentam um valor aproximadamente constante para a dureza da superfície até a profundidade de 100 nm. Enquanto que a amostra DL8020300°C apresenta elevada dureza apenas na superfície (aproximadamente 12 GPa em 70 nm), convergindo a dureza para valores de volume à medida que aumenta a profundidade. O maior valor de dureza observado nas amostras tratadas por DL a 300 °C foi de aproximadamente 16 GPa para a amostra DL6040300°C. Os resultados obtidos para este grupo de amostras condizem com os resultados obtidos pelos padrões de difração de raios-X, de modo que a amostra que apresentou apenas formação de γ_N (DL8020300°C, Figura 6.3-d) exibe valores para dureza de aproximadamente 12 GPa, próximo a superfície, enquanto que as amostras que

apresentaram a formação de γ' além de γ_N (e γ_C para a amostra DL9802300°C), exibem valores para a dureza entre 14 e 17 GPa próximo a superfície. Poucos resultados sobre nitretação de aços duplex por DL em baixa temperatura (300 °C) são relatados na literatura. Apenas os resultados de Larisch e colaboradores (LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999) foram encontrados, e os resultados aqui obtidos condizem com os observados por eles. Contudo, quando comparados a resultados obtidos para dureza em aço inoxidáveis, em especial com estruturas austeníticas, os resultados obtidos neste trabalho estão em acordo com a literatura (LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008; LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007).

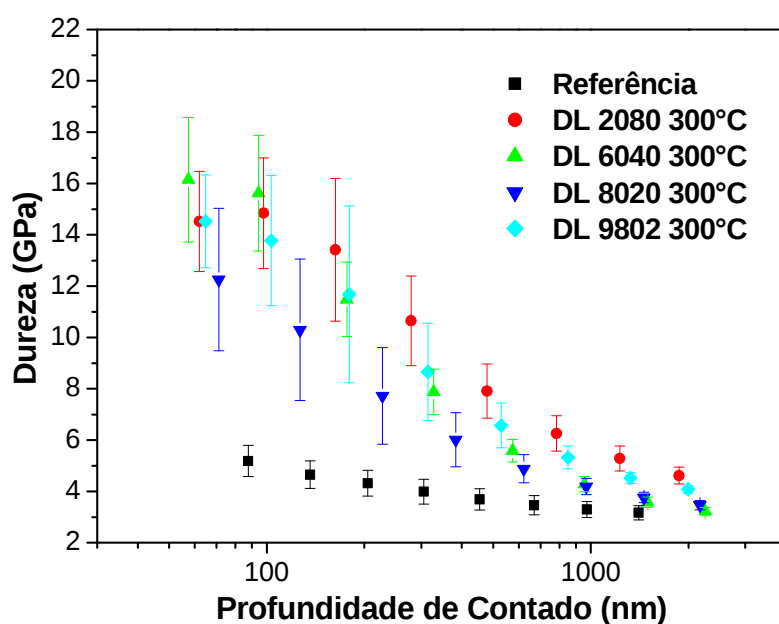


Figura 6.9: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

A Figura 6.10 apresenta os perfis de dureza para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamentos. Todas as amostras deste grupo apresentam perfis tipo platô, com tamanhos variando entre aproximadamente 100 (para DL9802350°C) e 240 nm (para DL6040350°C). Os maiores valores de dureza (aproximadamente 16 GPa em 60 nm), na Figura 6.10, foram obtidos para a

amostra DL8020350°C. A amostra DL2080350°C apresenta um perfil semelhante ao da amostra DL8020350°C, com valores um pouco menores. Este grupo de amostras apresenta seus valores de dureza próximos à superfície (aproximadamente 70 nm) ligeiramente menores que os valores obtidos em aproximadamente 100 nm. Este pequeno aumento no valor da dureza com o aumento da profundidade que ocorre até aproximadamente 200 nm, está associado com a rugosidade da amostra. A amostra DL9802 apresentou o menor valor de dureza para este grupo, cerca de 13 GPa na profundidade de 70 nm, isto está associado com a formação de um filme de carbono amorfo sobre a superfície, que apresenta menor valor para dureza. As amostras tratadas a 350 °C apresentam em seus padrões de difração a formação de precipitados mais duros (ϵ -Fe_{2+x}N, com x entre 0 e 1), além de γ_N e γ' (e γ_C para a amostra DL9802350°C), e com isso, aumentando a dureza média da superfície. A partir de 400 nm, todas as amostras deste grupo tendem a convergir seus valores de dureza para valores de substrato (valores de volume). Estes resultados estão de acordo com os obtidos na literatura (LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999; KLIAUGA e POHL, 1998; WANG, JI e SUN, 2006; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010), contudo apenas Kliauga e Pohl (KLIAUGA e POHL, 1998) apresentam resultados para aço duplex (aço 2253 nitretado em 350 °C).

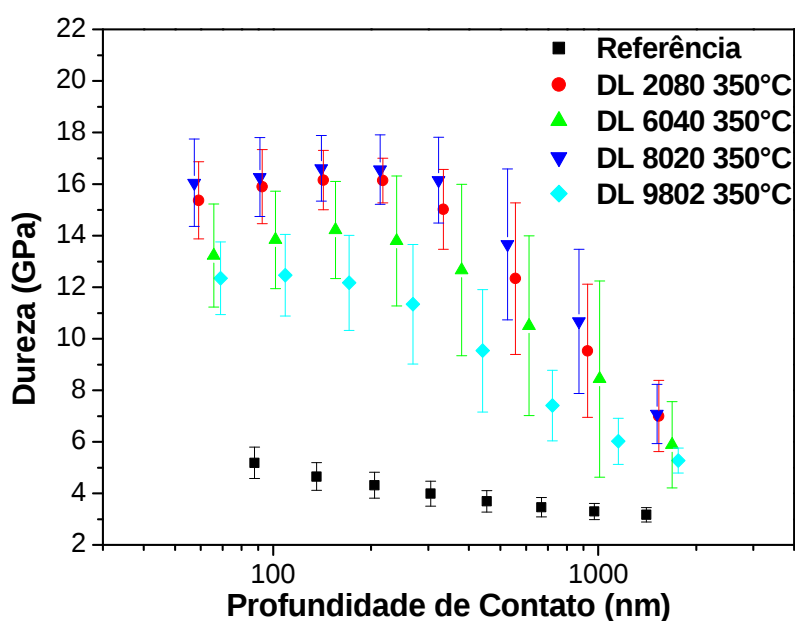


Figura 6.10: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

Os perfis de dureza para as amostras tratadas por DL em 380 °C são apresentadas na Figura 6.11. Observa-se que todas as amostras deste grupo apresentam perfis tipo platô um pouco maiores que os observados para as amostras tratadas por DL a 350°C (em geral com 320 nm). Observa-se também que há pouca variação entre os valores médios de dureza (entre 18 e 19 GPa) em profundidades referentes ao “platô de dureza”. Após 320 nm de profundidade os valores de dureza diminuem, convergindo para valores de substrato. Similarmente ao que acontece nas amostras tratadas por DL em 350 °C, as amostras tratadas em 380°C exibem perfis de dureza condizentes com sua microestrutura. Porém, com o aumento de temperatura espera-se um aumento na difusão, de forma que, ocorra a formação de precipitados em maior quantidade em uma camada modificada mais espessa. De fato, isto pode ser inferido pelos resultados obtidos. Outro resultado semelhante aos das amostras tratadas por DL em 350 °C é a forma da curva dos perfis de dureza das amostras tratadas por DL em 380 °C. Os perfis de dureza na Figura 6.11 apresentam valores menores próximos à superfície, que sofrem um pequeno aumento até a profundidade de aproximadamente 150 nm, que está associado com a rugosidade da amostra resultante do tratamento por DL. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (WANG, JI e SUN, 2005; CHEN e CHANG, 2003; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008; KLIAUGA e POHL, 1998; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007; ASSMANN, 2006), mostrando conformidade nos resultados aqui obtidos.

A Figura 6.12 apresenta o comportamento da dureza em função da carga aplicada para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento. Nesta Figura uniram-se os dados obtidos por indentação instrumentada e indentação convencional (teste de dureza Vickers). O objetivo principal desta figura é apresentar a convergência dos valores de dureza das amostras tratadas para valores de volume do aço. Observa-se que todas as amostras tratadas obtêm valores próximos aos de volume (cerca de 3 GPa) a partir de aproximadamente 500 mN de carga aplicada, ou seja, a partir 500 mN, a medida é realizada em uma profundidade em que não há influência da camada modificada sobre os valores de dureza. É observado que na “união” dos resultados dos dois testes de dureza ocorre uma discrepância nos valores de dureza. Isto se deve principalmente ao método de obtenção do valor da dureza. A indentação instrumentada utiliza a área de contato projetada enquanto que o teste de dureza Vickers utiliza a área real de contato, como descrito no Capítulo 3.

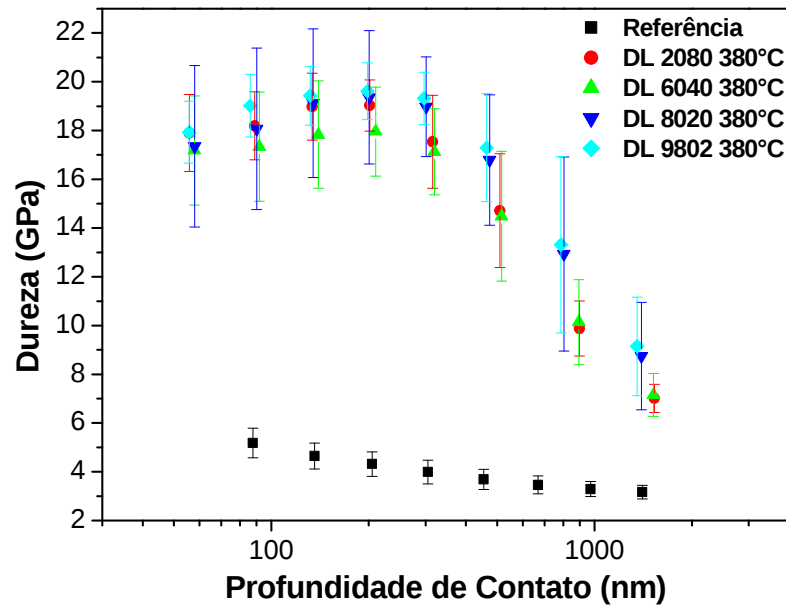


Figura 6.11: Perfis de dureza para amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

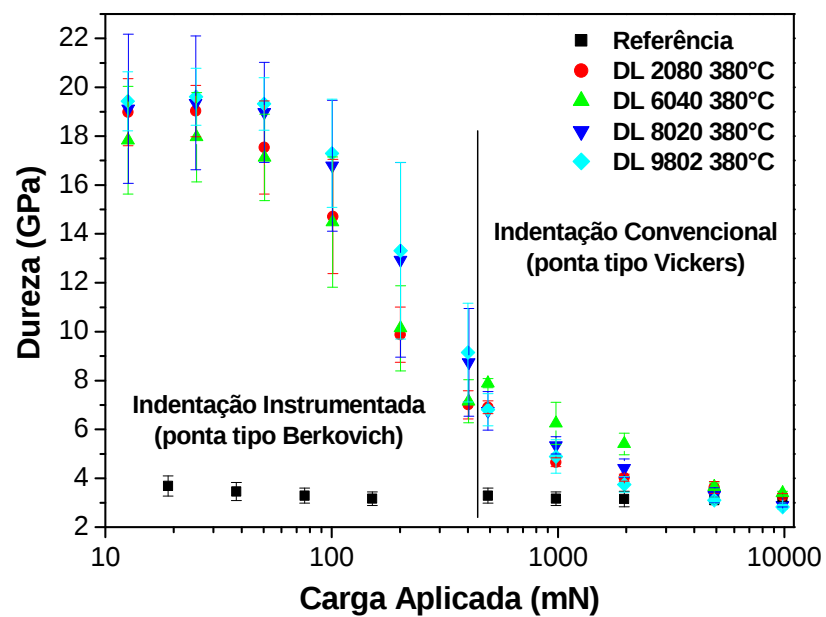


Figura 6.12: Dureza em função da carga aplicada para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

A Figura 6.13 apresenta os perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP. A amostra referência apresenta valores médios de aproximadamente 230 GPa para profundidades superiores a 200 nm. As amostras tratadas por II apresentam perfis semelhantes com uma pequena divergência em profundidades superiores a 600 nm. Já as amostras tratadas por 3IP apresentam divergência em seus perfis na região próxima à superfície.

A Figura 6.14 apresenta os perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamentos. É observada uma grande flutuação nos valores próximos a superfície, contudo, em profundidades superiores a 200 nm, todas as amostras tratadas apresentam valores para módulo de elasticidade inferiores a amostra referência (aproximadamente 230 GPa).

Os perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento são apresentados na Figura 6.15. As amostras tratadas apresentam comportamentos similares entre si, na superfície com grandes dispersões, em aproximadamente 200 nm apresentam valores próximos ou superiores a amostra referência e, em aproximadamente 700 nm, valores inferiores ao da amostra referência.

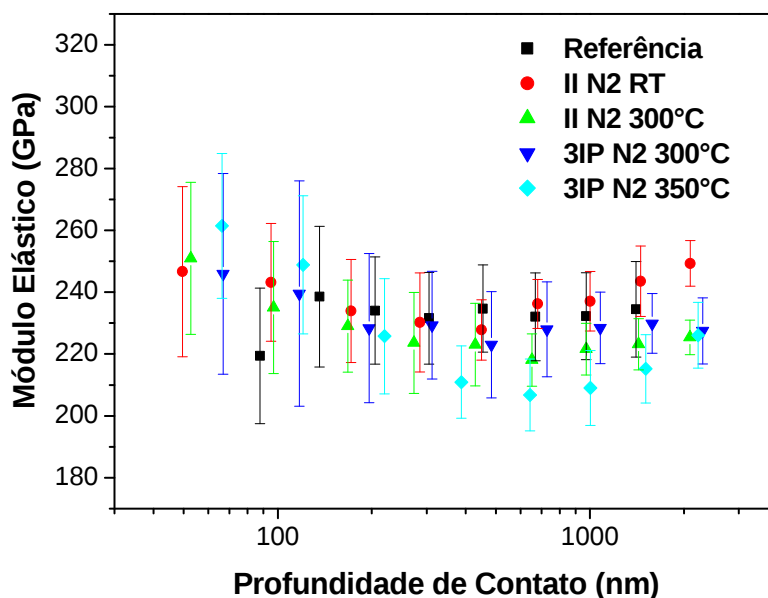


Figura 6.13: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP.

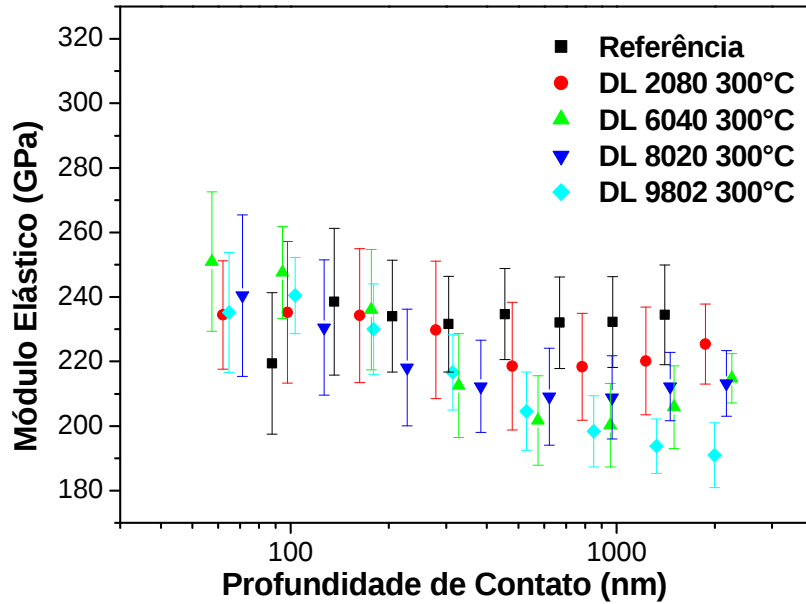


Figura 6.14: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

Os perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento são apresentadas na Figura 6.16. Observa-se que todas as amostras tratadas apresentam valores maiores que a amostra referência até a profundidade de aproximadamente 700 nm, diferentemente do que é observado nas Figuras 6.14 e 6.15. A partir desta profundidade os valores para o módulo de elasticidade diminuem.

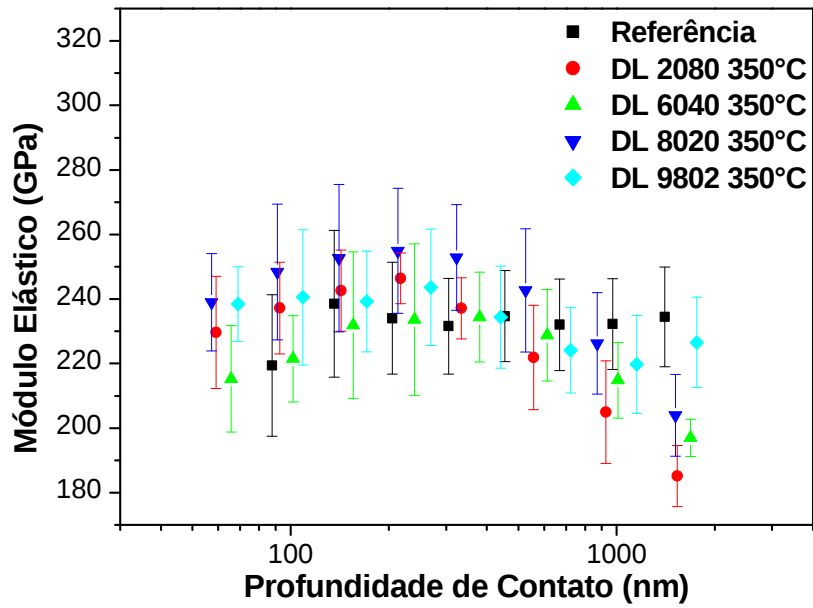


Figura 6.15: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

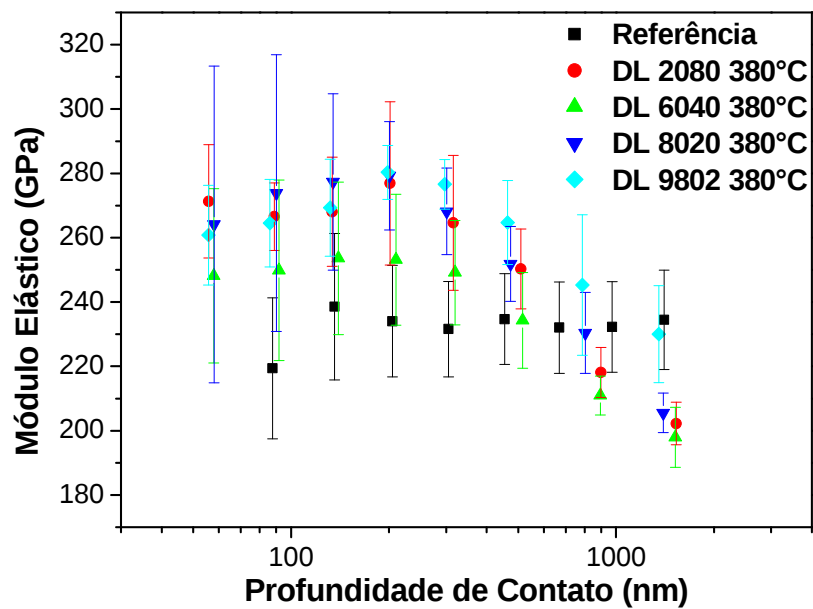


Figura 6.16: Perfis do módulo de elasticidade para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 380 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

6.3 Propriedades tribológicas

Por meio das curvas do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento, é possível identificar e avaliar as diferenças no comportamento friccional bem como o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.).

A Figura 6.17 apresenta curvas do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP. A amostra referência apresenta um baixo valor do coeficiente de atrito (aproximadamente 0,11) no início do deslizamento, em seguida aumenta e se mantém oscilando até a transição entre R.A. e R.E. em uma distância de deslizamento de aproximadamente 1,4 m. A partir desta distância a amostra referência apresenta o valor coeficiente de atrito para R.E. de aproximadamente 0,67. As amostras tratadas por II apresentam curvas semelhantes para o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento. Ambas as amostras IIN2RT e IIN2350°C apresentam baixo coeficiente de atrito (inferior a 0,20) no início de deslizamento e permanecem neste valor por cerca de 0,20 m, após esta distância de deslizamento os coeficientes de atrito aumentam e oscilam até atingirem o R.E. em uma distância de deslizamento de 1,77 m. A amostra 3IPN2300°C apresenta um baixo coeficiente de atrito até aproximadamente 2,3 m, em seguida aumenta e atinge R.E. em 3,84 m de deslizamento. A amostra 3IPN2350°C apresenta baixo coeficiente de atrito (inferior a 0,25) por 0,25 m. Esta amostra apresenta o regime de acomodação mais suave que as demais amostras deste grupo, porém, sua transição entre R.E. e R.A. ocorre em 3,31 m, valor semelhante a da amostra 3IPN2300°C. Comportamentos semelhantes nas curvas do coeficiente de atrito são observados por Foerster e colaboradores (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007), para aços austeníticos nitretados por II em temperatura ambiente (com concentrações atômicas de N de 3 e 9 %) e 3IP (tratados em 320 °C durante 2 horas).

A Figura 6.18 apresenta curvas do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento. A amostra DL8020300°C apresenta um comportamento semelhante a da amostra referência, porém com uma transição entre R.A e R.E. em uma distância de deslizamento de 0,86 m, um pouco menor que a da amostra referência (1,4 m). As amostras DL2080300°C e DL6040300°C apresentam comportamentos parecidos, com baixo coeficiente de atrito no início do deslizamento, aumento suavemente até a transição

entre R.A. e R.E., contudo, as transições ocorrem em distâncias de deslizamento diferentes, sendo de 3,98 m para DL6040300°C e 1,72 m para DL2080300°C. A amostra DL9802300°C apresenta um aumento no coeficiente de atrito mais acentuado que as amostras DL6040300°C e DL2080300°C, porém, mais suave que a amostra DL8020300°C. Estes resultados condizem com os comportamentos friccionais observados por Foerster e colaboradores (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010) e por Lepienski *et al.* (LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008).

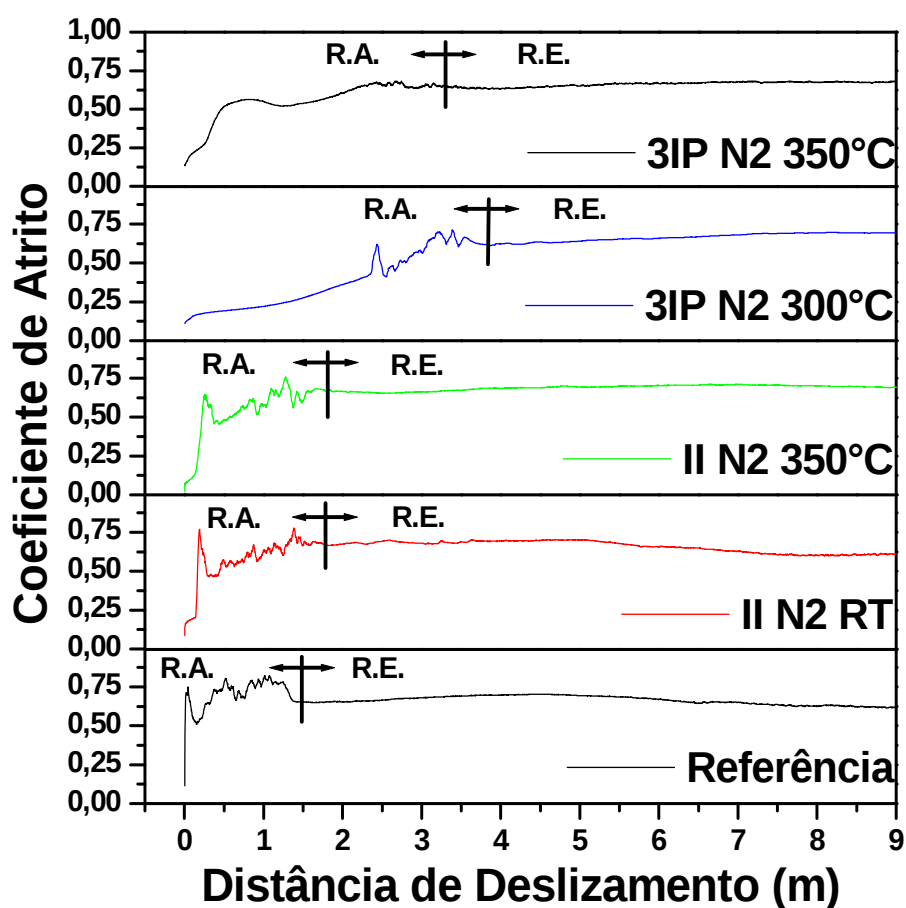


Figura 6.17: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.).

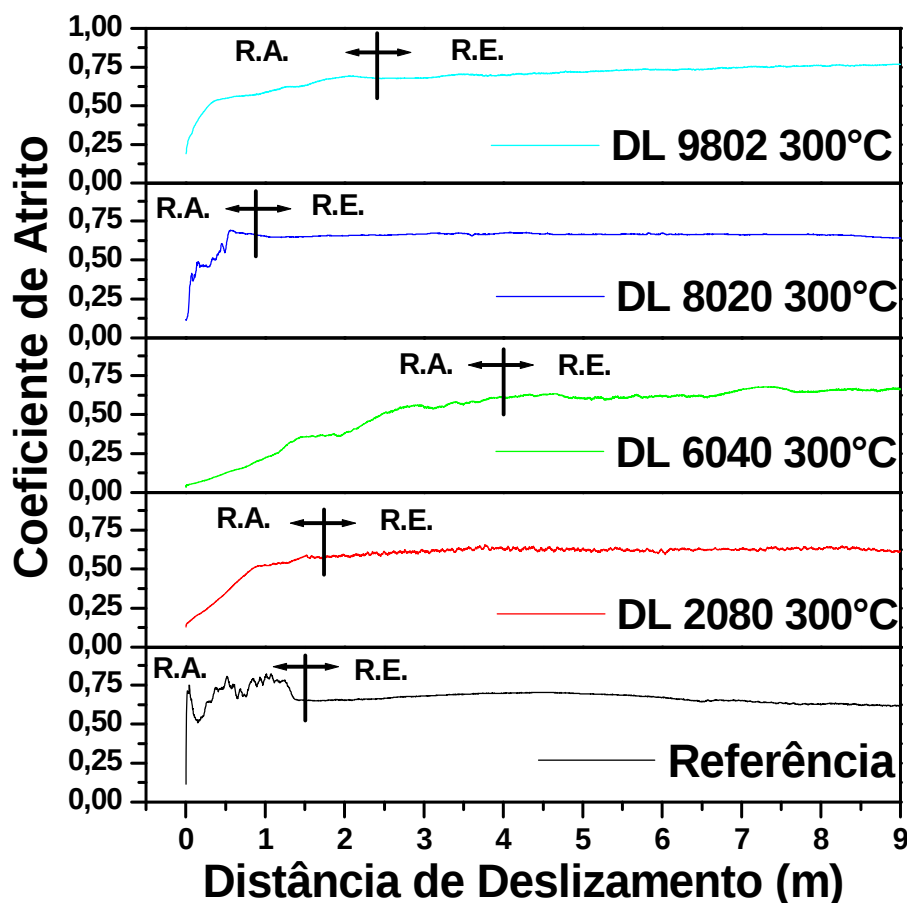


Figura 6.18: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.).

As curvas do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para a amostra referência e para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento são apresentadas na Figura 6.19. As amostras DL8020350°C e DL6040350°C apresentam longos e suaves regimes de acomodação (R.A.), com transições entre R.A. e R.E. em 5,94 m e 7,64 m, respectivamente. A amostra DL2080350°C apresenta baixo coeficiente de atrito no início do deslizamento, em seguida aumenta apresentando certa oscilação até atingir o regime estacionário (R.E.) em 2,86 m. A amostra DL9802350°C inicia com um baixo coeficiente de atrito (aproximadamente 0,15) e neste valor permanece, não apresentando transição entre os regimes de acomodação e estacionário. Tal fato pode estar relacionado com

a formação de um filme de carbono amorfo sobre a superfície, que atua como lubrificante durante o ensaio tribológico.

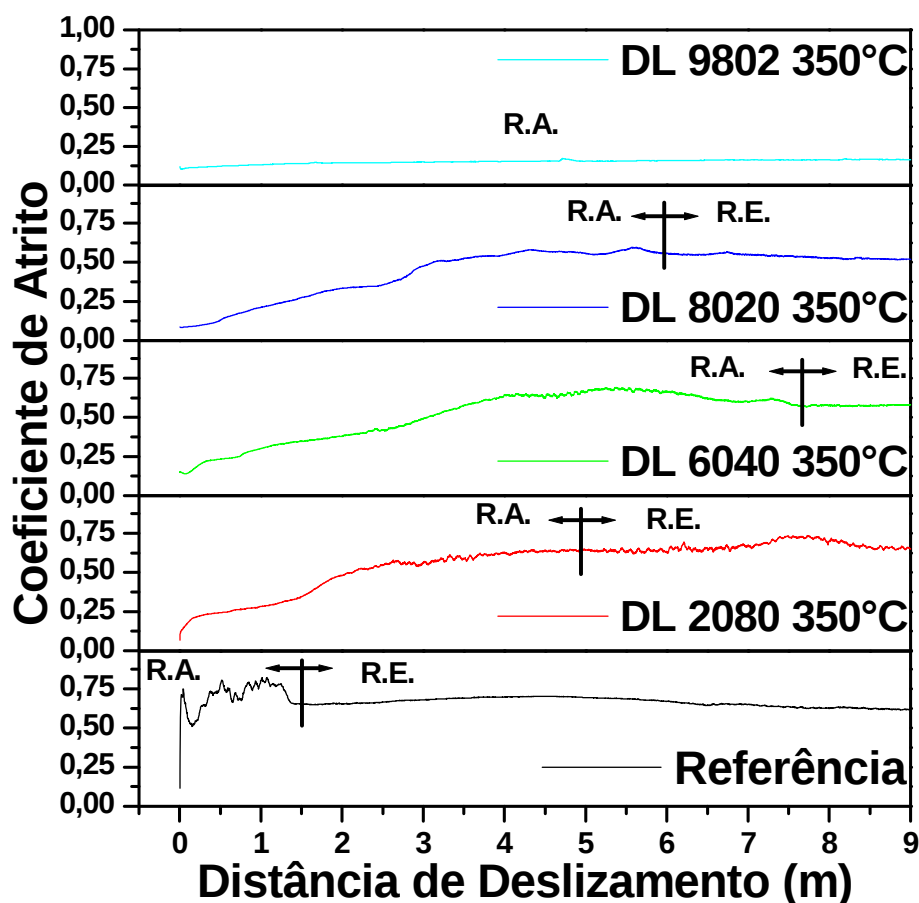


Figura 6.19: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras tratadas por DL a 340 °C em diferentes atmosferas de tratamento indicando o regime de acomodação (R.A.) e o regime estacionário (R.E.), com exceção da amostra DL9802350°C onde não é observada a transição entre R.A. e R.E.

As Figuras 6.20, 6.21 e 6.22 apresentam perfis de desgaste obtidos por perfilometria das amostras submetidas ao ensaio tribológico. A partir destes perfis foi realizada uma estimativa sobre a redução do desgaste em comparação com a amostra referência. Esta estimativa levou em consideração apenas a profundidade da trilha, não considerando forma e largura dos perfis. Estes valores são relativos, e sua utilização está na elucidação da redução de desgaste.

A Figura 6.20 apresenta os perfis das trilhas resultantes do ensaio tribológico para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP. Como esperado a amostra referência apresenta as maiores dimensões (largura e profundidade) para trilha desgastada, indicando que grande quantidade de material foi removida pela ação mecânica do teste tribológico. É observado também que a amostra referência apresenta também uma considerável quantia de material acumulado nas bordas do perfil da trilha desgastada. As amostras tratadas por II apresentam perfis semelhantes da trilha desgastada, onde IIN350°C apresenta largura e profundidade um pouco menores que IIN2RT. Ambas apresentam significativa quantidade de material removido da trilha para a superfície. As amostras tratadas por II apresentam uma redução no desgaste entre 15 e 30 %. Já as amostras tratadas por 3IP apresentam grandes diferenças entre si. A amostra 3IPN2300°C apresenta grandes dimensões (largura e profundidade), com uma redução de aproximadamente 50 % no desgaste, valor este comparável a amostra tratadas por II a 350 °C. A amostra 3IPN2350°C, entretanto, apresenta dimensões muito reduzidas (quase 80 % menor que a amostra referência), indicando pouco desgaste desta amostra, quando comparada as demais amostras apresentadas neste grupo (Figura 6.20). Contudo, ressalta-se que as amostras tratadas por 3IP apresentam resultados diferentes dos encontrados na literatura para amostras de aços inoxidáveis tratadas nas mesmas condições deste trabalho.

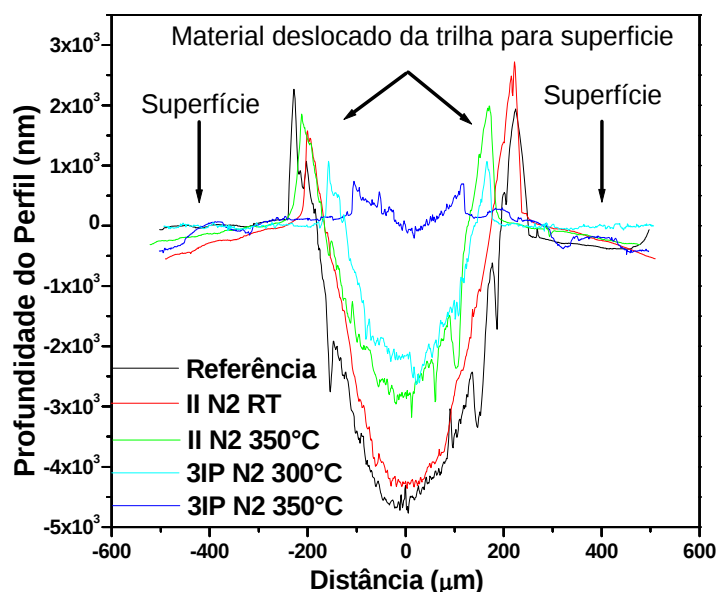


Figura 6.20: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para a amostra referência e para as amostras tratadas por II e 3IP.

O comportamento das trilhas de desgaste para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento são apresentadas na Figura 6.21. É importante ressaltar que a escala utilizada na Figura 6.21 é diferente da escala utilizada na Figura 6.20. As amostras DL2080300°C e DL6040300°C apresentam perfis das trilhas de desgaste com dimensões próximas. Ambas apresentam grande volume de material removido da trilha de desgaste para a superfície. A amostra DL8020300°C apresenta uma trilha desgastada mais rasa e grande volume de material removido da trilha para a superfície. A amostra DL9802300°C apresenta como a amostra DL8020300°C, um perfil de desgaste relativamente raso, porém, não apresenta tanto material removido da trilha para a superfície quanto as demais amostras deste grupo (Figura 6.21). Em geral estas amostras apresentam uma redução no desgaste de aproximadamente 85 % em relação à amostra referência (uma redução de aproximadamente 1 ordem de grandeza).

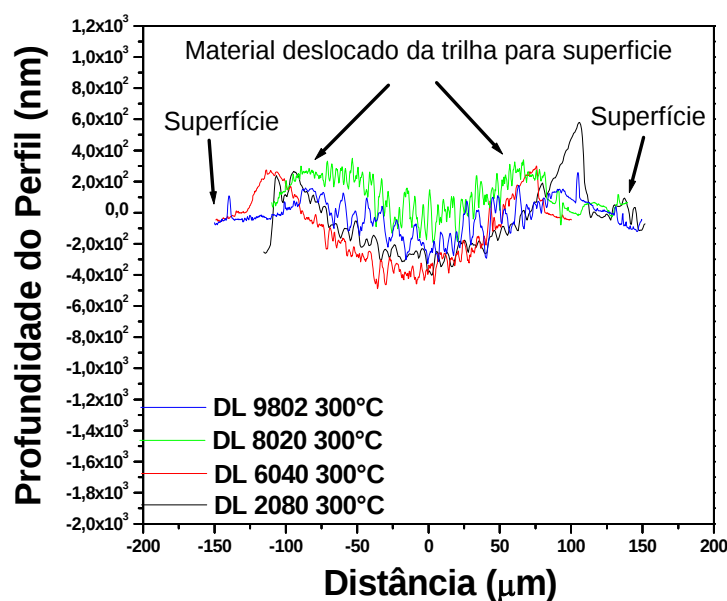


Figura 6.21: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para as amostras tratadas por DL a 300 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

A Figura 6.22 apresenta os perfis de desgaste das trilhas resultantes do ensaio tribológico para as amostras tratadas por DL em 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento. As amostras DL2080350°C e DL 6040350°C apresentam perfis de desgaste com

dimensões semelhantes, porém, com formatos diferentes (com uma redução no desgaste de aproximadamente 90 %). A amostra DL6040350°C exibe um formato um pouco agudo e a borda esquerda apresenta maior volume de material deslocado da trilha para a superfície, comparado com a borda do lado direito. A amostra DL8020350°C apresenta um perfil semelhante a da amostra DL8020300°C (Figura 6.21). É importante ressaltar que o teste foi interrompido, devido a problemas técnicos, antes que a varredura fosse concluída, por isso, a borda direita não é observada neste perfil. A amostra DL9802350°C apresenta um perfil de desgaste diferente de todos os demais. Esta apresenta um perfil onde a parte mais profunda parece estar acima da superfície. Este fato pode estar relacionado com um possível filme de carbono amorfo formado na superfície. Este filme é compactado durante o ensaio, e após a remoção da carga este filme pode ter se soltado da superfície modificada, dando a impressão que o resultado do desgaste foi um “ganho de material” e não uma perda de material. Como as amostras DL8020350°C e DL9802350°C apresentam perfis de desgaste inconclusivos, não foi realizada a estimativa de redução de desgaste.

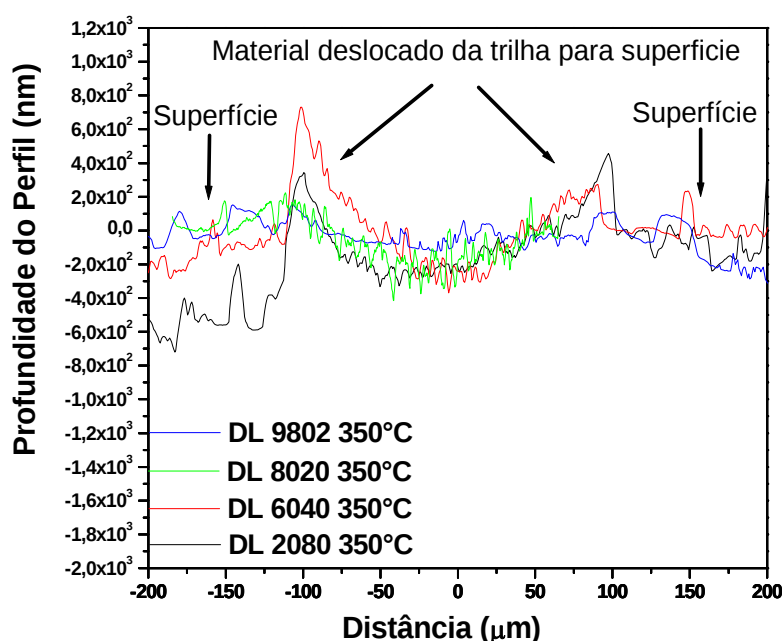


Figura 6.22: Profundidade dos perfis das trilhas resultante do ensaio tribológico (coeficiente de atrito) para as amostras tratadas por DL a 350 °C em diferentes atmosferas de tratamento.

Capítulo 7: Discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados no Capítulo 6. Através, da caracterização das fases formadas (obtida por difração de raios-X), serão discutidos os mecanismos relacionados às mudanças nas propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) e tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) de amostra de aço inoxidável Duplex LDX 2101 submetidas a tratamento por II, 3IP e DL.

7.1 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X das superfícies modificadas por II, 3IP e DL apresentam a formação das diferentes fases de nitretos e carbeto. A presença destes e sua contribuição nos padrões de difração de raios-X é função das condições de trabalho do processo de modificação da superfície.

Durante o processo de implantação iônica, os íons implantados colidem com um grande número de átomos e induz à formação de vacâncias e discordâncias, as colisões são transmitidas, por efeito cascata, na estrutura cristalina (MEYERS e CHAWLA, 1999; KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998). No caso, de nitrogênio implantado em ferro, a extensão dos defeitos criados é distribuída ao longo da camada modificada. A energia dissipada nas colisões atômicas leva a um aumento local na temperatura, que promove um rearranjo local da estrutura cristalina e dos defeitos. Com as mudanças no arranjo dos defeitos, pode ocorrer uma redistribuição dos átomos implantados para uma região de maior concentração de defeitos podendo ocorrer a formação de uma camada com diferentes fases (TOWNSEND, KELLY e HARTLEY, 1976).

Os aços inoxidáveis possuem uma camada passiva de óxidos de cromo que, em geral, dificulta o processo de nitretação agindo como uma barreira que impede a introdução do íon de nitrogênio (LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996). Contudo, a nitretação por II é um processo balístico, de forma que a camada de óxidos de cromo não ofereça oposição à introdução de nitrogênio. Entretanto, não é observada a formação de fases como γ' e ϵ , mesmo quando a implantação é realizada em 350 °C, diferentemente, ao que é observado em aços austeníticos

implantados em condições similares de temperatura, fluência e concentração atômica de nitrogênio para aços inoxidáveis austeníticos. Contudo, a razão pela qual apenas γ_N é formado em aço inoxidável duplex tratado por II (tanto em RT como em 350 °C) necessita de maiores investigações. Visto que na literatura são encontrados diversos trabalhos relatando a formação destas fases (γ' e ε), após a formação γ_N (DONG, 2010; FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007; WILLIAMSON, OZTURK, *et al.*, 1994; KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998).

Contudo os resultados obtidos aqui para difração de raios-X das amostras tratadas por II, apresentados na Figura 6.2, estão em acordo com o que é observado por Chang *et al.* (CHANG, SON, *et al.*, 1999) e Leigh *et al.* (LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996) em aços austeníticos implantados sob condições semelhantes de tratamento.

Kliauga e colaboradores (KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998), sugerem que dois aspectos devem ser considerados na formação de fases pelo processo de implantação iônica de aços. O primeiro é o efeito térmico localizado da implantação iônica, e, portanto, o rearranjo da estrutura cristalina e dos defeitos em tratamentos com energias superiores a 100 keV. Um segundo aspecto a ser considerado é a diferença na quantidade e na distribuição do nitrogênio na ferrita e na austenita. Como visto no Capítulo 1, a austenita (estrutura *cfc*) tem uma solubilidade maior de nitrogênio do que a ferrita (estrutura *ccc*), logo, uma maior presença de nitrogênio em solução sólida deve ser esperada na austenita. O rearranjo de átomos e defeitos é controlado pela mobilidade destes na estrutura cristalina, de modo que a mobilidade é menor na estrutura austenítica do que na ferrítica, onde é maior a difusividade de átomos intersticiais e substitucionais. Assim, o rearranjo de danos causados por radiação deve ser maior na ferrita do que na austenita o que pode inibir a formação precipitados, o que também explicaria a formação apenas de γ_N nas amostras tratadas por II. Fato semelhante parece ocorrer também na amostra nitretada por 3IP a 300 °C (Figura 6.2), visto que é observada apenas a formação da fase γ_N e γ' -Fe₄N em pequena quantidade.

Contudo, a amostra tratada por 3IP a 350 °C apresentou a formação de γ' -Fe₄N e ε -Fe_{2+X}N além de γ_N (Figura 6.2). Isto provavelmente ocorre porque no tratamento por 3IP além do processo balístico devido à tensão negativa, há os processos de *sputtering* e de difusão que auxiliam na modificação da superfície. A energia com a qual os íons são acelerados em direção a amostra no processo de 3IP é suficiente para que haja a implantação (em menor quantidade que no processo de II), e também o *sputtering* de átomos da superfície, que promove a remoção da camada passiva de óxidos presente na superfície. Como a amostra é

imersa em gás ionizado, onde estão presentes íons de nitrogênio, os átomos arrancados pelo processo de *sputtering* combinam-se com estes íons formando composto do tipo $\text{Fe}_x\text{-N}_y$ (KLIAUGA e POHL, 1998). Estes compostos se depositam sobre a superfície, são adsorvidos, e a partir daí, o nitrogênio é difundido para o interior do substrato com auxílio de temperatura. Assim, o *sputtering* e a difusão são os principais mecanismos responsáveis pela presença de nitrogênio em maior quantidade (LEIGH, SAMANDI, *et al.*, 1996). Entretanto, na amostra tratada por 3IP a 300 °C o efeito do *sputtering* e da difusão parece possibilitar a formação de apenas γ_{N} e γ' - Fe_4N , porém em pequena quantidade. Isto pode estar associado à baixa eficiência do *sputtering* e principalmente a menor difusão de nitrogênio em baixa temperatura (300 °C). Contudo, é importante ressaltar mais uma vez que as amostras tratadas por 3IP não apresentam resultados condizentes com a temperatura de tratamento, o que dificulta a interpretação dos resultados.

A principal característica na nitretação por DL é a difusão de compostos formados pelo processo de *sputtering* e adsorvidos pela superfície. Assim, para que a nitretação por DL seja eficiente é necessário a realização de um *pré-sputtering* para a remoção da camada de óxidos de cromo da superfície e que durante a nitretação ocorra a ejeção de elementos da superfície para a formação de compostos. De fato, isto ocorre nas amostras nitretadas e nitrocementadas. A formação de diferentes fases devido ao tratamento por DL só é possível devido à remoção da camada passiva de óxidos durante o *pré-sputtering* realizado com hidrogênio (H_2). Já a diferença na formação e na quantidade de fases formadas durante a nitretação por DL na mesma temperatura (Figuras 6.3, 6.4 e 6.5), porém em atmosfera com diferentes frações de N_2 e H_2 , é devido ao processo de *sputtering* durante o tratamento (RUSET, CIUCA e GRIGORE, 2003). Esta diferença está apresentada na Figura 7.1, a qual apresenta uma comparação para condições opostas da composição da atmosfera nitretante ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 20:80 e $\text{N}_2:\text{H}_2$ 80:20) em diferentes temperaturas (300, 350 e 380 °C). Claramente, observa-se, que a atmosfera rica em hidrogênio ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 20:80), forma fases em maior quantidade quando comparada a atmosfera pobre em hidrogênio ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 80:20) na mesma temperatura de tratamento. Segundo Amiri e Moradshahi (AMIRI e MORADSHAHI, 2007), o aumento na quantidade de hidrogênio na atmosfera nitretante aumenta a emissão de elétrons secundários durante a descarga luminosa, aumentando a ionização e a concentração de espécies ativas. Isto leva a um aumento na adsorção, na difusão de nitrogênio e, conseqüentemente, na quantidade do mesmo na camada nitretada. Assim, ocorre uma maior ejeção de átomos e uma maior formação de compostos na atmosfera de tratamento,

A formação de γ_N é observada por diversos autores em aços com estrutura austenítica com Cr (BLAWERT, MORDIKE, *et al.*, 1999; BLAWERT, WEISHEIT, *et al.*, 1996; LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999; DONG, 2010; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; NASCIMENTO, LEPIENSKI, *et al.*, 2009; FEWELL, MITCHELL, *et al.*, 2000). Em geral, γ_N é observado ter uma concentração de nitrogênio ou carbono da ordem de 10 a 25 % em átomos, porém, alguns trabalhos relatam concentrações superiores a 30 % em átomos (WILLIAMSON, OZTURK, *et al.*, 1994; DONG, 2010). A grande quantidade de nitrogênio ou carbono em solução sólida intersticial provoca uma distorção da rede cristalina, mudando os parâmetros da rede cristalina e induzindo tensões que alteram as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas da camada modificada, em relação a matriz (DONG, 2010).

Um modelo foi proposto por Parascandola *et al.* (PARASCANDOLA, MOLLER e WILLIAMSON, 2000), a fim de explicar a formação de γ_N . Segundo este modelo, N é aprisionado em sítios de Cr (armadilhas), resultando na geração de uma camada de γ_N altamente enriquecida de N. Depois que todas as “armadilhas” de Cr estão ocupadas, qualquer N adicional recebido pode difundir rapidamente através da camada de γ_N para alcançar a extremidade da camada. Este modelo pode ser refinado, de modo a incluir tanto aprisionamento e desaprisionamento. Este modelo modificado pode satisfatoriamente explicar por que o C tende a se concentrar após a camada γ_N e a formação de duas camadas separadas de austenita expandida, uma expandida por nitrogênio (γ_N) seguida por outra expandida por carbono (γ_C), ambas, formadas durante tratamentos simultâneos com N e C ou sequenciais com C e depois com N ou de N e depois C. Isto é, devido à ligação ser mais fraca entre C e Cr que entre N e Cr. Assim, o desaprisionamento ocorrerá para os átomos de C preso em sítios de Cr quando os átomos N difundirem através destes sítios (DONG, 2010).

Contudo, após a supersaturação de nitrogênio em solução sólida intersticial ocorre a formação de outras fases (precipitados). De forma geral, observa-se que a nitretação forma primeiramente uma camada de nitrogênio em solução sólida supersaturada (γ_N) e em seguida precipitados pobres em nitrogênio (γ' -Fe₄N). Com o aumento de temperatura o tratamento torna-se propício a formação precipitados do tipo ϵ -Fe_{2+x}N (Figuras 6.4 e 6.5), que engloba desde a fase Fe₃N a até a Fe₂N, esta última com maior concentração de nitrogênio. É importante ressaltar que γ_N é formada apenas em estruturas *cfc* (austenita), a estrutura *ccc* (ferrita) forma inicialmente a fase γ' -Fe₄N (DONG, 2010; KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998).

O mesmo ocorre durante o processo de nitrocementação apresentado na Figura 6.6 ($N_2:CH_4$ na proporção de 98%:02%). Além da formação de γ_N há também a formação de γ_C (carbono em solução sólida supersaturada). A 300 °C o tratamento é favorável à formação de $\gamma'-Fe_4N$, além de γ_N e γ_C . Com adição de temperatura ocorre a formação da fase $\varepsilon-Fe_{2+X}N$. A presença dos picos de γ_C entre os picos de γ_N e γ se deve ao fato do carbono ter raio atômico menor que o nitrogênio, provocando uma menor distorção da rede cristalina e consequentemente menor tensão na microestrutura (DONG, 2010).

Os resultados obtidos para os padrões de difração de raios-X condizem com os observados por Nascimento *et al.* (NASCIMENTO, LEPIENSKI, *et al.*, 2009) e por Foerster e colaboradores (FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010). Nestes trabalhos também é observado a predominância das fases γ_N , γ_C e $\gamma'-Fe_4N$ mesmo em temperaturas de mais elevadas (400 °C). Em geral, a presença de carbeto como Fe_3C , Fe_5C_2 e Cr_7C_3 , é observada em tratamento com carbono (comumente na forma de CH_4) em temperaturas a partir de 450 °C. Contudo, Blawert e colaboradores (BLAWERT, MORDIKE, *et al.*, 2000), utilizando difração de raios-X em ângulo rasante observaram a presença de carbeto em aços austeníticos nitrocementados por 3IP a 400 °C. Neste trabalho é relatada a dificuldade da distinção entre estas fases, bem como a da fase $\varepsilon-Fe_{2+X}N$, visto que estas estruturas possuem ângulos de reflexão muito próximos.

7.2 Propriedades mecânicas

Medidas de dureza realizadas na amostra referência mostraram que mesmo sem tratamento existe um aumento aparente nos valores de dureza próximos à superfície (profundidades menores que 1 μm). Isto pode ser atribuído a tensões superficiais induzidas pelo polimento mecânico, e pela presença de óxidos e outros contaminantes (FISCHER-CRIPPS, 2004).

A análise dos padrões de difração de raios-X apresenta a formação de diferentes fases (γ_N , γ_C , $\gamma'-Fe_4N$ e $\varepsilon-Fe_{2+X}N$), as quais têm propriedades mecânicas distintas as do substrato. O aumento na dureza e a variação no comportamento do módulo de elasticidade estão relacionados com a presença e formação destas fases durante o tratamento.

Os principais mecanismos de endurecimento, possivelmente responsáveis pelo aumento na dureza das superfícies modificadas são os seguintes (MEYERS e CHAWLA, 1999; MEYERS e CHAWLA, 1982):

1. Endurecimento devido a danos causados por radiação: a irradiação de sólidos por partículas com altas energias pode causar o deslocamento de átomos do alvo (amostra) de suas posições de equilíbrio e defeitos pontuais (átomos intersticiais e vacâncias) na rede cristalina. Estes defeitos atuam como pequenos obstáculos ao movimento de discordâncias e resulta em um endurecimento do metal.
2. Endurecimento por solução sólida: muitos efeitos mecânicos estão associados com o fenômeno da solução sólida. No caso dos aços, a interação entre soluto e discordância leva a uma migração de átomos solutos intersticiais para junto de uma discordância, onde estes átomos solutos formam uma atmosfera ao redor da discordância. Esta atmosfera de solutos, também conhecida como “*atmosfera de Cottrell*”, tem o efeito de bloquear o movimento da discordância. Este efeito é um fenômeno bem conhecido em aços nitretados. Outro efeito associado à solução sólida é a deformação da rede cristalina. Ao ocupar os sítios intersticiais em uma estrutura cúbica, solutos intersticiais como N e C, podem causar uma distorção tetragonal da célula unitária. A mudança na simetria da célula cúbica faz com que o número dos sistemas de deslizamento das discordâncias seja reduzido tornando mais efetivo o bloqueio do movimento das discordâncias.
3. Endurecimento por precipitação e dispersão: a presença de precipitados permite um efetivo bloqueio no movimento de discordâncias. O mecanismo de precipitação e dispersão envolve a formação de uma série de precipitados estáveis e metaestáveis de uma solução sólida supersaturada homogênea. A idéia deste mecanismo é usar estes pequenos precipitados, porém duros, como obstáculos ao movimento das discordâncias e então aumentar a resistência do metal ou liga. Diferentes precipitados oferecem diferentes níveis de resistência ao movimento de discordâncias. Na presença de precipitados o movimento das discordâncias se restringem a dois modos, ou as discordâncias atravessam a barreira via cisalhamento dos precipitados ou elas o contornam, dependendo do grau da coerência entre a estrutura do precipitado e da matriz.

A presença de precipitados, a formação de solução sólida e a criação de defeitos na microestrutura devido a danos por radiação podem induzir o surgimento de tensões residuais na camada superficial. O aumento no campo de forças (tensões residuais) dificulta a movimentação de discordâncias e assim acarretam em um aumento nos valores de dureza (MEYERS e CHAWLA, 1999).

Para a amostra tratadas por II em RT, onde os padrões de raios-X apresentam apenas a formação de γ_N , o mecanismo primário de endurecimento são os danos causados por radiação, contudo, à medida que o nitrogênio é incorporado ao aço há também o endurecimento devido à solução sólida. Já a amostra tratada por II em 350 °C tem por principal mecanismo de endurecimento a solução sólida visto que, a adição de temperatura facilita a recombinação de defeitos do tipo pares de Frenkel (vacância e átomos intersticiais).

A presença das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+X}N nas amostras tratadas por DL e 3IP (Figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6), torna o mecanismo de endurecimento por precipitação e dispersão o principal mecanismo responsável pela alta dureza destas amostras. Endurecimento por solução sólida também participa no endurecimento destas amostras.

É importante observar que quando a principal fase formada é a austenita expandida (γ_N), como é o caso das amostras tratadas por II (Figura 6.2) e para amostra DL8020300°C (Figura 6.3), o aumento na dureza não pode ser apenas atribuído a solução sólida. Como já dito, a austenita expandida é uma fase metaestável supersaturada intersticialmente, livre de precipitados com alta dureza, e, devido a estas características, a dureza de superfícies em que haja a presença predominante de γ_N é também explicada em termos da distorção da rede devida a formação de γ_N . Similarmente ao que ocorre com a martensita, o forte efeito de endurecimento de γ_N pode, em grande parte, ser atribuído à forte interação entre as discordâncias e os campos de deformação “tetragonais” formados pelo N e/ou C em interstícios tetraédricos anisométrico da estrutura tetragonal. Esta “tetragonalidade” causa forte interação entre discordâncias e campos de tensão não-esféricos, e desta maneira, levando a um forte endurecimento (DONG, 2010).

Em um de seus trabalhos, Kliauga e colaboradores (KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998), avaliaram as propriedades mecânicas de dois aços diferentes, um com estrutura austenítica e outro com estrutura ferrítica, ambos nitretados. Neste trabalho foi observado mecanismos de endurecimento diferentes em cada estrutura: na austenita, é causado pelo aumento de átomos intersticiais (solução sólida) e posteriormente por precipitação; na ferrita,

o endurecimento é devido à combinação do nitrogênio com átomos de ferro (precipitação), visto que a ferrita tem baixa solubilidade de nitrogênio, permitindo a precipitação de nitretos com menos nitrogênio incorporado à matriz.

De forma geral, o mesmo pode ser observado neste trabalho. Em condições de tratamento (técnica de tratamento, temperatura, atmosfera, etc.) que propiciam a formação apenas de γ_N (amostras IIN2RT, IIN2350°C e DL8020300°C), a quantidade de nitrogênio não é suficiente para formar precipitados na ferrita. Nas amostras tratadas a 300 °C por 3IP e DL (com exceção de DL8020300°C), as condições de tratamento são adequadas para formar γ' na ferrita, mas não necessariamente na austenita, o que está de acordo com o observado por Larisch *et al.* (LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999) e Lepiesnki *et al.* (LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008), e assim, diferentes mecanismos de endurecimento são observados nas fases oriundas da ferrita e da austenita, sendo então, válido o mecanismo proposto por Kliauga. Quando os tratamentos por 3IP e DL são realizados em temperaturas iguais ou superiores a 350 °C a austenita pode formar também γ' , e então o endurecimento por precipitação é mecanismo principal na camada modificada. Esta suposição necessita de estudos posteriores.

A espessura da camada modificada pode ser estimada através dos perfis de dureza obtidos pela indentação instrumentada, pelo uso da “regra dos 10 %” (FISCHER-CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002). Esta “regra” afirma que para o caso de filmes duros sobre substratos moles, apenas as medidas realizadas nos 10 % iniciais da camada modificada (ou filme) não sofrem influência das propriedades do substrato. Assim, nos casos onde é observado um perfil de dureza na forma de um platô, o tamanho deste corresponde a 10 % do tamanho da camada modificada. Esta regra é confirmada quando comparamos o perfil de dureza da amostra DL6040350°C (Figura 6.10) com uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da mesma amostra atacada quimicamente (Figura 7.2). O perfil de dureza desta amostra apresenta um platô com aproximadamente 300 nm de tamanho, a imagem de MEV apresenta uma camada modificada com espessura média de aproximadamente 3 μm (apresentando valores entre 2,3 e 3,75 μm), cerca de 10 vezes o tamanho do platô. A Figura 7.2 apresenta uma “linha” entre a camada modificada e o substrato, devido à diferença de dureza entre as duas regiões. Durante o polimento desta superfície ocorre a formação de um “degrau” entre o substrato para a camada modificada (superfície mais alta), que é evidenciado pelo ataque químico.

Continuando com a “regra dos 10 %”, podemos inferir que as amostras tratadas por DL a 380 °C apresentam camadas com espessura aproximada de 3,5 μm , visto que os tamanhos dos “platôs” observados para os perfis de dureza destas amostras são de aproximadamente 350 nm (Figura 6.11). Vale ressaltar que os valores de dureza apresentados são comportamentos médios da superfície. Analisando individualmente a camada formada da austenita e da ferrita, observam-se diferenças na espessura das camadas modificadas. Isto ocorre devido à diferença na difusividade e na solubilidade do N nas estruturas da austenita e da ferrita (LARISCH, BRUSKY e SPIES, 1999).

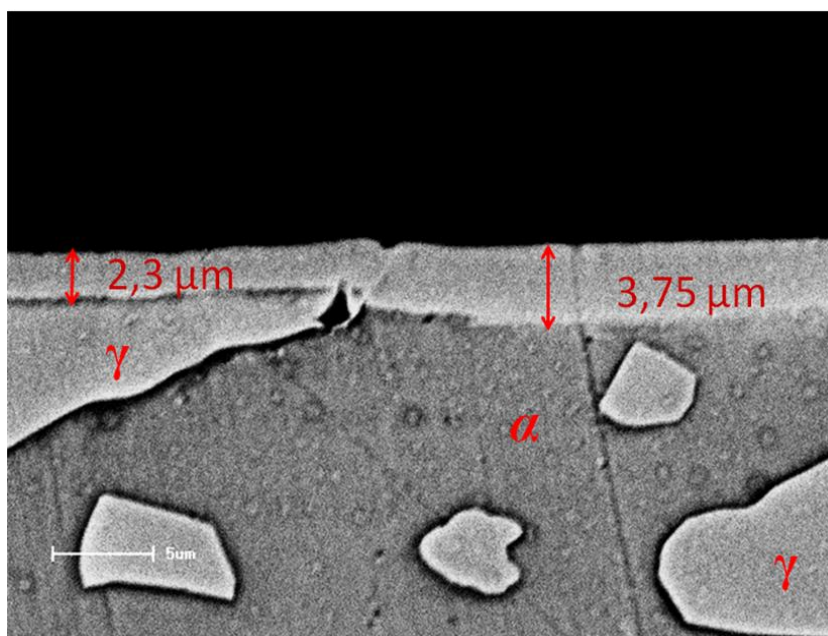


Figura 7.2: Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra DL6040350°C atacada quimicamente (reagente Murakami durante 10 minutos a 90 °C) apresentando diferença na espessura da camada modificada.

O módulo de elasticidade para as amostras tratadas por II, 3IP e DL apresenta valores com grandes dispersões próximas à superfície e nas regiões de platô. Segundo Foerster et. al. (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007), a dispersão existente no módulo de elasticidade na região próxima à superfície é devido à presença de várias fases na microestrutura do aço. Dentre estas fases estão: a austenita (γ) e a ferrita (α); a austenita expandida (γ_N e γ_C) e nitretos ($\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ e $\varepsilon-\text{Fe}_{2+x}\text{N}$). Outro fator que contribui para a dispersão do módulo de elasticidade próximo à superfície é a rugosidade ocasionada pela nitretação por DL, principalmente em tratamentos nas temperaturas de 350 e 380 °C. Durante a indentação

instrumentada, o campo elástico da indentação abrange da camada modificada e o substrato. Quando a camada é muito fina, como é observado para as amostras tratadas por II, 3IP e DL a 300 °C (Figuras 6.13 e 6.14), o substrato tem forte influência sobre o valor do módulo de elasticidade, resultando em valores um pouco maiores que os observados para a amostra referência e em grandes dispersões nos valores do módulo de elasticidade obtido próximo a superfície. Quando a camada é mais espessa, como é o caso das amostras tratadas por DL a 350 e 380 °C, os perfis do módulo de elasticidade exibem dispersões nos valores do módulo de elasticidade em profundidades maiores, profundidades estas equivalentes a aproximadamente 10 % da camada modificada.

7.3 Propriedades tribológicas

O coeficiente de atrito de um par de materiais é dependente do contra corpo, preparação da superfície (grau de limpeza e de rugosidade) e condições de realização do teste. Portanto, a utilidade dos valores do coeficiente de atrito está mais em sua magnitude relativa do que em seus valores absolutos.

De acordo com as curvas do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, observou-se que todas as amostras tratadas apresentam um valor inicial para o coeficiente de atrito inferior a 0,25 e em geral permanecem neste valor por pelo menos 0,20 m de deslizamento. Estes valores provavelmente estão associados à baixa carga aplicada (5 N) e também à camada de óxidos formada na superfície que atua como um filme com baixa resistência ao cisalhamento e devido a sua baixa ductilidade conduz a baixos coeficientes de atrito. Porém, durante o deslizamento este filme pode ser penetrado e uma mudança para altos valores do coeficiente de atrito ocorre (RABINOWICZ, 1995; BHUSHAN, 2002).

As amostras tratadas por II apresentam comportamento semelhante entre si e para a amostra referência. Estas amostras apresentam baixa rugosidade devido ao polimento e ao tratamento por II não gerar mudanças significativas na rugosidade da superfície, mesmo em tratamentos a 350 °C. Nestas condições a interação entre a superfície e a esfera (contra corpo) implica em deformação elástica com a componente adesiva dominando o comportamento friccional. O caráter adesivo para as amostras referência, IIN2RT e IIN2350°C é apresentado na Figura 7.3, através da presença de uma camada de aspecto pastoso devido ao material

compactado na forma de “flocos” e pelas cavidades resultantes do material arrancado devido à aderência. O aumento no início do regime de acomodação está, então, associado com esta interação que leva a um forte atrito adesivo (BHUSHAN, 2002). Isto ocorre devido o comportamento friccional ser fortemente dependente das propriedades microestruturais, como presença de precipitados, tamanho e propriedades mecânicas destes precipitados e espessura da camada modificada (FOERSTER, SERBENA, *et al.*, 2007). Assim, como estas amostras (IIN2RT e IIN2350°C) apresentam microestrutura e propriedades mecânicas similares (formação apenas de γ_N e dureza na região próxima a superfície entre 12 e 13 GPa) espera-se que estas tenham comportamento friccional semelhante. De fato é isto que ocorre.

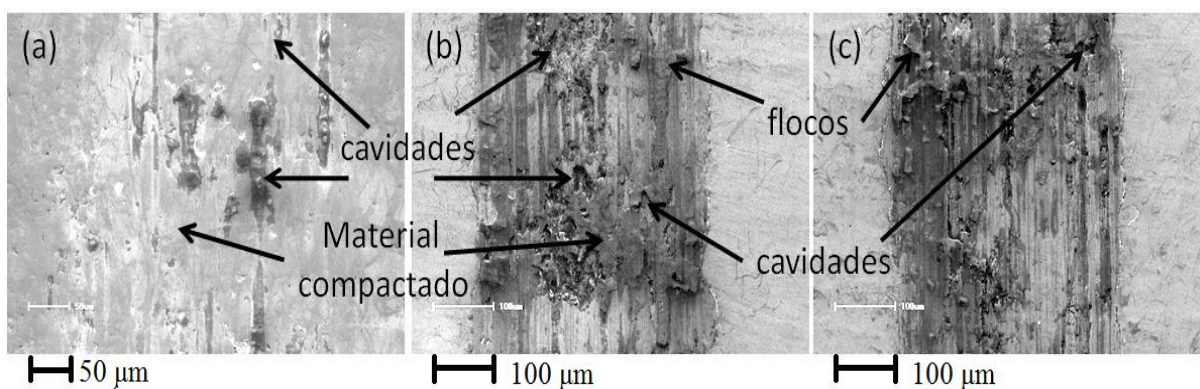


Figura 7.3: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter adesivo: (a) amostra referência; (b) IIN2RT; e (c) IIN2350°C.

As amostras tratadas por 3IP apresentam diferenças em seus padrões de difração de raios-X, e isto, conseqüentemente, se reflete nas propriedades mecânicas e no comportamento friccional. A amostra 3IPN2300°C apresenta apenas a formação de uma fina camada modificada composta apenas de γ_N e pequenos precipitados de γ' , formando uma camada relativamente dura (aproximadamente 8 GPa). Isto possibilita um maior regime de acomodação com baixo coeficiente de atrito. A diminuição do coeficiente de atrito está associada com a compactação de pequenas asperidades de superfícies duras devido à deformação plástica, resultando em uma diminuição do caráter abrasivo do comportamento friccional (BHUSHAN, 2002). Contudo, após a compactação destas asperidades o desgaste volta a ter uma maior predominância do caráter adesivo, apresentando material compactado e cavidades (Figura 7.4-a), antes da transição para o regime estacionário. Esta transição é observada pela oscilação no coeficiente de atrito na região próxima a transição entre R.A. e R.E. Já a amostra 3IPN2350°C apresenta a formação de γ_N , γ' e ϵ . A maior variedade de

precipitados duros e dispersos na superfície facilita a ejeção e compactação de partículas (Figura 7.4-b), ocasionando um aumento no coeficiente de atrito (desgaste abrasivo em sistema de três corpos). Porém, é observada uma leve oscilação no coeficiente de atrito próximo a transição entre R.A. e R.E., o que sugere uma retomada do caráter adesivo no coeficiente de atrito (Figura 7.4-b). Lembrando mais uma vez que as amostras tratadas por 3IP apresentaram problemas referente à temperatura de tratamento, e como já dito, sendo então, tais temperaturas assumidas como temperaturas médias de tratamento.

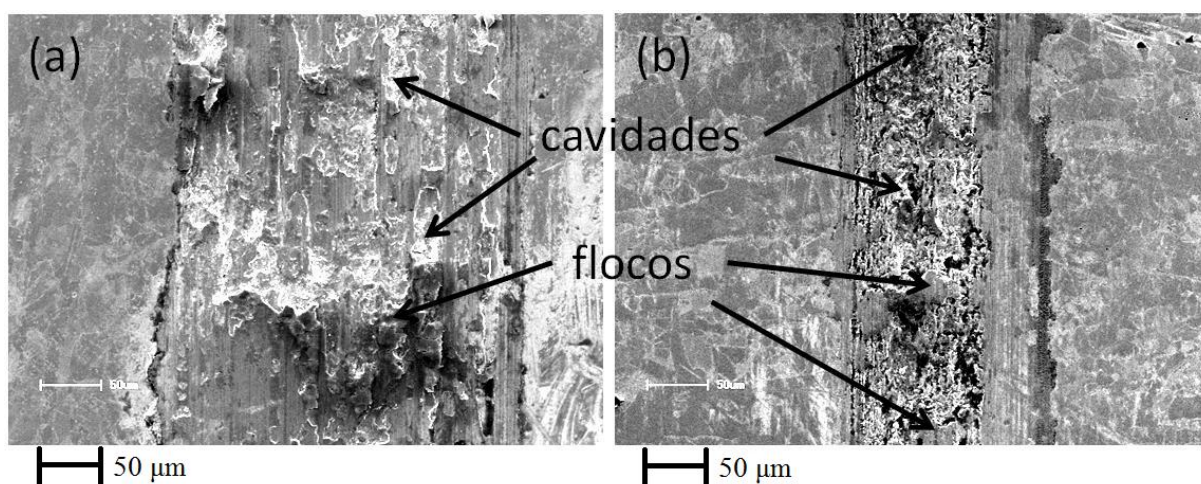


Figura 7.4: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter adesivo: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2350°C.

As amostras nitretadas (atmosfera composta apenas por N_2 e H_2) por DL em 300 e 350 °C apresentam comportamento similar para o aumento do coeficiente de atrito, com diferença na distância de deslizamento para o regime de acomodação. Estas amostras apresentam comportamento friccional mais abrasivo (formação de sulcos, Figura 7.5). Neste caso, o aumento no coeficiente de atrito está associado com uma interação do tipo “arado” que cria sulcos dentro da trilha devido à asperidades e partículas ejetadas presas entre a superfície e o contra corpo (BHUSHAN, 2002).

A adição de carbono na atmosfera nitretante resulta em uma morfologia diferente da superfície modificada comparada a amostra nitretadas (Figura 7.6). O processo parece produzir além de uma camada modificada, um fino filme de carbono amorfo sobre a superfície que atua como lubrificante durante o ensaio tribológico. A 300 °C este filme parece ser extremamente fino, de modo a não influenciar significativamente o comportamento

tribológico, e assim a amostra DL9802300°C apresenta um comportamento friccional semelhante aos das amostras DL6040350°C, DL8020350°C e DL2080350°C, porém, com um regime de acomodação muito mais curto. Contudo, a amostra DL9802350°C apresenta um comportamento friccional típico de pares metálicos lubrificados (RABINOWICZ, 1995; BOWDEN e TABOR, 2001), provavelmente resultante da grande quantidade de carbono na superfície (filme), de modo que não é observado transição entre regime de acomodação e regime estacionário (nas condições de realização do teste).

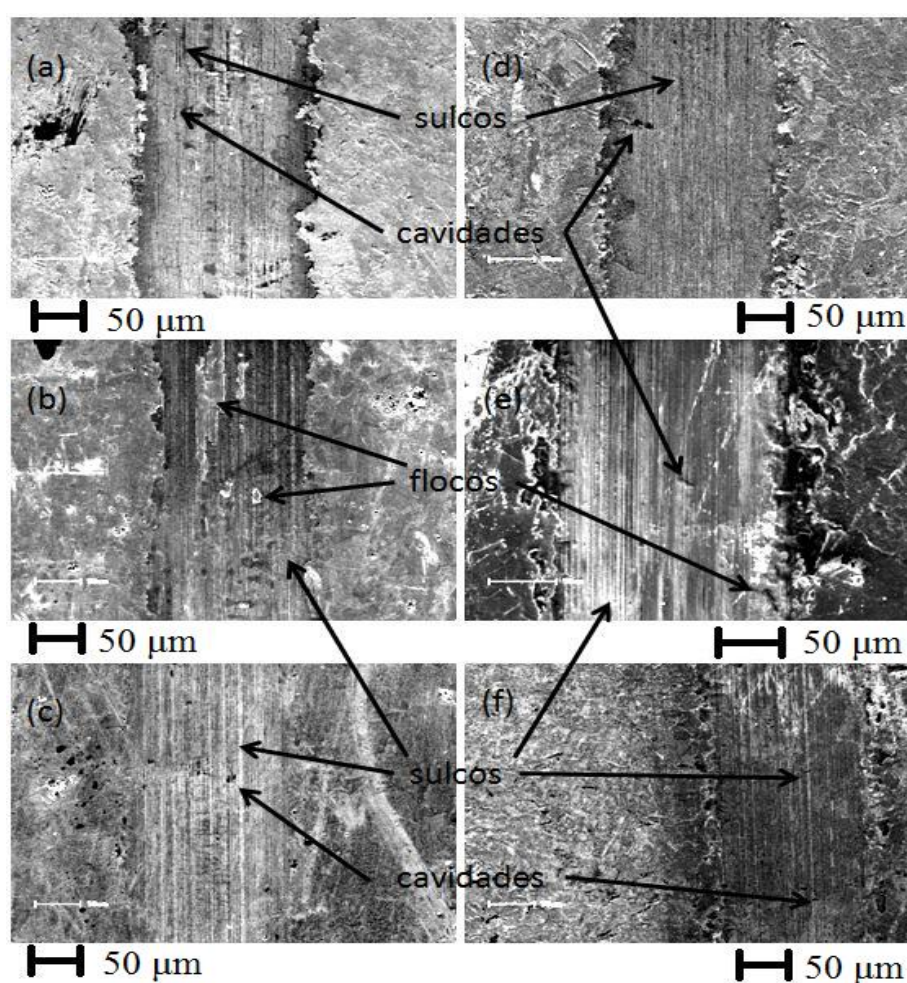


Figura 7.5: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter abrasivo: (a) DL2080300°C; (b) DL6040300°C; (c) DL8020300°C; (d) DL2080350°C; (e) DL6040350°C; (f) DL8020350°C.

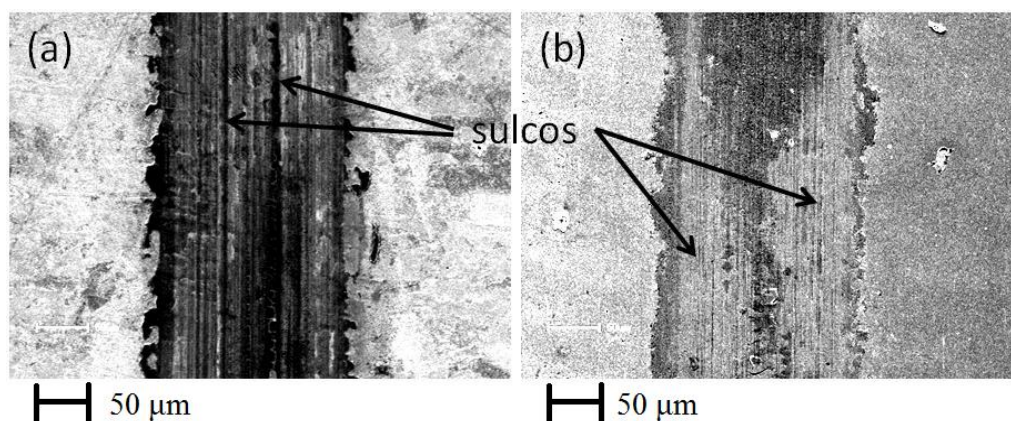


Figura 7.6: Imagens obtidas por MEV da parte central das trilhas do teste tribológico apresentando o caráter abrasivo: (a) DL9802300°C; (b) DL9802350°C.

Muitos mecanismos têm sido propostos para explicar o desgaste em pares de metálicos. No caso do desgaste adesivo, onde ocorre a formação de junções entre as superfícies dos materiais em contato, uma das teorias bem reconhecidas, diz que o desprendimento de fragmentos ocorre por cisalhamento na superfície original ou em regiões fracas em um dos dois corpos próximas às junções (BOWDEN e TABOR, 2001; BHUSHAN, 2002). Em muitos casos é esperado que a forte adesão na junção seja menor que a resistência à “quebra” da junção em regiões locais vizinhas a junção. Então, a quebra ocorre na interface na maioria das junções e não ocorre o desgaste. Em uma pequena fração das junções a quebra ocorre em um dos corpos e um pequeno fragmento pode ficar aderido na outra superfície. Estes fragmentos têm forma de blocos irregulares. Embora este fragmento esteja aderido a uma superfície, durante o deslizamento este fragmento pode se desprender da superfície e resultar em uma partícula solta. A formação de uma partícula solta, muitas vezes resulta em mudanças químicas no fragmento, que por possuírem grandes áreas superficiais tendem a oxidar rapidamente, o que reduz o caráter adesivo, assim estas partículas podem ser compactadas dentro da trilha ou acumuladas nas extremidades, como é observado na Figura 7.7. Quando compactadas, estas partículas formam uma nova superfície, que durante o deslizamento se desgasta e novamente forma junções e partículas. De forma que o resultado final observado na trilha de desgaste, quando este mecanismo é predominante, é a presença de material compactado, material removido (cavidades) e pequeno acúmulo de material nas extremidades (BHUSHAN, 2002). Tal comportamento é observado para as amostras referência e tratadas por II e 3IP, nas Figuras 7.3, 7.4 e 7.7.

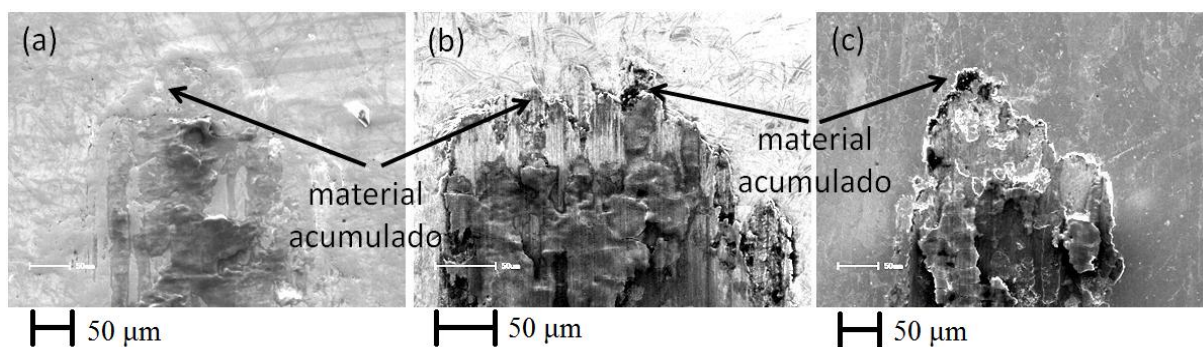


Figura 7.7: Imagens obtidas por MEV apresentando o material acumulado nas extremidades da trilha de desgaste para as amostras: (a) referência; (b) IIN2RT; e (c) 3IPN2300°C.

No caso do desgaste abrasivo, o desgaste ocorre devido à deformação causada por asperidades de uma das superfícies ou por partículas de material removido ou por contaminantes (CZICHOS, 1992). O material removido via deformação plástica durante a abrasão pode ocorrer por diversos modos de deformação. Os modos observados aqui são “tipo arado” e formação de bordas do tipo abrasivo (nos extremos da trilha) por material acumulado (BHUSHAN, 2002). A deformação do tipo arado resulta em uma série de sulcos no interior da trilha de desgaste como um resultado do escoamento plástico de um material mole, como observado nas Figuras 7.5 e 7.6. Neste processo, material é deslocado do sulco para os lados deste sem desprendimento de material. A repetição deste processo ocasiona a formação de bordas nas laterais da trilha de desgaste independente se há ou não a formação de partículas de desgaste (BHUSHAN, 2002). Estas bordas laterais a trilha de desgaste são evidentes nas amostras tratadas por DL, embora também sejam observadas nas amostras tratadas por 3IP, como é apresentado na Figura 7.8. Este processo pode também causar deformação plástica (bandas de deslizamento) na região externa (porém próxima) da trilha, o que é também observado na Figura 7.8.

Segundo Bhushan (BHUSHAN, 2002), na formação de bordas nas extremidades do tipo abrasivo, uma “ponta” interage com a superfície semelhante a um arado, porém, ao invés de deslocar material para o lado, acumula material a sua frente (Figura 7.9-a e 7.9-b). Nesta situação apenas uma pequena quantidade de material é deslocado do sulco para os lados. Quando há a formação de partículas de desgaste, estas podem ser acumuladas junto ao material da borda formada, ou ainda ejetada para fora da trilha (Figura 7.9-c e 7.9-d), comumente chamadas de “*debris*” (do inglês: “cavacos”).

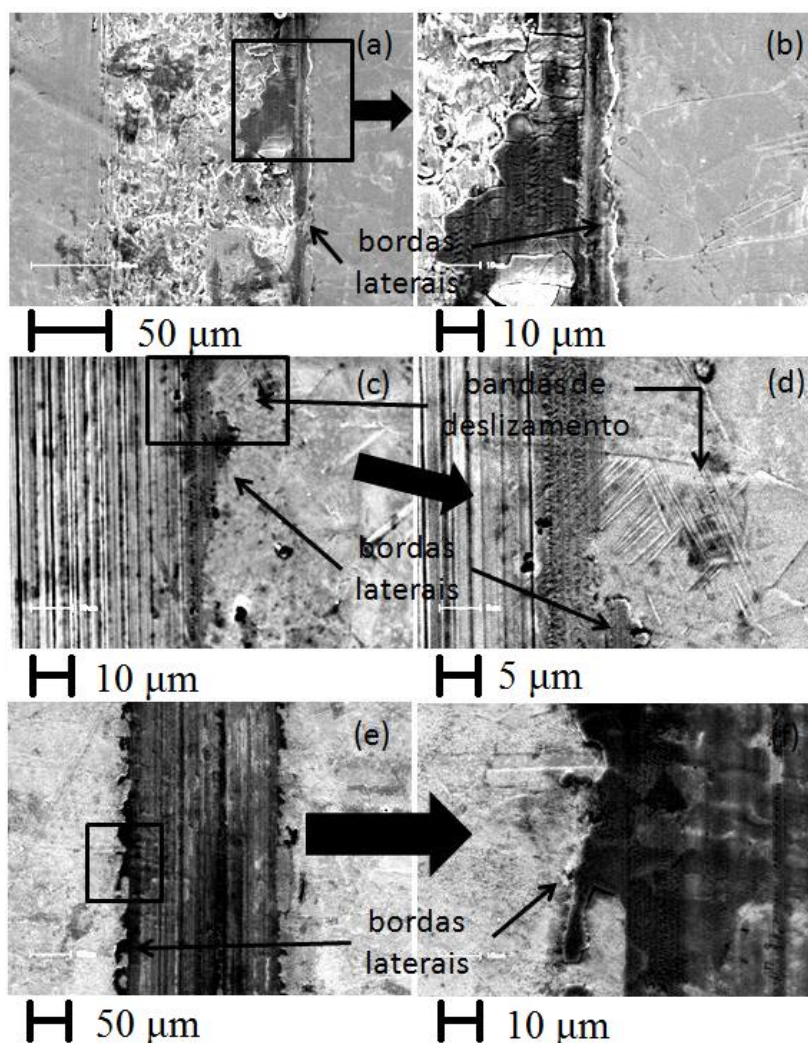


Figura 7.8: Imagens obtidas por MEV apresentando bordas laterais e bandas de deslizamento para diferentes condições de tratamento em diferentes ampliações: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2300°C; (c) DL8020300°C; (d) DL8020300°C; (e) DL9802350°C; e (f) DL9802350°C.

É conhecido da literatura que o desgaste, assim como o coeficiente de atrito, é fortemente dependente das propriedades mecânicas das superfícies em contato (BHUSHAN, 2002; RABINOWICZ, 1995). Em geral, tem-se que materiais mais duros possuem menor desgaste. E isto é observado neste trabalho. Segundo Kliauga (KLIAUGA, POHL e KLAFFKE, 1998), a tendência de redução de desgaste pode ser explicada pela redução de penetração de contato da esfera (contra corpo), devido à alta dureza, a qual pode diminuir a área de contato bem como o volume deformado sob a esfera. As superfícies tratadas em condições favoráveis para a formação de camadas com alta dureza, devido à presença de precipitados duros, apresentam reduções de até 90 % no desgaste em relação à amostra referência o que concorda com o observado na literatura (BOWDEN e TABOR, 2001;

BHUSHAN, 2002; LEPIENSKI, NASCIMENTO, *et al.*, 2008; FOERSTER, ASSMANN, *et al.*, 2010; MÄNDL, GÜNZEL, *et al.*, 1998).

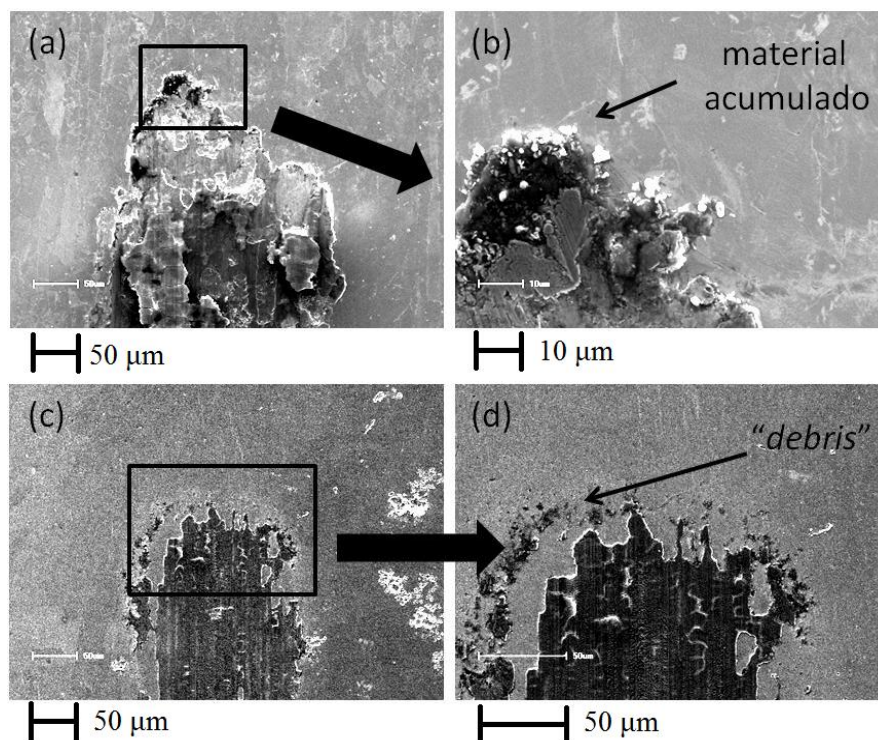


Figura 7.9: Imagens obtidas por MEV apresentando material acumulado (abrasivo) e “debris” em diferentes ampliações: (a) 3IPN2300°C; (b) 3IPN2300°C; (c) DL9802300°C; e (d) DL9802300°C.

Observa-se que em tratamentos realizados por DL o desgaste é predominantemente abrasivo. Em seus trabalhos, Buhagiar e colaboradores (BUHAGIAR, LI e DONG, 2009; BUHAGIAR, QIAN e DONG, 2010), atribuem este comportamento a microestrutura formada principalmente, por austenita expandida (γ_N e γ_C) na superfície de aços austeníticos. Dong relata que a microestrutura de camadas modificadas com predominante presença de austenita expandida é caracterizada por uma complexa “mistura” de discordâncias e alta concentração de falhas de empilhamento, as quais diminuem a tendência de deslizamentos cruzados de discordâncias. Isso impede a deformação plástica nas vizinhanças das junções formadas no contato adesivo, resultando em uma quebra na própria junção, o que diminui o desgaste adesivo. Assim, a presença de austenita expandida, tanto por N como por C, é benéfico contra o desgaste adesivo.

Pequenas diferenças no comportamento tribológico em função da atmosfera nitretante são observados por Taktak e colaboradores (TAKTAK, GUNES, *et al.*, 2008). Em seu trabalho, Taktak observa que superfícies de aços nitretados por DL em atmosferas (compostas por N_2+H_2) ricas em H_2 apresentam significativa redução no coeficiente de atrito e aumento na resistência ao desgaste quando comparado a aços nitretados em atmosferas pobres em H_2 , ou mesmo atmosferas compostas por somente N_2 . Eles atribuem esta diferença à maior eficiência de nitretação em atmosferas de N_2+H_2 na formação de nitretos.

Capítulo 8: Conclusões

Este trabalho teve por principais objetivos estudar e avaliar as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) e tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) de superfícies do aço inoxidável duplex LDX2101 modificadas pelas técnicas de Implantação Iônica (II), Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) e por Descarga Luminosa (DL), bem como identificar os mecanismo responsáveis pelas mudanças obtidas nestas propriedades. Sobre os estudos realizados, as principais conclusões obtidas são apresentadas a seguir:

- Os padrões de difração de raios-X indicam que a formação de diferentes fases (γ_N , γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2+X}N) na camada modificada é fortemente dependente das condições de tratamento, principalmente da técnica utilizada e da temperatura.
- A nitretação realizada pelo processo de II apresentou a formação somente de γ_N , mesmo quando o tratamento foi realizado em 350 °C. O que indica que mesmo com caráter balístico do processo, que permite ultrapassar a camada de óxidos, a nitretação por II não é capaz de produzir fases como γ' -Fe₄N, e ϵ -Fe_{2+X}N, mesmo com o auxílio da temperatura (350 °C).
- Os resultados obtidos para os tratamentos realizados por 3IP apresentaram divergências quando comparados aos resultados encontrados na literatura. Estas divergências são atribuídas a problemas no controle da temperatura de tratamento, de modo que esta apresentou grandes flutuações. Assim sendo, as temperaturas designadas são consideradas temperaturas médias de tratamento.
- A nitretação por 3IP apresenta a formação de γ_N e γ' -Fe₄N em 300 °C e de γ_N , γ' -Fe₄N, e ϵ -Fe_{2+X}N em 350 °C. Esta diferença está associada com o *sputtering* devido ao nitrogênio durante a nitretação que promove a remoção da passiva de óxidos e a

presença de espécies ativas na atmosfera ionizada que se depositam na superfície auxiliando a formação de diferentes fases na camada modificada.

- A presença de H_2 na atmosfera nitretante, bem como a realização de um pré-tratamento com H_2 (*pré-sputtering*) aumenta a eficiência do processo de nitretação/nitrocementação por DL. Este aumento na eficiência se deve a remoção da camada passiva de óxidos da superfície pelo pré-tratamento e pelo processo de *sputtering* durante a nitretação/nitrocementação que possibilita a maior formação de espécies ativas, resultando em uma maior adsorção e difusão de nitrogênio na superfície.
- Os resultados obtidos pela difração de raios-X, para as amostras tratadas por DL, indicam que atmosferas com maior quantidade de hidrogênio na sua composição, são mais eficientes para a formação de diferentes fases (γ_N , γ' - Fe_4N e ϵ - $Fe_{2+x}N$).
- Não foi observada a formação de composto ou mudanças microestruturais com a realização apenas do pré-tratamento com H_2 na amostras tratadas por DL. Portanto, sua influência está apenas na remoção da camada passiva de óxidos de cromo da superfície.
- As amostras tratadas apresentaram valores para dureza entre 8 e 20 GPa próximo a superfície (aproximadamente 60 nm), o que representa um aumento superior a 6 vezes comparado a valores de dureza obtidos para a amostra referência (3,1 GPa). As maiores durezas foram observadas para as amostras nitretadas por DL em 380 °C. Ambas as amostras tratadas por II apresentam dureza superficial com valores entre 12 e 13 GPa. As amostras tratadas por 3IP apresentaram durezas de aproximadamente 9 e 19 GPa para tratamentos realizados em temperatura ambiente (RT) e em 350 °C respectivamente.

- Tanto a dureza como o módulo de elasticidade são influenciados pelas propriedades microestruturais da camada modificada (presença de solutos, presença de precipitados, tamanho e estequiometria dos precipitados presentes). A presença do nitreto γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N são determinantes para a obtenção de altos valores de dureza.
- O aumento da dureza nas superfícies modificadas pode ser atribuído à diferentes mecanismos de endurecimento: (a) danos por radiação; (b) solução sólida; e (c) por precipitação e dispersão; que associados a tensões residuais, dificultam o movimento de discordâncias (deformação plástica), resultando em altos valores de dureza.
- Com a análise dos perfis de dureza (regra dos 10 %) e pelos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para secções transversais quimicamente atacadas, foram observadas camadas modificadas com espessura superior a 3 μ m, para amostras tratadas por DL em 350 e 380 °C.
- As propriedades tribológicas apresentaram forte dependência das propriedades microestruturais e mecânicas das superfícies modificadas. Em geral, observou-se que superfícies de maior dureza apresentam redução no coeficiente de atrito e aumento na resistência ao desgaste.
- As amostras tratadas por II apresentaram curvas do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento similares à amostra referência, devido à nitretação não ter ocasionado significativas diferenças na morfologia da superfície e também devido a espessura da camada modificada ser muito pequena. Já as amostras tratada por 3IP apresentam o coeficiente de atrito com regimes de acomodação maiores que os obtidos para a amostra referência e para as amostras tratados por II. Isto está associado com um desgaste inicialmente abrasivo, mas que com a compactação de asperidades torna-se adesivo.

- As amostras tratadas por DL apresentam desgaste com comportamento predominantemente abrasivo. Isto está associado com uma interação do tipo “arado” que cria sulcos dentro da trilha devido à asperidades e partículas ejetadas presas entre a superfície e o contra corpo.
- O melhor resultado para o coeficiente de atrito foi obtido para a amostra nitrocementada por DL em 380 °C, na qual manteve um valor constante de aproximadamente 0,15 durante todo o ensaio tribológico, não apresentando transição entre o regime de acomodação (“*running-in*”) e o regime estacionário.
- Um aumento significativo na resistência ao desgaste foi observado para as amostras tratadas por DL (redução entre 85 e 90 % no desgaste em relação à amostra referência). As amostras nitretadas por II e 3IP apresentaram redução no desgaste inferior a 50 % em relação à amostra referência.
- Não foi observada diferença significativa no desgaste entre amostras nitrocementadas e nitretadas por DL. Contudo, a presença de carbono na atmosfera nitretante favorece a formação de um filme fino de carbono sobre a superfície que atua como lubrificante, melhorando o comportamento friccional, principalmente em temperaturas de tratamento de 350 °C.

Em resumo, considerando os resultados obtidos para cada técnica de modificação de superfícies, e avaliando a relação custo-benefício destas técnicas, concluímos que tratamentos em baixa temperatura (300 °C) realizados por DL são mais indicados para obtenção de superfícies mais duras e conseqüentemente, mais resistentes ao desgaste.

Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de dar continuidade ao estudo iniciado na presente dissertação, algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionados:

- Utilizar a metodologia empregada neste trabalho, em nitreções com uso das técnicas de rádio frequência e descarga luminosa com gaiola catódica, a fim de realizar um estudo comparativo entre estas técnicas e as utilizadas neste trabalho.
- Realizar tratamentos por 3IP com atmosferas compostas por diferentes frações de N_2 e H_2 , e pré-tratamentos com H_2 , avaliando a potencialidade desta técnica na modificação de superfícies de aços duplex.

Divulgação dos Resultados

A seguir, são relacionados os resultados divulgados em revistas científicas e apresentações em congressos decorrentes de trabalhos realizados no durante o curso de mestrado.

Artigos publicados em periódicos

1. Foerster, C.E., ASSMANN, A., da Silva, S.L.R., Nascimento, F.C., Lepienski, C.M., Guimarães, J.L., Chinelatto, A.L. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties. **Surface & Coatings Technology**. v.204, p.3004 - 3008, 2010.

Artigos submetidos em periódicos

1. ASSMANN, A., Foerster, C.E., Serbena, F.C., Lepienski, C.M., Chinelatto, A.L. Mechanical and tribological properties of LDX2101TM duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding. **IEEE Transactions on Plasma Science**. 2011.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. FOERSTER, C. E., ASSMANN, A., SERBENA, F. C., SILVA, S. L. R., LEPIENSKI, C. M., CHINELATTO, A. L., UEDA, M. A Comparative Study About Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Duplex Steel To Different Ion Nitriding Processes In: **Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering**, 2010, Garmisch-Partenkirchen.

2. SCHIBICHESKI, B. C. E., SILVA, S. L. R., ASSMANN, A. Caracterização Microestrutural de Aço Inoxidável AISI 304 Nitretado por Plasma In: **XIX Encontro Anual de Iniciação Científica, 2010.**
3. ASSMANN, A., FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., SILVA, S. L. R., CHINELATTO, A. L., LEPIENSKI, C. M. Effects of Glow Discharge Nitriding on Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Duplex Steel In: **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010**, Águas de Lindóia - SP.
4. ASSMANN, A., FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., SILVA, S. L. R., CHINELATTO, A. L., LEPIENSKI, C. M. Mechanical and Tribological Properties of AISI 304 Stainless Steel Nitrocarburized by Glow Discharge In: **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010**, Águas de Lindóia – SP.
5. FOERSTER, C. E., ASSMANN, A., SILVA, S. L. R., NASCIMENTO, F. C., LEPIENSKI, C. M., GUIMARAES, J. R., CHINELATTO, A. L. AISI 304 Nitrocarburized at Low Temperature: Mechanical and Tribological Properties In: **10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2009**, São José dos Campos - SP
6. FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., ASSMANN, A., SILVA, S. L. R., LEPIENSKI, C. M., GUIMARAES, J. R., CHINELATTO, A. L. Mechanical and Tribological Characterization of LDX2101 Duplex Steel Submitted to Glow Discharge Nitriding In: **10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2009**, São José dos Campos - SP.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. ASSMANN, A., FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., SILVA, S. L. R., CHINELATTO, A. L., SANTOS, I. Influência das Condições de Tratamento Sobre as Propriedades Mecânicas e Tribológicas do Aço LDX 2101 Nitretado e Nitrocementado por Descarga Luminosa In: **IX Encontro de Pesquisa da UEPG e III Simpósio de Pós-Graduação, 2010**, Ponta Grossa.
2. ASSMANN, A., FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C., LEPIENSKI, C. M., CHINELATTO, A. L., UEDA, M., GUIMARAES, J. R. LDX 2101 Duplex Steel Nitriding by Glow Discharge at Low Temperature In: **1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, 2010**, Sorocaba.
3. SILVA, S. L. R., SCHIBICHESKI, B. C. E., ASSMANN, A., SERBENA, F. C., FOERSTER, C. E. Microstructure Characterization of the AISI 304 Stainless Steel Nitrited at Low Temperature In: **XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CBRAVIC, 2010**, Campos do Jordão - SP.

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis no (a) **Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, 2010**. (Congresso) A Comparative Study About Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Duplex Steel To Different Ion Nitriding Processes.
2. Apresentação Oral no (a) **XIX Encontro Anual de Iniciação Científica, 2010**. (Encontro) Caracterização Microestrutural de Aço Inoxidável AISI 304.

3. Apresentação de Pôster / Pannel no (a) **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2010. (Encontro) Effects of Glow Discharge Nitriding on Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Diplex Steel.
4. Apresentação de Pôster / Pannel no (a) **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2010. (Encontro) Mechanical and Tribological Properties of AISI 304 Stainless Steel Nitrocarburized by Glow Discharge, 2010
5. Apresentação Oral no (a) **IX Encontro de Pesquisa da UEPG e III Simpósio de Pós-Graduação**, 2010. (Encontro) Influência das Condições de Tratamento Sobre as Propriedades Mecânicas e Tribológicas do Aço LDX 2101 Nitretado e Nitrocementado por Descarga Luminosa.
6. Apresentação de Pôster / Pannel no (a) **1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos**, 2010. (Encontro) LDX 2101 Duplex Steel Nitriding by Glow Discharge at Low Temperature.
7. Apresentação de Pôster / Pannel no (a) **XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CBRAVIC**, 2010. (Congresso) Microstructure Characterization of the AISI 304 Stainless Steel Nitrited at Low Temperature.
8. Apresentação de Poster / Pannel no (a) **10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition**, 2009. (Congresso) AISI 304 Nitrocarburized at Low Temperature: Mechanical and Tribological Properties.

Referências

ALVES JR, C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFERN, 2001.

ALVES JR, C. et al. Use of Cathodic Cage in Plasma Nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2450-2454, 2006.

AMIRI, S.; MORADSHAHI, M. Influence of different layer microstructures induced by different gas composition on corrosion behavior of plasma nitrided stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7375-7381, 2007.

ASM HANDBOOK. Metallgraphy and microstructure of case-hardening steel. In: COMMITE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], 2004. p. 2733.

ASSMANN, A. **Aços Austeníticos Nitretados Por Plasma**. Ponta Grossa: [s.n.], 2006. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

BARANOWSKA, J.; FRANKLIN, S. E.; PELLETIER, C. G. N. Tribological Behaviour and Mechanical Properties of Low Temperature Gas Nitrited Austenitic Steel in Relation to the Morphology. **Wear**, v. 259, p. 432-438, 2005.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

BLAWERT, C. et al. Plasma Immersion Ion Implantation of Stainless Steels: Austenitic Stainless Steel in Comparison to Austenitic-Ferritic stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 85, p. 15-27, 1996.

BLAWERT, C. et al. Structure and Composition of Expanded Austenite Produced by Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation os Stainless Steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surface & Coatings Technology**, v. 116-119, p. 189-198, 1999.

BLAWERT, C. et al. Characterization of Duplex Layer Structure Produced by Simultaneous Implantation of Nitrogen and Carbon into Austenitic Stainless X5CrNi189. **Surface & Coatings Technology**, v. 128-129, p. 219-225, 2000.

BOWDEN, F. P.; TABOR, D. **The Friction and Lubrification of Solids**. Oxford: Claredon Press, 2001.

BROOKS, C. R. **Principles of the Surface Treatment of Steels**. 1° Edition. ed. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1992. 288 p.

BROTZEN, F. R. **Mechanical Properties of Thin Films**. Curitiba: [s.n.], 1998. 23-52 p. 13° CBECIMAT - VI SEMEL (Apostila) 1998.

BUHAGIAR, J.; LI, X.; DONG, H. Formation and microstructural characterization of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 330-335, 2009.

BUHAGIAR, J.; QIAN, L.; DONG, H. Surface property enhancement of Ni-free medical grades austenitic stainless steel by low-temperature plasma carburising. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 388-395, 2010.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7° Edição. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHANG, G. S. et al. Eletronic Structure and Nitride Formation on Ion-Implanted AISI 304L Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 112, p. 291-294, 1999.

CHEN, F. S.; CHANG, C. N. Effect of CH₄ Addition on Plasma Nitrocarburizing of Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 173, p. 9-18, 2003.

COLLINS, G. A. et al. Nitriding of Austenitic Stainless Steel by Plasma Immersion Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 74-75, p. 417-424, 1995.

COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. Plasma Immersion Ion Implantation of Steels. **Materials Science and Engineering**, v. A139, p. 171-178, 1991.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Upper Saddler River: Prentice Hall, 2001.

CZERWIEC, T.; MICHEL, H.; BERGMANN, E. Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, trechnology and results. **Surface & Coatings Technology**, v. 108-109, p. 182-190, 1998.

CZICHOS, H. Presentation if Friction and Wear Data. In: COMMITE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 18: Friction, Lubrification and Wear Technology, 1992. p. 1879.

DE SOUSA, R. R. M. **Nitretação Iônica Sem Efeito de Borda**: Desenvolvimento e Avaliação de Uma Nova Técnica. Natal: [s.n.], 2006. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DE SOUZA, G. B. **Estudo das Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Ttânio Nitretado por Plasma**. Ponta Grossa: [s.n.], 2001. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

DE SOUZA, G. B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas Para Aplicação Biomédica**. Curitiba: [s.n.], 2010. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DONG, H. S-phase Surface Engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr Alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

FENSKE, G. R. Ion Implantation. In: COMMITE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 18: Friction, Lubrification and Wear Technology, 1992. p. 1879.

FERNADES, F. A. P. et al. Ion Nitriding of a Superastenic Stainless Steels: Wear and Corrosion Characterization. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3087- 3090, 2010.

FEWELL, M. P. et al. The nature of expanded austenite. **Surface & Coatings Technology**, v. 131, p. 300-306, 2000.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York: Springer-Verlag, 2004.

FOERSTER, C. E. **Ferro e Aço Implantados com Nitrogênio e Irradiados com Gases Nobres**: Estudo Sobre Dissolução e Comportamento Térmico dos Nitretos e Carbonitretos. Porto Alegre: [s.n.], 1994. 166 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

FOERSTER, C. E. et al. Mechanical and Tribological Properties of AISI 304 Stainless Steel Nitrited by Glow Discharge Compared to Ion Implantation and Plasma Immersion Ion Implantation. **Nuclear Instruments and Methods un Physics Research B**, v. 257, p. 732-736, 2007.

FOERSTER, C. E. et al. AISI 304 Nitrocarburized at Low Temperature: Mechanical and Tribological Properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3004-3008, 2010.

GULHÁEV, A. P. **Metais e Suas Ligas (Tomo 1)**. Moscou: Mir, v. 1, 1981a.

GULHÁEV, A. P. **Metais e Suas Ligas (Tomo 2)**. Moscou: MIR, v. 2, 1981b.

HIGGINS, R. A. **Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia**. São Paulo: Difel, 1982.

HONEYCOMBE, R. W. **Aços Microestrutura e Propriedades**. Londres: Edward Arnold Ltd, 1981.

KLIAUGA, A. M.; POHL, M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex atainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 98, p. 1205-1210, 1998.

KLIAUGA, A. M.; POHL, M.; KLAFFKE, D. A Comparison of the Friction and Reciprocating Wear Behavior Between an Austenitic (X 2 CrNiMo 17 13 2) and a Ferritic (X 1 CrNiMoNb 28 4 2) Stainless Steel After Nitrogen Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 102, p. 237-244, 1998.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. -J. Plasma Nitriding of Stainless Steels at Low Temperatures. **Surface & Coatings Technology**, v. 116-119, p. 205-211, 1999.

LARSEN-BASSE, J. Introduction to Friction. In: COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 18: Friction, Lubrification and Wear Technology, 1992. p. 1879.

LEIGH, S. et al. The Influence of Ion Energy on the Nitriding Behaviour of Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 85, p. 37-43, 1996.

LEPIENSKI, C. M. et al. Glow Discharge Nitriding in AISI 304 at Different Nitrogen-Hydrogen Atmospheres: Structural, Mechanical and Tribological Properties. **Materials Science & Engineering A**, v. 489, p. 201-206, 2008.

LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. **Introdução as Modernas Técnicas de Medidas de Propriedades Mecânicas de Superfícies**. Curitiba: [s.n.], 1998. 4-22 p. 13° CBECIMAT - VI SEMEL (Apostila) 1998.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1° Edition. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.

MÄNDL, S. et al. Nitriding of Austenitic Stainless Steels Using Plasma Immersion Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 100-101, p. 372-376, 1998.

MÄNDL, S. et al. Annealing Behaviour of Nitrogen Implanted Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 128-129, p. 423-428, 2000.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration Dependent Nitrogen Diffusion Coefficient in expanded austenite Formed by Ion Implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 9737-9742, 2002.

MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 74-75, p. 412-416, 1995.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1982.

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

MICHEL, H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 72, p. 103-111, 1995.

MIKOWSKI, A. **Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares**. Curitiba: [s.n.], 2008. 178 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

NASCIMENTO, F. C. et al. Structural, Mechanical, and Tribological Properties of AISI 304 and AISI 316L Steels Submitted to Nitrogen-Carbon Glow Discharge. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1045-1053, 2009.

NOSEI, L. et al. Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding. **Thin Solid Films**, v. 468, p. 134-141, 2004.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. **Journal of Material Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Hemus, 1997.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. São Paulo: Hemus, 1994.

PARASCANDOLA, S.; MOLLER, W.; WILLIAMSON, D. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2194-2196, 2000.

PINTO, T. B. **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e da precipitação de fases frágeis**. Campinas: [s.n.], 2001. 214 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2001.

RABINOWICZ, E. **Friction and Wear of Materials**. Second Edition. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RADZIKOWSKA, J. M. Metallography and microstructure of cast iron. In: COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 9: Metallography and Microstructures, 2004. p. 2733.

RIERSON, H. O. Chemical Vapor Deposition of Nonsemiconductor Materials. In: COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 5: Surface Engineering, 1992. p. 2535.

RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E. The Influence of the Sputtering Process on the Constitution of the Compound Layers Obtained by Plasma Nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 174-175, p. 1201-1205, 2003.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, p. 23-38, 2002.

SAMANDI, M. et al. Microstructure, Corrosion and Tribological Behaviour of Plasma Immersion Ion-Implanted Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 59, p. 261-266, 1993.

SAMANDI, M. et al. Significance of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behavior of austenitic stainless steel. **Journal Vacuum Science Technology B**, v. 12, n. 2, p. 935-939, 1994.

SÁNCHEZ, R. et al. **Effects of Composition and Thermal History on the Phase Balance and Elements Distribution of standard and Modified Duplex Stainless**. Fourth Stainless Steel Science and Market Congress. Paris: [s.n.], 2002. Conference Proceedings.

SCZANCOSKI, J. C. **Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Al Submetido a Nitrocementação Por Implantação Iônica**. Ponta Grossa: [s.n.], 2005. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

SILVA, S. S. et al. Hybrid Processing of Ti-6Al-4V Using Plasma Immersion Ion Implantation Combined With Plasma Nitriding. **Materials Research**, v. 9, p. 97-100, 2006.

TAKTAK, S. et al. Effect of N₂ + H₂ gas mixtures in plasma nitriding on tribological properties of duplex surface treated steels. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1784-1791, 2008.

TOWNSEND, P. D.; KELLY, J. C.; HARTLEY, N. E. W. **Ion Implantation, Sputtering and Their Applications**. London: Academic Press, 1976.

TRM STAINLESS. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel**. 2^o Edition. ed. London: IMO, 2009.

TYLCHAK, J. H.; OREGON, A. Abrasive Wear. In: COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook**. USA: [s.n.], v. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, 1992. p. 1879.

WALKOWICZ, J. On the mechanisms of diode plasma nitriding in N₂-H₂ mixtures under DC-pulsed substrate biasing. **Surface & Coatings Technology**, v. 174-175, p. 1211-1219, 2003.

WANG, L.; JI, S.; SUN, J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 16-17, p. 5067-5070, 2006.

WILLIAMSON, D. L. et al. Metastable Phase Formation and Enhanced Diffusion in F.C.C. Alloys Under High Dose, High Flux Nitrogen Implantation at High and Low Ion Energies. **Surface & Coatings Technology**, v. 65, p. 15-23, 1994.

ZAICA, A. C. **Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aço Austenítico 304 Submetido à Nitretação Por Implantação Iônica e Implantação Iônica Por Imersão em Plasma**. [S.l.]: [s.n.], 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

ZIEGLER, J. F. SRIM & TRIM 2010. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: Março 2010.

