

FABIANA CRISTINA NASCIMENTO

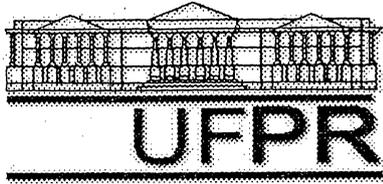
**NANOINDENTAÇÃO EM SUPERFÍCIES DE FERRO
E AÇO ENDURECIDAS POR IMPLANTAÇÃO
DE NITROGÊNIO E PÓS BOMBARDEADAS
COM ARGÔNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Carlos Maurício Lepiensi

Co-orientador: Dr. Carlos Eugênio Foerster

CURITIBA
1998



Universidade Federal do Paraná
Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 19081
81531-990 Curitiba-PR
Fax: 041 - 267 4236
Telefone: 041 366 2323 ramal 3197
E-mail: iah@fisica.ufpr.br

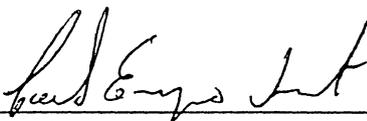
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE FABIANA CRISTINA NASCIMENTO

TÍTULO DA TESE: "NANOINDENTAÇÃO EM SUPERFÍCIES DE FERRO E AÇO ENDURECIDAS POR IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO E PÓS BOMBARDEADAS COM ARGÔNIO "

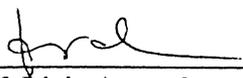
Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às nove horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arquição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 19 de fevereiro de 1998

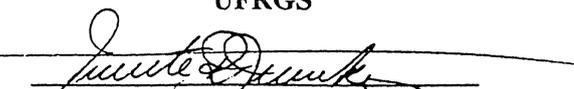
Banca Examinadora:



Prof. Carlos Eugênio Foerster
Presidente/Co-Orientador



Prof. Livio Amaral
UFRGS



Prof. Vicente Roberto Dunke
UFPR

*Aos meus pais,
Carlos Nascimento e Anizia Nascimento
A minha irmã,
Carla Emilia Nascimento*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho somente foi possível devido a colaboração das seguintes pessoas e instituições:

- Ao professor Carlos Maurício Lepienski, pela orientação e elaboração deste trabalho.

- Ao professor Carlos Eugênio Foerster, que além da orientação e incentivo tem acompanhado meu desempenho profissional desde a graduação.

- Ao Laboratório de Raio-X da UFPR.

- Ao Grupo de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas implantações com nitrogênio e argônio e pela utilização do forno para os tratamentos térmicos.

- À Biblioteca Central das seguintes instituições: UFPR, UFRGS e USP, pela acessoria na elaboração das referências bibliográficas.

- À coordenação da Pós-Graduação em Física, pelo apoio e orientação.

- Aos colegas: Ricardo Berton e Joaquim Roberto de Lima pelo companheirismo, apoio e ajuda no Laboratório de Materiais da UFPR.

- Ao mais que amigo: Reinaldo Luiz Cavasso Filho, pelo estímulo e grande amizade demonstrada durante a elaboração deste trabalho, na confecção de algumas figuras apresentadas nesta dissertação e na elaboração de um programa que permite traçar a curva de plateau de energia de implantação.

- À todos os colegas do Curso de Pós-Graduação em Física da UFPR, que de alguma maneira contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

- Ao Douglas pelos serviços prestados na oficina mecânica

- À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta medidas de dureza obtidas por nanoindentação em amostras de ferro puro e aço carbono AISI-1020 implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio. Para a implantação com nitrogênio, foram utilizadas três energias com o objetivo de se ter uma maior uniformidade na camada implantada. O fato de se fazer um pós-bombardeamento com argônio está relacionado com o aumento da retenção do nitrogênio quando a amostra é aquecida. A implantação produz camadas finas de nitretos de ferro com espessura da ordem de nm. Para determinar a dureza dessas regiões superficiais não é possível utilizar métodos convencionais, pois nestes casos o penetrador atravessa a região implantada. Por isso fazem-se necessário a utilização da técnica da nanoindentação. A nanoindentação é um técnica que permite medir durezas com uma penetração da ordem de nm até alguns μm . A curva típica obtida, carga versus profundidade de penetração, mostra o comportamento plástico-elástico do material. Foram realizados ensaios de nanoindentação utilizando-se cargas entre 0,05mN e 36mN.

ABSTRACT

This work shows hardness measurements obtained by nanoindentation in samples of pure iron and carbon steel AISI-1020 implanted with nitrogen and post-bombarded with argon are presented. The nitrogen implantation was made using three different energies to obtain a uniform implanted layer. The argon post-bombardment is related with a retention increase of nitrogen when the sample is heated. The implantation produces tiny layers of iron nitrides with thickness of the order nm. To measure the hardness of the surface regions is not possible to use conventional hardness measures since the indenter may cross the implanted region. The nanoindentation technique allows to measure hardness with a displacement of only some nanometers. The typical curve, load versus displacement, shows the elastic-plastic behavior of the sample. In the nanoindenter tests were used loads between 0,05mN and 36mN.

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1: Desenho esquemático de um implantador de íons.

Figura 2.2: Desenho esquemático de um aparato experimental para difração de Raio-X

Figura 2.3: Diagrama de fase para o sistema Fe puro

Figura 2.4: Diagrama de fase para o sistema FeN

Figura 2.5: Diagrama de fase para o sistema FeC

Figura 2.6: Desenho esquemático de uma solução sólida substitucional

Figura 2.7: Desenho esquemático de uma solução sólida intersticial

CAPÍTULO III - NANOINDENTAÇÃO

Figura 3.1: Representação esquemática do cabeçote indentador

Figura 3.2: Perfil esquemático de um corte transversal à superfície de uma amostra submetida à uma indentação

Figura 3.3: Perfil de uma superfície após a retirada do indentador

Figura 3.4: Resultado típico da curva carga X profundidade de penetração

Figura 3.5: Etapas realizadas durante os ensaios de resistência ao risco utilizando o Nano Indenter II

CAPÍTULO IV- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura 4.1: Distribuição em forma de plateau para o nitrogênio segundo as três energias utilizadas: 140, 100 e 40keV

Figura 4.2: Desenho esquemático das amostras do Grupo I após a implantação de nitrogênio e argônio

Figura 4.3: Desenho esquemático das amostras do Grupo II após a implantação de nitrogênio e argônio

Figura 4.4: Perfis de distribuição de íons para 2% at. de argônio referentes as amostras de Grupo II.

CAPÍTULO V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 5.1: Espectro de Raio-X em amostra FeNAr(2%) à temperatura ambiente

Figura 5.2: Espectro de Raio-X em amostra FeNAr(2%) submetida a tratamento térmico de 350°C

Figura 5.3: Espectro de Raio-X em amostra FeNAr(2%) submetida a tratamento térmico de 400°C

Figura 5.4: Efeito em cascata resultante da simulação TRIM

Figura 5.5: Curva de carga (mN) em função da profundidade máxima de penetração para as amostras: Fe, FeN e FeNAr(2%). Temperatura ambiente.

Figura 5.6: Curva típica da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato (nm) para as amostras de ferro do Grupo I. Temperatura ambiente.

Figura 5.7: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo I. Temperatura ambiente

Figura 5.8: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo I. Temperatura: 350°C

Figura 5.9: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo I. Temperatura: 400°C

Figura 5.10: Variação da dureza média (GPa) em função das temperaturas de tratamento térmico para as amostras de ferro do Grupo I

Figura 5.11: Variação da dureza média (GPa) em função da concentração de argônio para as amostras de ferro do Grupo I.

Figura 5.12: Curva típica da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato para as amostras de ferro do Grupo II. Temperatura ambiente

Figura 5.13: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo II. Temperatura ambiente

Figura 5.14: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo II. Temperatura: 400°C

Figura 5.15: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo II. Temperatura: 450°C

Figura 5.16: Variação da dureza média (GPa) em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de ferro do Grupo II

Figura 5.17: Curva de carga (mN) em função da profundidade máxima de penetração (nm) para as amostras de aço carbono AISI-1020

Figura 5.18: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de aço carbono AISI-1020. Temperatura ambiente

Figura 5.19: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato (nm) para as amostras de aço carbono AISI-1020. Temperatura: 350°C

Figura 5.20: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato (nm) para as amostras de aço carbono AISI-1020. Temperatura: 450°C

Figura 5.22: Variação da dureza média (GPa) em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de aço carbono AISI-1020

Figura 5.23: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de aço inox 304L. Temperatura ambiente

Figura 5.24: Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de aço inox 304L. Temperatura: 800°C

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 2.1: Relação dos principais ensaios de dureza

Tabela 2.2: Resumo das fases presentes no sistema FeN

CAPÍTULO IV- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tabela 4.1: Composição química para o aço AISI-1020

Tabela 4.2: Parâmetros de implantação de nitrogênio e argônio segundo o programa TRIM para as amostras do Grupo I

Tabela 4.3: Relação de íons, energias e fluências para as amostras do Grupo I

Tabela 4.4: Parâmetros de implantação de nitrogênio e argônio segundo o programa TRIM para as amostras do Grupo II

Tabela 4.5: Temperaturas de tratamento térmico para as amostras dos Grupos I e II

CAPÍTULO V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.1: Resultados de nanodureza para as amostras de ferro do Grupo I

Tabela 5.2: Resultados de nanodureza para as amostras de ferro do Grupo II

Tabela 5.3: Resultados de nanodureza para as amostras de aço AISI-1020

Tabela 5.4: Resultados de nanodureza para as amostras de aço inox 304L

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

LETRAS LATINAS

A,	Área
D,	Diâmetro do penetrador Brinell
d,	diâmetro da impressão deixada no material utilizando-se um penetrador Brinell
E,	Módulo de elasticidade
E_r ,	Módulo reduzido
E_i ,	Módulo de elasticidade do indentador
Fe,	Ferro
H,	Dureza
h,	Profundidade de penetração da ponta Berkovich
h_c ,	Profundidade de contato da ponta Berkovich
h_e ,	Deformações elásticas
h_f ,	Profundidade de impressão residual
$h_{m\acute{a}x}$,	Profundidade máxima de penetração
h_s ,	Deslocamento da superfície no perímetro de contato
k,	Constante - relação entre as duas diagonais de impressão deixadas no material utilizando-se um penetrador Knoop
L^2 ,	Diagonais de impressão deixadas no material utilizando-se um penetrador Vickers
$m_1, m_2 \dots$	Constantes
N,	Densidade eletrônica do material alvo
$N(x)$,	Concentração de íons por profundidade
P,	Carga
$P_{m\acute{a}x}$,	Carga máxima
R_p ,	Alcance projetado
S,	Stiffness

LETRAS GREGAS

α ,	Fase do ferro (ferrita)
α' ,	Fase do ferro (martensita)
α'' ,	Fase do ferro (Fe_{16}N_2)
ΔR_p ,	Desvio padrão longitudinal
ε ,	Fase do ferro ($\text{Fe}_{(2+x)}\text{N}_{1-x}$)
ε ,	Deformação
Φ ,	Fluência
γ ,	Fase do ferro (austenita)
γ' ,	Fase do ferro (Fe_4N)
λ ,	Comprimento de onda
ν ,	Razão de Poisson da amostra
ν_i ,	Razão de Poisson à profundidade no ponto de carga máxima
θ ,	Ângulo
σ ,	Tensão

ABREVIACÕES

AISI,	American Iron Steel Institute
ASTM,	American Society for Testing and Materials
bcc,	Cúbico de corpo centrado
CEMS,	Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão
CVD,	Deposição química à vapor
fcc,	Cúbica de face centrada
FeN,	Ferro + nitrogênio
FeAr,	Ferro + argônio
FeNAr,	Fe + nitrogênio + argônio
HB,	Dureza Brinell
hcp,	Estrutura hexagonal compacta
HK,	Dureza Knoop

HM,	Dureza Meyer
HV,	Dureza Vickers
PVD,	Deposição física à vapor
TRIM,	Transport of Ions in Matter
UFPR,	Universidade Federal do Paraná
UFRGS,	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
USP,	Universidade de São Paulo
UMA,	Unidade de massa atômica

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1- PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	05
2.1.1- Dureza.....	06
2.1.2- Módulo de Elasticidade.....	12
2.1.3- Resistência ao Risco.....	14
2.2- IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	16
2.2.1- Técnica.....	17
2.2.2- Programa TRIM.....	18
2.2.3- Técnica de análise da superfície implantada.....	19
2.2.4- Sistema Fe puro.....	20
2.2.5- Sistema Fe-N.....	21
2.2.6- Sistema Fe-C.....	23
2.2.7- Efeito da irradiação com gases nobres.....	24
2.3- MECANISMOS DE ENDURECIMENTO SUPERFICIAL EM FERRO E AÇO.....	26
2.3.1- Teoria do endurecimento.....	26
2.3.2- Tamanho de grão.....	27
2.3.3- Partículas de segunda fase.....	27
2.3.4- Solução Sólida.....	28
CAPÍTULO III- NANOINDENTAÇÃO	31
3.1- NANO INDENTER II	31
a) Indentador	32
b) O microscópio	32
c) Mesa móvel.....	33
3.2- DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	34
3.2.1- Técnica da nanoindentação	34

3.2.2- Técnica de resistência ao risco	39
CAPÍTULO IV- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.2- IMPLANTAÇÃO IÔNICA	42
4.2.1- Grupo I	43
4.2.2- Grupo II	46
4.3- TRATAMENTO TÉRMICO	48
4.4- DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	50
CAPÍTULO V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1- IMPLANTAÇÃO IÔNICA	52
5.2- ENSAIO DE DUREZA	56
5.2.1- Amostras de Ferro	56
5.2.2- Amostras de aço carbono AISI-1020	71
5.2.3- Amostras de aço inox AISI-304L	77
5.3- MÓDULO DE ELASTICIDADE	80
CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES.....	82
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

INTRODUÇÃO

O estudo de propriedades mecânicas em ferro e aço teve início¹ em meados do século XIX. Segundo estudos de Gulháev, A.P [1], o primeiro cientista a desenvolver um microscópio para investigar a estrutura do aço e as alterações provocadas nos materiais resultantes de tratamentos térmicos, foi Anóssov, de origem russa. Nos anos 60 do século XIX, outros países começaram com pesquisas microscópicas com a intenção de avaliar a estrutura dos meteoritos de ferro. De acordo com os relatos da história [1] o maior interesse no estudo das pesquisas metalográficas está relacionado com a variação na estrutura de ferro e suas ligas em função da composição e do tratamento térmico.

Desde então, o estudo de propriedades mecânicas vem ganhando um destaque cada vez maior em ciências dos materiais, principalmente no que se refere à aplicações tecnológicas [2]. Várias são as técnicas empregadas para caracterização das propriedades mecânicas de um metal puro e/ou ligas metálicas. O método² a ser utilizado depende do tipo de material e dos objetivos a que se quer atingir.

Medidas de dureza, por exemplo, podem ser obtidas utilizando-se desde os métodos mais convencionais até os mais sofisticados, onde pode-se estimar a dureza em camadas superficiais menores que alguns microns de espessura.

Assim como existem diversas formas de medir as propriedades mecânicas, também existem várias técnicas que permitem realizar um endurecimento superficial.

A técnica da implantação iônica é um processo de modificação de superfície, cujo principal objetivo é melhorar as propriedades mecânicas de materiais como ferro e suas ligas [3, 4], a partir da implantação de nitrogênio.

¹Os métodos de produção de aços em grande escala industrial foram descobertos em meados do século XIX, onde o ferro nesta época era produzido com diferentes técnicas pouco eficazes [1].

²Existem várias técnicas para realizar um ensaio mecânico de dureza. As mais utilizadas são os ensaios mecânicos por penetração, apresentados no capítulo II. Alguns ensaios mecânicos utilizam cargas muito altas, sendo que o método torna-se impróprio para a determinação da dureza em amostras que sofreram tratamento superficial. Faz-se então necessário equipamentos mais sofisticados que sejam capazes de caracterizar tais propriedades mecânicas sem danificar o material.

Geralmente a camada implantada apresenta uma espessura menor que alguns microns [5], o que dificulta o estudo de propriedades mecânicas na superfície utilizando-se ensaios convencionais, como por exemplo o ensaio de dureza Brinell ou Vickers.

Este fato deu origem ao início do desenvolvimento deste trabalho. Vários artigos são publicados relatando resultados experimentais de amostras submetidas a modificação de superfícies através da técnica da implantação iônica [3, 4], mas são poucos os que apresentam resultados de dureza, módulo de elasticidade e resistência ao risco em camadas superficiais com espessuras da ordem de nm. Este fato é justificado pela dificuldade em se realizar ensaios mecânicos que não ultrapassem profundidades dessa ordem.

A aquisição recente de um equipamento capaz de realizar ensaios de dureza em amostras com camadas superficiais da ordem de nanômetros adquirida pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas da UFPR, serviu como estímulo para realização deste trabalho.

O principal objetivo é caracterizar a dureza em amostras de ferro e aço carbono AISI-1020 implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio, verificando qual o principal efeito provocado pelo gás na variação da dureza dessas amostras. Uma vez caracterizada a dureza, pode-se responder a questões do tipo:

- Qual o efeito provocado pela irradiação com argônio na dureza das amostras de ferro e aço-carbono AISI-1020 implantadas com nitrogênio?

- Os efeitos decorrentes da irradiação com argônio na dureza superficial de amostras de ferro e aço-carbono AISI-1020 implantadas com nitrogênio são os mesmos para ambos os materiais?

- A dureza sofre variação em função da implantação de argônio realizada em diferentes concentrações?

- Existe alguma diferença observada ao se trabalhar com plateau de energia ou perfil monoenergético de íons implantados?

- Como a irradiação com argônio altera a dureza após os sucessivos tratamentos térmicos? Este fato está ligado as propriedades de retenção do nitrogênio pela presença de argônio?

Com o intuito de auxiliar a responder as questões propostas, além dos resultados experimentais este trabalho apresenta os seguintes conteúdos:

No capítulo II são apresentados os principais métodos de determinação de dureza bem como suas possíveis aplicações. São discutidas também as técnicas de tratamentos superficiais, suas vantagens e importância.

Sabe-se de trabalhos pioneiros [3], que os precipitados formados na matriz de ferro decorrentes da implantação iônica com nitrogênio são dos tipos: ϵ -Fe₂N, ϵ -Fe_(2+x)N, ϵ -Fe₃N, ϵ -Fe_{3,2}N e γ' -Fe₄N [5, 6]. A evolução dos precipitados com o tratamento térmico e as maneiras como estes modificam as propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade, também são descritas. Finalizando, o capítulo II apresenta os fundamentos de endurecimento em ferro e aço, sendo descritos os métodos utilizados, como por exemplo: endurecimento superficial através da modificação do tamanho do grão, o efeito de partículas finas de segunda fase e endurecimento por solução sólida.

A técnica de nanoindentação, que é utilizada para determinar a dureza de regiões muito próximas a superfície, está discutida no capítulo III, onde é apresentado o equipamento e suas características. A caracterização das propriedades mecânicas é feita utilizando-se o método proposto por Oliver e Pharr [7, 8].

O capítulo IV apresenta o procedimento experimental utilizado durante todo o desenvolvimento da pesquisa. Este capítulo inclui a descrição e preparação das amostras. A forma como os ensaios mecânicos foram realizados também estão apresentados neste capítulo.

No capítulo V são discutidos e apresentados os resultados de implantação iônica envolvendo espectros de Raio-X, utilizado para a identificação das fases formadas, e os resultados dos ensaios de dureza, fazendo uso da técnica da nanoindentação.

As conclusões finais decorrentes das análises realizadas no capítulo V, fazem parte do capítulo VI. Neste, são expostos de uma maneira objetiva os principais resultados obtidos.

Finalmente é exposto ao leitor, algumas perspectivas futuras referentes ao trabalho realizado, uma vez que este é constituído de vários detalhes significativos que podem dar origens à outros trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Melhorar as propriedades mecânicas superficiais de um material abrange tanto interesses tecnológicos como científicos. O mercado aeroespacial e a indústria automobilística são bons exemplos a serem citados [2].

Há muito tempo que materiais como ferro e a grande família dos aços têm tido grande destaque na indústria e na ciência. Atualmente o campo industrial exige peças e componentes que apresentem uma caracterização das propriedades mecânicas cada vez mais próprias, envolvendo grandes investimentos, pesquisa, tempo, novas técnicas de modificação de superfícies e equipamentos para análise.

Propriedades como dureza, módulo de elasticidade, resistência à fadiga, fluência, tenacidade, rugosidade entre outras, são propriedades mecânicas que englobam fatores decisivos na seleção e classificação de um material.

Nesta revisão bibliográfica será feita uma abordagem das principais propriedades mecânicas do interesse deste trabalho: técnicas de modificação de superfícies utilizando a implantação iônica e os principais mecanismos de endurecimento dos metais.

2.1-PROPRIEDADES MECÂNICAS

Diante do vasto conjunto de propriedades mecânicas a serem discutidos sobre um determinado material, este capítulo ficará restrito às seguintes propriedades mecânicas que fazem parte do corpo desta tese: dureza, módulo de elasticidade e resistência ao risco.

2.1.1- Dureza

A dureza é uma das propriedades mecânicas largamente utilizada na especificação de materiais: em pesquisas mecânicas, em metalurgia, e na comparação de diversos espécimes. Porém, é necessário atribuir um conceito físico à dureza tendo-se em vista a grande diversidade de conceitos atribuídos a esta propriedade mecânica.

Para um metalurgista, a dureza³ tem um significado de resistência à deformação plástica, já o engenheiro mecânico define a dureza como resistência à penetração de um material em outro. Para um técnico de usinagem a dureza fornece uma medida de resistência do corte do metal. Como se vê, existem significados diferentes para a mesma propriedade mecânica.

Assim como os conceitos de dureza são diversificados, também a forma de medir esta propriedade mecânica é variada.

Os métodos mais utilizados são os ensaios mecânicos por risco, penetração e por choque.

Os ensaios mecânicos por risco consistem na possibilidade de um material riscar outro. Este método possibilitou a criação da escala mais antiga de dureza que se tem conhecimento, a escala Mohs (1822) [9]. Esta escala é constituída por 10 minerais padrões que estão dispostos em ordem crescente da possibilidade de ser riscado pelo mineral seguinte. Com base nesta tabela, tem-se que o talco tem dureza Mohs 1, o que significa que pode ser riscado por todos os outros minerais seguintes da tabela. O diamante tem dureza Mohs 10, o que significa que pode riscar todos os outros minerais, mas não é riscado por nenhum, portanto é o mais duro da tabela.

Existe uma maneira de determinar a dureza por risco de um material relacionando a profundidade do risco deixada por uma ponta de diamante do tipo Knoop por exemplo. Esta profundidade corresponderia ao valor da dureza desconhecida do material, mas a interpretação seria feita com base em termos de dureza relativa, onde para o caso de uma liga metálica ou metais que apresentem superfícies modificadas este método torna-se inadequado.

No caso dos ensaios de dureza por choque, o que se têm é um processo dinâmico que produz a impressão no corpo de prova por meio de um penetrador que bate na superfície da amostra. O choque pode ser produzido de duas maneiras: por meio de um pêndulo ou por queda livre de um êmbolo [2].

³ Os conceitos de dureza nesta seção, referem-se à depoimentos coletados durante a pesquisa.

A maneira mais comum de se determinar a dureza de um material, é aquela em que se estabelece à resistência à penetração que o corpo-de-prova oferece a uma ponta do tipo esférica, piramidal, ou cônica. Desta maneira, relaciona-se a carga aplicada à impressão deixada no material, obtendo-se um número que expressa a dureza. Sendo assim, pode-se definir a dureza como sendo [2, 10]:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.1)$$

Onde P é a carga aplicada e A é área de impressão deixada no material.

Os métodos de medida que seguem esta definição, são os ensaios de dureza por penetração, onde o parâmetro que muda na equação (2.1) é a área, que depende da geometria do penetrador.

A dureza por penetração Brinell HB, proposta por J. A. Brinell em 1900 utiliza um penetrador esférico de aço. A compressão realizada pelo penetrador com diâmetro D, produz uma impressão permanente em formato de uma calota esférica com diâmetro d. O método utiliza a área superficial ou área de contato onde a dureza Brinell é expressa por [2]:

$$HB = \frac{P}{A} = \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (2.2)$$

O ensaio de dureza Brinell é considerado um método não destrutivo, porém não é aconselhável para peças que sofreram tratamento térmico superficial por implantação iônica.

A justificativa está na espessura da camada implantada ser menor que alguns microns [5]. O baixo custo do equipamento Brinell, favorece o emprego desse tipo de dureza em escala industrial.

O fato de Brinell utilizar a área de contato, induz um erro na determinação da dureza, devido ao fato de não se poder comparar a dureza para profundidades diferentes de penetração. Em 1908 Meyer sugeriu modificações em seu método propondo a utilização da área projetada na superfície, obtendo-se a dureza através da seguinte equação [9]:

$$HM = \frac{P}{A} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (2.3)$$

Com esta modificação, Meyer obteve valores de dureza mais precisos devido ao fato de que as forças laterais na superfície inclinada da calota esférica tem uma tendência a se anular resultando na aplicação de pressão mais uniforme.

Em 1922 é proposto o método Rockwell, onde uma das vantagens desse método é que não se perde tempo medindo qualquer dimensão provocada, porque obtém-se o resultado através de uma leitura direta e automática na máquina de ensaio. O teste é baseado na profundidade de penetração de uma ponta, cujo valor é determinado por meio de um relógio comparador, o qual é adaptado à extremidade superior do corpo penetrador.

Existem penetradores capazes de determinar a microdureza do material. É o caso do ensaio de microdureza Knoop, HK, onde o método consta de um penetrador piramidal de diamante, onde a dureza é expressa mediante a razão entre carga aplicada e a diagonal maior ao quadrado multiplicada por uma constante [2] :

$$HK = \frac{P}{A} = \frac{P}{kD_m^2} = \frac{P}{0,07028D_m^2} \quad (2.4)$$

k é uma constante⁴ que expressa a relação entre as duas diagonais do penetrador, D_m é a diagonal maior de impressão, e P é a carga aplicada.

Um dos ensaios de microdureza por penetração mais citado em artigos, é o ensaio de dureza Vickers, HV. Smith e Sandland introduziram este método em 1925. Este ensaio é chamado de dureza Vickers porque a Companhia Vickers - Armstrong Ltda fabricou as máquinas mais conhecidas para operar com este tipo de dureza.

O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. A projeção da forma de impressão é um losango regular. A dureza HV é obtida mediante a média L de suas diagonais [2]:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{2P \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{L^2} = \frac{1,8544P}{L^2} \quad (2.5)$$

⁴ O valor da constante k , é indicado pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e pode variar conforme a máquina de ensaio [9]. Esta constante se refere a relação entre as duas diagonais de impressão deixadas no material.

Um das vantagens da utilização desse método é que as impressões deixadas no material são pequenas não inutilizando a peça, tendo-se uma boa precisão nas medidas.

Os testes utilizando-se a microdureza Vickers podem ser realizados em diversos materiais como por exemplo: cristais iônicos, cerâmicas, metais entre outros [11, 12, 13]. Também utiliza-se este método na determinação da profundidade da têmpera dos aços, profundidades de camadas de proteção superficial, profundidade de descarbonetização nos aços, lâminas finas entre outros [9].

Com o nascimento das ciências dos materiais, a determinação das propriedades mecânicas superficiais de filmes finos levou à necessidade de desenvolver um equipamento adequado a caracterização de tais propriedades. Surge então, a técnica da nanoindentação. O método consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante do tipo Berkovich⁵. A dureza é obtida utilizando o método proposto por Oliver e Pharr [7, 8] descritos no capítulo III.

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{24,5(h_c)^2} \quad (2.6)$$

Na expressão acima P é a carga, h_c é a profundidade de contato obtida a partir das análises feitas nas curvas de carregamento e descarregamento [7].

Como a resolução da técnica para penetrações é de 2nm, o método torna-se adequado para medir propriedades mecânicas de regiões muito próximas à superfície, de filmes finos e camadas implantadas, utilizadas para melhorar ou alterar as propriedades mecânicas como dureza, resistência ao risco entre outras.

Existem outras maneiras de obter a dureza de um material utilizando ensaios de dureza por penetração. Uma forma alternativa é proposta por Gubicza, J. et al [11] utilizando as curvas de profundidade máxima em função da carga, onde a dureza pode ser estimada por intermédio do trabalho realizado durante a indentação.

Diante das várias técnicas citadas até o momento, é de se esperar que informações adicionais sejam obtidas durante um ensaio de dureza por penetração. Por exemplo: com os ensaios de indentação pode-se ter uma avaliação do comportamento plástico-elástico do material. É o caso de ensaios de indentação em amostras de silício e alumínio [14], realizado para diversas cargas, onde através das curvas de carga em

⁵ A ponta de diamante Berkovich possui uma geometria piramidal de três lados onde cada lado forma um ângulo de 65,3° com o plano normal a base.

função da profundidade máxima de penetração, sabe-se como se dá a recuperação elástica após a retirada da carga.

Trabalhos recentes confirmam que dependendo do método utilizado para determinação da dureza em filmes finos, obtem-se a influência do substrato durante o ensaio. É o caso de medidas de dureza em filmes de C_{60} e C_{70} onde comparando-se medidas de nanoindentação e microdureza Vickers percebe-se a influência do substrato na superfície [13]. Isto acontece porque a espessura do filme é muito fina, e com a utilização da microdureza Vickers, o penetrador acaba ultrapassando este filme atingindo o substrato.

A variação da dureza entre superfícies implantadas e substrato é analisada utilizando-se as técnicas de indentação. Conforme a técnica empregada, pode-se chegar a resultados comparativos entre as durezas de regiões implantadas e não implantadas. Segundo Dimigen et al. [15] o aço-AISI4140H apresenta uma dureza cerca de 1,4 vezes maior quando implantado.

De acordo com os estudos realizados por Weber et al. [16], o ferro quando implantado com fluências típicas de 10^{17} ions/cm² de nitrogênio, apresenta uma dureza de aproximadamente 6,6GPa onde está presente a fase γ' -Fe₄N após tratamentos térmicos de 400°C.

Existem vários fatores que podem alterar a dureza em um material, sendo que um deles é a variação da dureza em função do tamanho do grão. Para amostras de Cu, Pd e Ag constatou-se, através de ensaios Vickers, que a dureza aumenta quando o tamanho do grão diminui [16].

Estudo semelhante é realizado por Savader et al. [17] que utiliza a nanoindentação para o estudo da influência do tamanho do grão para diversos metais, chegando-se a conclusão de que a dureza diminui à medida em que se aumenta o tamanho do grão⁶.

A literatura apresenta um vasto conjunto de informações referentes às propriedades mecânicas em materiais implantados. Além de propriedades como dureza, elasticidade, influência do tamanho do grão, estão sendo realizados vários estudos referentes à propagação de trincas. Este estudo é possível porque penetradores como

⁶ A presença de átomos estranhos em um reticulado cristalino é de considerável importância no crescimento de grão, porque eles podem interagir com os contornos de grão. Esta interação é semelhante à que existe entre átomos de impurezas e discordâncias. Se o tamanho do átomo em menor concentração e do metal base forem diferentes, cada átomo de impureza introduz um campo de tensões elásticas no reticulado.

Vickers e Berckovich apresentam a vantagem de aplicar cargas da ordem de μN , induzindo à criação e propagação de trincas sem danificar a região de interesse.

Segundo estudos de Halitim et al. [18] com a microdureza, foi possível verificar a propagação de trincas radiais em amostras de alumina implantadas com íons de Zr, Cr, Ti e Ni.

Em amostras de silício implantadas com ítrio e nitrogênio à 500keV, Burnett e Page [19], utilizando indentadores Knoop e Vickers fazem um estudo referente à propagação de trincas. O estudo destas trincas na superfície não se estende somente à amostras implantadas, mas também em materiais como cerâmicas, onde Cook e Pharr [12] em 1990 utilizam indentadores Knoop e Vickers para o estudo de propagação de trincas em espécimes frágeis.

Zeng et al. [21] utilizam ensaios de indentação para avaliar o comportamento plástico-elástico de materiais frágeis onde através das curvas de carregamento e descarregamento analisa o comportamento mecânico de materiais como Al_2O_3 , MgAl_2O_4 entre outros.

O comportamento plástico de filmes de silício e outros materiais também é estudado por Raman et al [20]. Curvas de carregamento e descarregamento são analisadas por Hainswoeth et al. [22] utilizando-se ensaios de nanoindentação.

Li et al. [23] utilizando a técnica da nanoindentação realizam uma análise da variação da área de contato entre penetrador e superfície analisando as curvas durante o descarregamento obtidas no ensaio. A deformação plástica que em certos casos pode ocorrer em um ensaio de nanoindentação é estudada por Bahr e Gerberich [24].

Resumindo esta seção, sabe-se que em um ensaio de penetração além da dureza dos materiais, informações adicionais podem ser analisadas, como por exemplo:

- influência do tamanho do grão;
- informações com relação ao comportamento plástico-elástico;
- formação e propagação de trincas;
- comparação da dureza na superfície e no substrato;
- influência de filme mole sob substrato duro e vice-versa;
- influência do tratamento térmico;
- variação da dureza com a fluência e energia de íons para o caso de superfícies modificadas por implantação iônica.

A técnica a ser utilizada para um ensaio mecânico de dureza depende do tipo de material, e dos objetivos à que se espera atingir.

A tabela 2.1 apresenta de uma maneira resumida, os principais ensaios de dureza utilizados, e as equações correspondentes para obter a dureza.

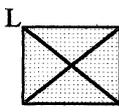
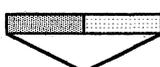
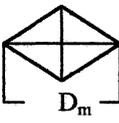
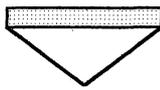
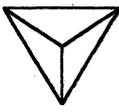
<i>Teste</i>	<i>Penetrador</i>	<i>Vista Lateral do penetrador</i>	<i>Vista de Topo da impressão</i>	<i>Carga</i>	<i>Equação</i>
Brinell	Esfera de aço 10mm de diâmetro			P	$BHN=2P/\pi D[D-\sqrt{D^2-d^2}]^{-1}$
Vickers	Ponta de diamante Piramidal			P	$HV=1,8544P/L^2$
Knoop	Ponta de diamante Piramidal			P	$HK=P/0,07028D_m$
Nanoindentação	Ponta de diamante Piramidal			P	$H_{Nanoindentação}=P/24,5h_c^2$

Tabela 2.1
Relação dos principais ensaios de dureza

2.1.2- Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é uma grandeza que mede o grau de elasticidade do material. Quanto maior for o módulo elástico, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão. Portanto mais rígido será o material. O que determina o módulo⁷ de elasticidade são as forças de ligação entre os átomos do metal [2].

Considerando que estas forças são praticamente constantes para cada estrutura que apresente o metal, o módulo de elasticidade torna-se uma das propriedades mecânicas que menos sofrem variação. Esta característica somente é alterada quando o

⁷ O módulo de elasticidade está classificado em dois tipos: *Módulo de elasticidade normal* (módulo de Young (E)): neste caso as forças aplicadas tendem a afastar os átomos uns dos outros. *Módulo de cisalhamento* (Módulo de Hooke (G)): as forças aplicadas tendem a deslocar os átomos. Para o ferro o módulo de Young(E) é aproximadamente 2,5vezes maior que o módulo de Hooke(G) [1].

material é afetado por adições de elemento de liga, por tratamentos térmicos ou trabalhos a frio que alteram a estrutura metálica. Um material metálico possui uma estrutura cristalina onde os átomos estão arranjados de forma a constituírem uma rede cristalina regular no espaço com posições definidas entre si.

Os elétrons das camadas externas encontram-se livres para caminhar por toda a rede cristalina. O metal pode então ser configurado como um arranjo de íons carregados positivamente envolvidos por uma nuvem de elétrons livres.

A ligação dos átomos é feita pela atração dos íons positivos com os elétrons livres, levando os íons a se agruparem em forma de empacotamento.

A maneira convencional de se medir o módulo de Young ou módulo de elasticidade de um material é através da curva tensão X deformação, onde a medida do módulo é feita pela reta tangente à curva. Este tipo de curva é bem conhecido na literatura [2, 9].

Inicialmente, verifica-se que a relação de proporcionalidade entre tensão σ e a deformação ε , é expressa pela seguinte equação [2]:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.7)$$

Esta equação corresponde à Lei de Hooke descoberta por Sir Robert Hooke em 1678 [9]. Na expressão (2.7) E, é a constante de proporcionalidade denominada como módulo de Young ou módulo de elasticidade.

Através da curva obtida da relação (2.7) é possível verificar a zona elástica do material que obedece à lei de Hooke até um determinado ponto⁸.

Para o caso de superfícies modificadas e de filmes finos, o módulo elástico é determinado à partir das técnicas de indentação. Segundo Pharr et al. [25] o módulo de elasticidade não depende da geometria da ponta do indentador.

Para materiais que apresentam a superfície modificada em espessuras muito finas, faz-se necessário a utilização de técnicas que sejam capazes de caracterizar o módulo elástico na superfície. Vários trabalhos estão sendo publicados nesse sentido, inclusive em amostras implantadas.

Halitim et al.[18] fazem uma análise do módulo elástico em função da profundidade utilizando um indentador Berkovich. Em seus resultados em Al₂O₃

⁸ O ponto em que o material não obedece mais à Lei de Hooke corresponde ao ponto em que a tensão não é mais proporcional à deformação.

verificou que o módulo elástico para amostras implantadas não sofre alterações acima de 10% quando compara-se região implantada e substrato. O que percebe-se é que devido ao fato das amostras implantadas apresentarem uma espessura muito fina, mesmo utilizando técnicas como a nanoindentação, pequenas flutuações estatísticas nos resultados são encontrados. Este fato foi verificado por Boudoukhar et al. [26] para profundidades menores que 50nm.

Segundo Hainswoeth et al. [22] o ferro quando implantado com nitrogênio, na fase α -Fe apresenta um módulo de elasticidade em torno de 210GPa, o mesmo valor é encontrado para o aço de médio carbono implantado com nitrogênio.

Ensaio convencionais utilizando à equação (2.7) indicam que o ferro puro apresenta um módulo de elasticidade de 210GPa. O mesmo valor é encontrado para o aço-carbono [2].

Estudos semelhantes são realizados por Shen et al. [27] em amostras de Fe, Cu, Ni e Cu-Ni onde é feita uma análise comparativa da variação do módulo elástico em função da concentração de Cu.

Lee, et. al [28] utilizam ensaios de nanoindentação para verificar a variação do módulo elástico em função da temperatura de implantação em amostras de carbono.

Segundo Brotzen [29] com a técnica da indentação é possível verificar o módulo de Young para diversos filmes fazendo penetrar uma ponta do tipo piramidal, por exemplo, na superfície da amostra. O módulo é calculado a partir da curva de descarregamento, onde são realizadas comparações com testes de tensões convencionais.

Uma maneira alternativa para determinação do módulo elástico através de técnicas de indentação, é proposto por Gubicza et al. [30], onde a elasticidade é determinada a partir do trabalho realizado durante o descarregamento (trabalho elástico) e do trabalho total realizado durante o carregamento de maneira similar a dureza [11].

2.1.3- Resistência ao Risco

Não é de hoje que o homem costuma riscar um material e comparar com outro para verificar qual deles é mais resistente sob determinadas condições. A escala Mohs⁹ de 1822 é um bom exemplo. O tempo passa, os objetivos mudam, e hoje continuamos

⁹ A escala Mohs é uma maneira de medir à resistência à penetração de um material, sendo classificada como ensaio de dureza por risco, discutida na seção 2.1.1

a fazer a mesma coisa, só que com a vantagem de termos equipamentos capazes de nos fornecer informações com cargas da ordem de mN, em superfícies de alguns μm de espessura.

Este estudo é muito interessante quando se trata de filmes finos, onde a técnica é basicamente simples. Todas elas consistem em fazer um risco na superfície controlando-se a velocidade e o tempo de aplicação de carga. O que muda é a forma do indentador e o tipo de análise a ser feita. Com este tipo de ensaio mecânico pode-se estimar a espessura de filmes finos, coeficiente de adesão e a carga crítica necessária para arrancar o filme [32].

Alguns artigos incluem em seus relatos de propriedades mecânicas ensaios de resistência ao risco e resultados de coeficiente de atrito.

Mehrotra et al [33] utilizam o indentador Vickers, para determinar o coeficiente de adesão, a espessura do filme, e a carga crítica necessária para arrancar o filme em amostras de $\text{TiC-A}_2\text{O}_3\text{-TiN}$.

De acordo com a literatura, materiais implantados parecem apresentar melhor resistência mecânica quando comparados a materiais não implantados.

Dimigen et al. [15] utilizando uma esfera de aço concluiu que os efeitos decorrentes da implantação de nitrogênio em vários tipos de aços inox parece aumentar a resistência mecânica do material, porém esta alteração depende da composição do aço implantado.

Rao e Lee [34] realizando ensaios mecânicos de resistência concluíram que polímeros implantados com He^+ e Ar^+ indicam que a superfície apresenta uma melhor resistência mecânica quando comparada ao substrato.

Kern et al. [35] utilizando pino-sobre-disco concluiu que amostras de ferro implantadas com $8 \times 10^{17} \text{B}^+/\text{cm}^2$ resultam em um baixo coeficiente de atrito, porém este resultado tem a provável influência da camada de carbono formada pela implantação.

Resultados apresentados por Hartley [36] indica variação no coeficiente de atrito em função da carga para amostras de aço implantadas com nitrogênio.

Zhao et al. [13] fazem um estudo do coeficiente de atrito comparando os resultados entre Si e um filme de C_{60} sob Si para cargas variando entre 10g à 100g. O estudo foi realizado utilizando um indentador Vickers para estudar o coeficiente de atrito na comparação de filmes finos variando-se a velocidade do ensaio. Com estas variações de parâmetros pode-se verificar qual filme apresenta coeficiente de atrito maior quando comparado aos demais.

Segundo estudos realizados recentemente por Uglov et al [37], o ferro quando implantado com C^+ apresentando uma profundidade de penetração de íons de aproximadamente 100nm, apresenta variações no coeficiente de atrito quando comparado ao ferro puro. Essa variação ainda é maior quando leva-se em consideração o aumento da fluência de íons de C^+ .

A vantagem em se utilizar indentadores como Berkovich e Vickers, é que os ensaios de resistência ao risco não inutilizam a região de interesse da amostra, uma vez que as cargas utilizadas são da ordem de alguns μN .

Com a técnica da nanoindentação também pode-se realizar ensaios de resistência ao risco utilizando um penetrador Berkovich. Esta técnica está apresentada no capítulo III.

2.3- IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Dentre as várias técnicas de modificação de superfícies, a implantação iônica apresenta algumas vantagens quando comparada à outros métodos.

Uma das vantagens é que o processo pode ser realizado a temperaturas próximas à ambiente, diferente de outros métodos. Portanto não ocorrem alterações nas dimensões da amostra [38].

Outra característica da implantação iônica é que não se trata de um processo de revestimento ou deposição, o que significa que uma superfície implantada não apresenta problemas de adesão, como no caso da deposição de filmes finos [39, 40]. A técnica da implantação iônica possibilita condições ideais para evitar a contaminação da amostra pois o vácuo utilizado é da ordem de 10^{-6} Torr [38].

Em contrapartida temos como desvantagem o alto custo financeiro envolvido no sistema, o que implica em um número pequeno de instituições que possuem um implantador.

O estudo de propriedades mecânicas em superfícies modificadas por implantação iônica é dificultado devido à espessura da camada implantada ser da ordem de alguns μm .

Segundo Uglov et. al. [37], o ferro quando implantado com íons de zircônio com fluências típicas de 10^{17} íons/cm² apresenta uma profundidade de penetração de íons de aproximadamente 100nm.

Os parâmetros fundamentais que devem ser controlados durante uma implantação iônica são: a energia e a fluência de íons incidentes, pois tais parâmetros influenciam no processo balístico entre íon e átomo alvo [39, 41, 42].

A técnica de implantação iônica é relativamente simples, e consta basicamente em acelerar átomos inicialmente ionizados por intermédio de um campo elétrico [43]. Os parâmetros de entrada para a implantação iônica são: o tipo de íon, a energia, a fluência e o material alvo. Com esses parâmetros, pode-se ter um controle preciso do número de íons injetados e da profundidade de penetração.

2.2.1- Técnica

Todos os implantadores de íons, apresentam o mesmo princípio de funcionamento, sendo composto pelas seguintes partes: fonte de íons, sistema de extração, tubo acelerador, sistema de varredura, câmara de alvos, periferia eletrônica.

Os íons gerados pela fonte são acelerados por um campo elétrico de 30kV. Quando o feixe de íons sai por intermédio de um orifício extrator, apresenta uma geometria cilíndrica divergente. O feixe então passa por um analisador que o induz à um desvio de 90° em sua trajetória. O objetivo é analisar e selecionar massas de 1 à 250 U.M.A.

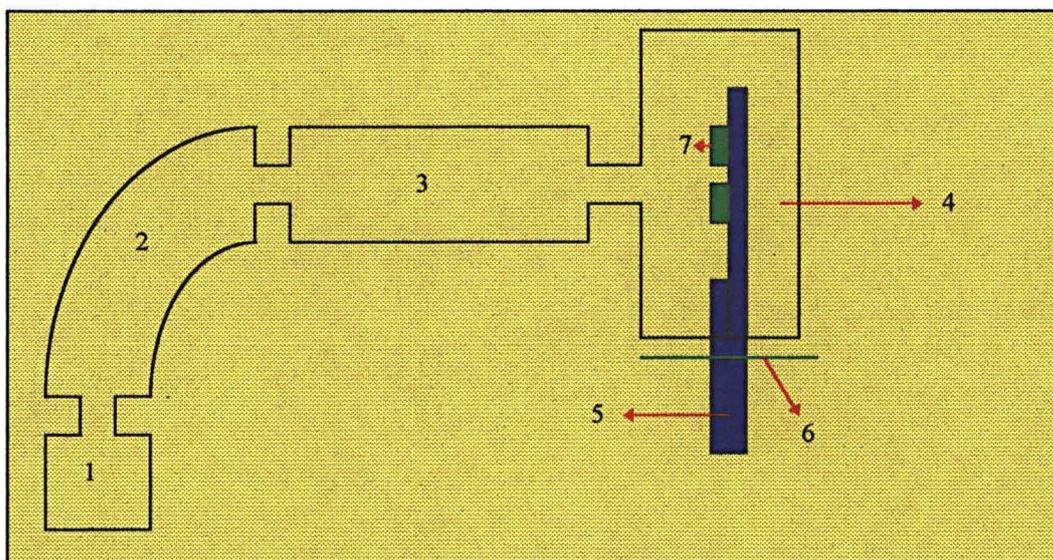


Figura 2.1

Desenho esquemático de um implantador de íons. 1- Fonte de íons, 2- Separador magnético, 3- Acelerador e sistema de foco, 4- Câmara de alvos, 5- Porta amostra, 6- Regulador angular, 7- amostras

No estágio seguinte o feixe sofre a aceleração principal no tubo acelerador, onde o campo elétrico máximo, depende do equipamento. Assim que o feixe de íons sofre esta aceleração, ele é focalizado na câmara de alvos por intermédio de um sistema de lentes de quadrupolo elétrico.

Os íons que penetram na superfície do material, se distribuem sob uma determinada profundidade em um perfil Gaussiano [44]. A forma e a largura da distribuição são resultantes de flutuações estatísticas que ocorrem no processo de perda de energia dos íons incidentes durante choques balísticos com átomos do material alvo. A forma dessa distribuição é expressa pela seguinte equação [44]:

$$N(x) = \frac{\Phi \exp\left\{\frac{-(x - Rp)^2}{2(\Delta Rp)^2}\right\}}{\sqrt{2\pi N \Delta Rp}} \quad (2.8)$$

A expressão (2.8) nos fornece o perfil de distribuição de íons implantados no material. N é a densidade eletrônica do material alvo, Φ refere-se à fluência e $N(x)$ à concentração de íons na profundidade. Os valores de R_p (Alcance projetado) e de ΔR_p (Desvio padrão longitudinal) são uma função da energia, sendo normalmente obtidos utilizando um programa de simulação (TRIM-95) [42]. A determinação desses poderes de freamento estabelecem a distribuição dos íons na matriz de acordo com a equação 2.8. O processo físico que está envolvido durante a implantação iônica, se refere a colisão entre os íons e os átomos do material alvo. Quando ocorrem tais colisões, perdas sucessivas de energia estão associadas ao processo sendo descritas por dois eventos: **choques balísticos** que ocorrem entre os íons e os átomos do material alvo como um todo, determinando o poder de freamento nuclear, e **choques inelásticos** que são resultados de excitações, ionizações, e interações com fônons da rede, levando ao poder de freamento eletrônico.

2.2.2- Programa TRIM

Os poderes de freamento eletrônico e nuclear, R_p e ΔR_p , são obtidos por intermédio de um programa de simulação - TRIM "Transport of Ions in Matter" [42]. Este algoritmo consiste em simular a trajetória do íon passo à passo. Os parâmetros de

entrada para a simulação são: tipo de íon, energia, alvo, espessura do alvo, número de íons para a simulação e densidade do material alvo.

Definidos os parâmetros de entrada, dá-se início à simulação: cada íon sai com a energia pré-determinada em direção ao alvo. Quando ocorre uma colisão com átomos do material, parte da energia é transferida ao átomo alvo. O íon é acompanhado até que sua energia seja reduzida a um valor pré-estabelecido. Geralmente, esta energia é da ordem de 25eV, que é a energia necessária para deslocar um átomo de seu sítio na rede cristalina para o caso de metais.

2.2.3- Técnicas de análise da superfície implantada

A técnica de modificação de superfície mediante o uso da implantação iônica, tem sido largamente utilizada. Existe uma série de artigos publicados apresentando resultados referentes à modificação nas propriedades microestruturais como por exemplo, formação de novas fases, transformação e retenção de fases após tratamentos térmicos, estudos de amorfização, análises referentes à propriedades mecânicas, entre outros [51, 52, 53]. Para tanto, são necessárias várias técnicas que possibilitem uma análise mais detalhada da superfície.

Kopcewiz et al. [6] utilizam a técnica de Espectroscopia Mössbauer por Eletrons de Conversão (CEMS) para a identificação das fases formadas em amostras de ferro implantadas com nitrogênio onde foi identificada as fases α -Fe e γ' -Fe₄N. Segundo Behar e Viccaro [41] a fase γ' -Fe₄N decorrente de uma implantação com nitrogênio em ferro aquecida à 400°C pode ser identificada mediante o espectro CEMS.

Com o recozimento em amostras implantadas, além das transformações de fase, ocorrem modificações no perfil de implantação sendo analisados pela técnica de reação nuclear (NRA) [47]. Essa técnica é muitas vezes utilizada quando se quer obter um acompanhamento mais completo do perfil de implantação, e na identificação de elementos na superfície.

Quando o interesse é apenas identificar as fases presentes em um material com superfície modificada por implantação iônica, pode-se utilizar a técnica da difratometria de Raio-X.

A amostra é submetida a um feixe de Raio-X com comprimento de onda λ contínuo sob um ângulo de incidência arbitrário. O espécime seleciona e difrata os

valores discretos de λ para os quais o ângulo θ e o espaçamento d satisfaçam à Lei de Bragg¹⁰.

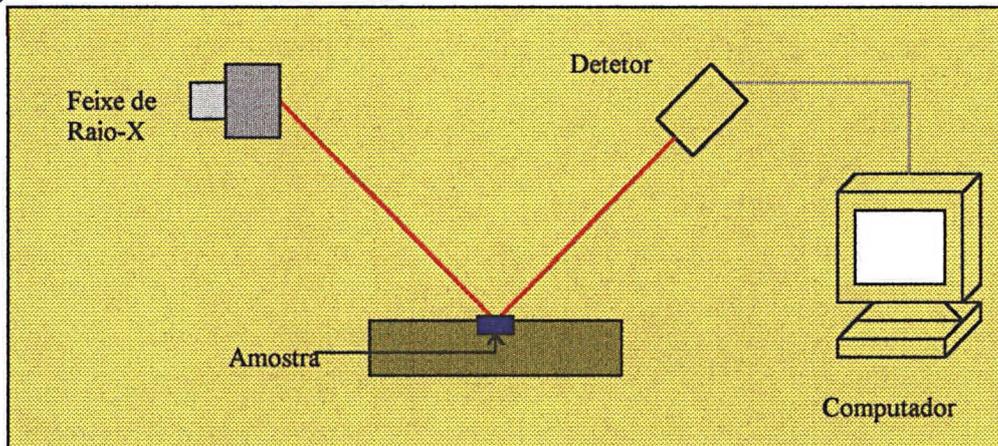


Figura 2.2
Desenho esquemático de um aparato experimental para difração de Raios-X.

2.2.4- Sistema Fe puro

Para temperatura ambiente, o ferro puro apresenta três fases distintas [1, 2]: uma delas é a chamada fase alfa do ferro (α -Fe) ou ferrita, que corresponde à uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc). Esta fase permanece estável até uma temperatura de 910°C [54].

A outra fase é chamada austenita γ -Fe que corresponde à uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) permanecendo estável até uma temperatura de 1390°C [2]. Finalmente, o ferro pode apresentar uma estrutura hexagonal compacta (hcp) conhecida como fase ϵ -Fe [54].

Um dos fatores que contribuem para a estabilidade dessas fase é a pressão, onde em diagramas típicos encontrados na literatura [54] temos a informação de que para baixas pressões, a fase α -Fe é estável. Mas esta estabilidade também depende da temperatura onde a análise torna-se um pouco mais cuidadosa, uma vez que além de fatores geométricos a estrutura eletrônica também deve ser levada em consideração [43].

O diagrama da figura 2.3 apresenta as principais fases para o sistema ferro e suas temperaturas de estabilidade.

¹⁰ Lei de Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$

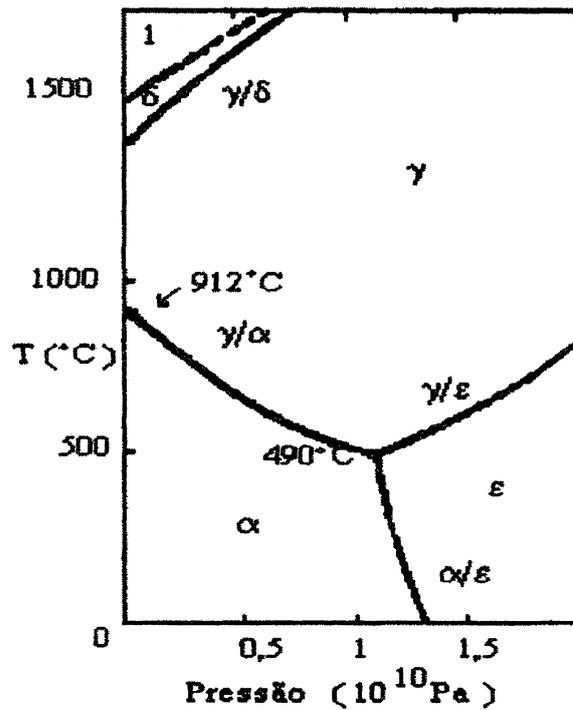


Figura 2.3
Diagrama de fase para o sistema Fe puro.[55]

2.2.5- Sistema Fe-N

As estruturas que existem para o sistema Fe-N são: hexagonal compacta (hcp), cúbica de face centrada (fcc), e cúbico de corpo centrado (bcc) [43]. O tipo de solução formada para o sistema é intersticial, e os compostos estequiométricos formados são do tipo γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂N, ϵ -Fe_{3,2}N, ϵ -Fe_(2+x)N.

Segundo Kunze [55] o nitrogênio ocupa posições intersticiais em sítios octaédricos e tetragonais quando presentes na matriz de Fe.

Em ferro implantado, estes podem ser identificados mediante análise de Raio-X [6, 45].

A figura 2.4 apresenta o diagrama Fe-N indicando suas fases e temperaturas de estabilidade. Para temperaturas abaixo de 590°C e concentrações de N entre 0 e 20%, tem-se o equilíbrio da fase γ' -Fe₄N. Para 4,5% e 5,7% de N à uma temperatura de 680°C, a fase ϵ -Fe₂N e γ' -Fe₄N estão em equilíbrio.

Para fluências abaixo de 10^{17} íons/cm² (10% atômico) são formadas as fases α' -Fe (martensita) e α'' -Fe₁₆N₂. Mas para fluências acima de 3×10^{17} íons/cm² (> 30% atômico) somente a fase ϵ -Fe₂N é presente [43].

Segundo dados da literatura, estudos de Microscopia Eletrônica (TEM) indicam que precipitados do tipo ϵ -Fe₂N formados em α -Fe possuem tamanhos na ordem de 50 a 70nm.

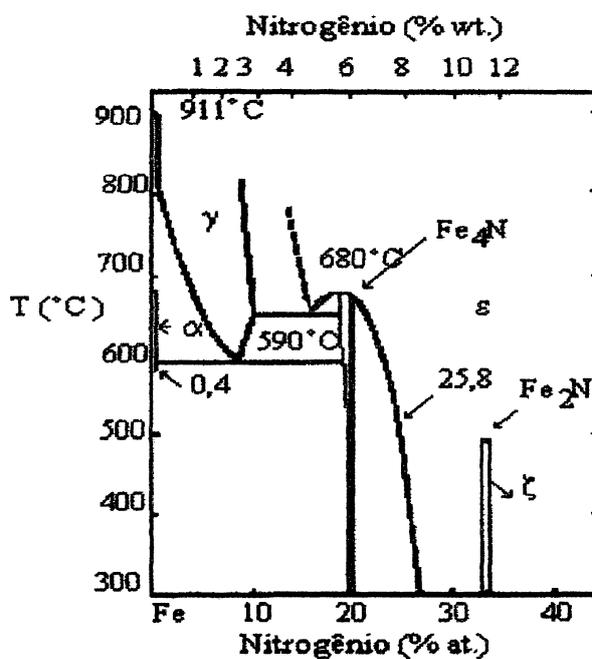


Figura 2.4
Diagrama de fase para o sistema Fe-N [55].

Segundo Kopwewica et al. [56], a formação de fases em amostras implantadas com nitrogênio depende da fluência utilizada durante a implantação.

A tabela 2.2 apresenta um resumo das fases formadas no sistema Fe-N com relação a concentração de nitrogênio.

Fase	Fórmula	%- atom. de N	rede de Bravais
Ferrita (α)	Fe	0,40	ccc
Austenita (γ)	Fe	11	cfc
Martensita (α')	Fe	10	bct
α''	Fe ₁₆ N ₂	11,1	bct
γ'	Fe ₄ N	20	cúbica
ϵ	Fe _(2+x) N _{1-x}	18-32	hexagonal
ϵ	Fe ₂ N	33,3	ortorrombica

Tabela 2.2
Resumo das fases presentes no sistema Fe-N [57].

2.2.6- Sistema Fe-C

Este sistema pode ser comparado ao sistema Fe-N, porque o carbono é dissolvido intersticialmente em sítios octaédricos, semelhante ao nitrogênio.

As fases encontradas em ligas Fe-C, são soluções sólidas de carbono em ferro- α e ferro- γ [40] encontradas em condições de equilíbrio.

A maioria dos diagramas Fe-C apresentados na literatura, são incompletos porque apresentam somente uma porcentagem de carbono em até 6,67% at. que corresponde à cementita ou Fe_3C , fase mais estável. Este diagrama torna-se incompleto porque a cementita não é uma fase de equilíbrio, mas sim um composto intermediário com limites de solubilidade desprezíveis. Desta maneira o diagrama é dividido em duas partes: uma que corresponde à concentrações abaixo de 6,67% e outra que corresponde a concentrações acima deste valor, que não são de interesse comercial, motivo pelo qual não aparece nos diagramas¹¹ [54].

Consultando um diagrama de estado para o Fe-C na figura 2.5, percebe-se que a transformação de uma fase em outra depende da temperatura e da porcentagem de carbono, sendo que o tratamento térmico também influencia nessas transformações.

Decorrente disso, ocorrem alterações nas propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade, resistência ao risco [16].

¹¹ O diagrama Fe-C é caracterizado por três pontos invariantes: *periético* que corresponde à 0,16%C e 1.493 °C, *eutético* que corresponde à 4,3%C e 1.147 °C, *eutetóide*, que corresponde à 0,80%C e 723 °C.

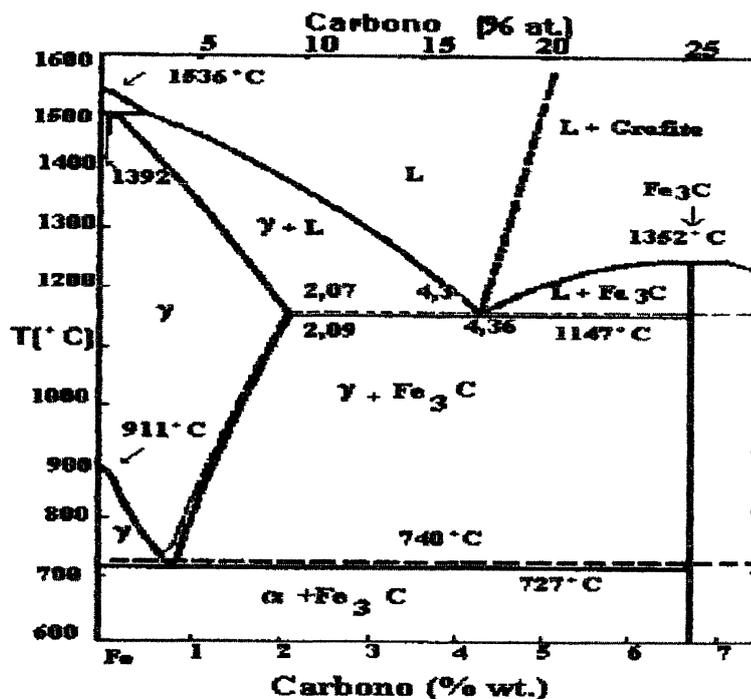


Figura 2.5
Diagrama de fase para o sistema Fe-C [55].

À temperatura ambiente, aglomerados de carbono são formados. Mas com o aquecimento formam carbetos ϵ -Fe₃C em ligas Fe-C à temperaturas entre 80°C e 200°C.

Para as ligas de ferro, que seriam o caso dos aços, formam-se simultaneamente os carbetos ϵ (hexagonal) e η (ortorrômbicos).

As fases formadas γ' -Fe₄N e θ -Fe₃C podem ser aquecidas sem que ocorra a decomposição destas fases até a temperatura de ponto de fusão, aproximadamente 900°C [43].

2.2.7- Efeito da irradiação com gases nobres

O pós-bombardamento com argônio está relacionado com as propriedades de retenção do nitrogênio pelo gás em matrizes como ferro e suas ligas.

Devido as pressões geradas pela irradiação com gases nobres (> 8% atômico) podem surgir transformações de fases. Por exemplo, metais que apresentam estrutura bcc, podem apresentar uma estrutura adicional do tipo hcp [43].

A estabilidade dos precipitados de nitrogênio quando as amostras são irradiadas com gases nobres é controlada por dois processos:

a)- a difusão, que é auxiliada pela irradiação, é consequência de um efeito colisional direto pela passagem dos átomos do precipitado em direção a matriz. Este efeito ocorre quando excede-se 25eV, obtendo-se o efeito em cascata;

b)- o segundo processo está relacionado aos precipitados ordenados frente a matriz. O efeito ocorre da ação da cascata de deslocamentos, que destrói o ordenamento, cria-se regiões localizadas de soluto, podendo existir a possibilidade de reordenação através da perda de soluto para a matriz e para o próprio precipitado.

Outro fator que altera as propriedades mecânicas para altas temperaturas (superiores a 500°C), é que a presença do gás nobre em metais implica na formação de bolhas gasosas, que correspondem à aglomerados moleculares destes gases, tendendo a aumentar de tamanho com o tratamento térmico [3].

Resultados apresentados por Foerster et al. [48], amostras de aço AISI-304L implantadas com 1% at. de kriptônio apresentam bolhas com diâmetro menores que 1nm para temperaturas inferiores à 500°C, mas quando aquecidas à 900°C o diâmetro passa a ser da ordem de 30nm.

As modificações provocadas pelo tratamento térmico em amostras de ferro implantadas com nitrogênio e argônio, também são discutidas no artigo de Foerster et al. [47, 43], onde é feita uma análise da influência do pós-bombardeamento do gás no comportamento térmico dos nitretos produzidos pela implantação com nitrogênio.

Estas mesmas modificações decorrentes do aumento de diâmetro de bolhas gasosas com o tratamento térmico, são encontradas em amostras de Cu implantadas com He em um estudo realizado por Moreno et al. [49] onde foi verificado a propagação de microtrincas em regiões próximas à altas concentrações de bolhas.

Muitos artigos são publicados relatando os efeitos que o tratamento térmico provoca na concentração e tamanho das bolhas. Uma das consequências observadas por Kuzminov et al. [51] está relacionada ao campo de tensões nos arredores de concentração de bolhas, levando à prováveis alterações nas propriedades mecânicas superficiais.

A irradiação com argônio também tem sido utilizada em polimeros onde Koh, S. K. et al. [53] obtiveram informações com relação a interação química entre partículas incidentes e o polímero e a interação física entre a energia dos íons de Ar⁺ e os átomos do material alvo.

2.3- MECANISMOS DE ENDURECIMENTO SUPERFICIAL EM FERRO E AÇO

As técnicas de modificação de superfícies em ferro e aço estão divididas em dois grupos [40]:

1- Tratamento de Superfícies

Estão sendo incluídos nessa classificação os seguintes métodos que levam à um endurecimento superficial:

- Endurecimento por trabalho à frio
- Tratamento térmico por laser ou feixe de íons e elétrons
- Nitretação
- Implantação iônica
- Tratamento químico: ataque e oxidação
- Boretção

2- Técnicas de Deposição

- Eletrodeposições e conversões químicas
- Aspersão térmica
- Deposição física à vapor (PVD)
- Sputtering ou remoção à laser
- Deposição química à vapor (CVD)

Atualmente a maior parte das técnicas apresentadas acima, são utilizadas e oferecem vantagens umas sobre as outras. Para o desenvolvimento deste trabalho, a técnica de modificação de superfície empregada é o tratamento superficial por implantação iônica. Para um melhor entendimento do endurecimento superficial utilizando esta técnica, faz-se necessário alguns conhecimentos prévios da teoria do endurecimento.

2.3.1- Teoria do endurecimento

Endurecer um metal significa aumentar sua resistência à penetração. Como a deformação plástica de um metal é o resultado do movimento das discordâncias¹²,

¹² Diferente do defeito pontual (vacâncias) as discordâncias são consideradas defeitos de linha e correspondem à um plano extra de átomos na estrutura cristalina. As discordâncias estão classificadas em dois grupos: em linha e em hélice. Para maiores detalhes veja a ref. [2].

uma das maneiras de endurecer um material, é reduzir a mobilidade das discordâncias. Este método pode ser obtido através dos seguintes mecanismos:

Tamanho do grão

Uma amostra policristalina é constituída por vários cristais. Cada cristal é separado de seus vizinhos pelos chamados “contornos de grãos”. Os contornos de grãos são visualizados atacando o metal fazendo a imersão da superfície polida em solução fracamente ácida ou alcalina¹³.

Os contornos de grão desempenham um papel importante na determinação das propriedades mecânicas de um metal. Quanto menor for o tamanho do grão, maior é a dureza [17] porque as tensões de escoamento dependem do movimento das discordâncias que por sua vez, dependem do tamanho do grão. O tamanho do grão está relacionado com o limite de escoamento através da relação de Hall-Petch, a qual diz que o limite de escoamento é diretamente proporcional à tensão de atrito da rede que se opõe ao movimento das discordâncias, e inversamente proporcional à raiz quadrada do diâmetro médio do grão.

A relação de Hall-Petch é deduzida a partir da teoria das discordâncias, supondo-se que os contornos de grãos agem como obstáculos ao escorregamento das discordâncias, originando empilhamentos de discordâncias em seus planos de escorregamento atrás dos contornos de grãos.

Se o número de discordâncias nesses empilhamentos cresce com o aumento do tamanho do grão e com a intensidade da tensão aplicada, então os empilhamentos devem produzir uma concentração de tensões no grão adjacente, que varia com o número de discordâncias do empilhamento e a intensidade da tensão aplicada.

Partículas de segunda fase

Em qualquer liga ou metal, pode-se obter o endurecimento pela introdução de partículas finas de segunda fase por dois mecanismos: *precipitação* e *dispersão*. O

¹³ A solução mais utilizada para atacar aços é conhecida como “nital” constituindo de ácido nítrico 2% em álcool [54].

endurecimento obtido por uma segunda fase insolúvel finamente dispersa em um metal é denominado endurecimento por dispersão.

A solubilização e resfriamento rápido de uma liga formada por uma única fase a temperaturas elevadas e por duas fases à temperaturas baixas é conhecido como endurecimento por precipitação¹⁴.

Os precipitados são partículas deformáveis, isto é: podem ser contornados pelas discordâncias em movimento. O efeito endurecedor é provocado pelo trabalho realizado quando uma discordância corta o precipitado e tem de criar uma nova interface precipitado-matriz. Para o caso de partículas não deformáveis que são as de segunda fase, as discordâncias tendem contornar as partículas formando circuitos de discordâncias. Para que isto ocorra é necessário a aplicação de uma tensão maior, onde Orowan demonstrou que a tensão para a formação de tais circuitos é inversamente proporcional ao espaçamento entre as partículas [58].

Solução sólida

Conforme exposto neste capítulo na seção 2.2.5, a presença de nitrogênio na matriz de ferro acarreta na formação de nitretos e na transformação de fases conforme são realizados os tratamentos térmicos. O mesmo ocorre com a matriz de aço-carbono AISI-1020, onde se tem a formação de carbonitretos.

A existência destes, induz a um endurecimento superficial em ferro e aço, o que está relacionado com uma maior dificuldade na movimentação das discordâncias.

Segundo o modelo proposto por Orowan, um metal que apresenta precipitados necessita de uma tensão maior para que as discordâncias se desloquem. O modelo consiste na suposição de que a discordância se curva formando anéis em torno dos precipitados. O campo de tensões ao redor do precipitado é maior quando está envolvido por um anel de discordâncias aumentando à resistência ao movimento, o que significa que o material apresenta uma superfície mais dura [2].

Como a implantação iônica trata-se da introdução de elementos estranhos em uma matriz, temos um caso de solução sólida.

Qualquer mistura homogênea de duas ou mais espécies atômicas que ocorrem no estado sólido, é definido como sendo uma solução sólida. A forma de maior concentração é chamada solvente e a em menor quantidade é chamada soluto. Um

¹⁴ O endurecimento por precipitação também é conhecido como endurecimento por envelhecimento

exemplo de solução sólida é o carbono em ligas ferro-carbono, onde as soluções sólidas são denominadas como ferrita e austenita.

A solução sólida é uma maneira de obter um endurecimento dificultando o movimento das discordâncias [58]. A intensidade desse efeito depende de dois fatores:

- a diferença entre os diâmetros dos átomos do soluto e do solvente;
- perturbação na estrutura eletrônica do átomo solvente, que pode ser expressa em termos de diferença dos módulos de cisalhamento do soluto solvente. Existem dois tipos de solução sólida:

a)- Solução sólida substitucional

A principal característica neste tipo de solução sólida é a substituição direta de um tipo de átomo por outro. Para esse tipo de solução sólida os átomos do soluto e do solvente possuem aproximadamente o mesmo tamanho.

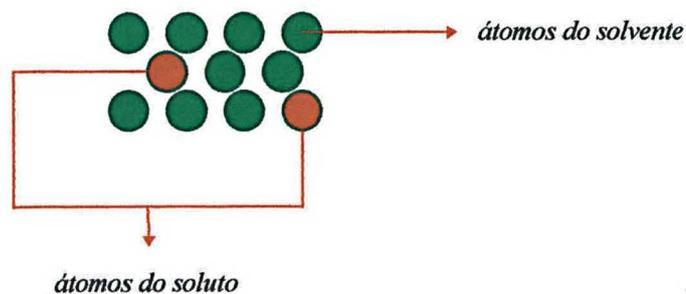


Figura 2.6

Desenho esquemático de uma solução sólida substitucional. Os círculos vermelhos representam os átomos do soluto, os círculos verdes os átomos do solvente.

b)- Solução sólida intersticial

Neste tipo de solução os átomos do soluto não deslocam átomos do solvente, mas ocupam posições intersticiais.

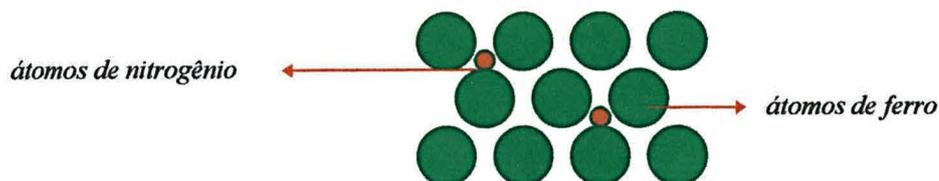


Figura 2.7

Desenho esquemático de uma solução sólida intersticial. Os círculos maiores representam os átomos de ferro e os menores os átomos de nitrogênio.

Este fato é facilitado pelo soluto apresentar um diâmetro menor do que os átomos do solvente. São exemplos de solutos intersticiais em ferro: o nitrogênio, carbono, oxigênio, hidrogênio e boro.

O fato de uma solução sólida aumentar a resistência de um metal puro, é baseado em mecanismos que dificultam a movimentação das discordâncias no interior do material. Os átomos do soluto agem como barreira para a movimentação das mesmas.

Quando distorções assimétricas são criadas na rede do solvente, os átomos intersticiais exercem um efeito endurecedor mais intenso do que solutos intersticiais. É o caso do carbono e nitrogênio na rede ferro- α . Esse efeito aumenta quando ocorre a interação entre solutos intersticiais e as discordâncias devido ao fato destes solutos se agregarem ocupando sítios de maior energia junto às discordâncias [59].

CAPÍTULO III

NANOINDENTAÇÃO

As propriedades tribológicas dos materiais têm sido estudadas há muito tempo, e com o desenvolvimento das novas técnicas de revestimentos superficiais, faz-se necessário equipamentos que sejam capazes de nos fornecer informações mais precisas com relação a caracterização das propriedades mecânicas na superfície.

Dureza, módulo de elasticidade e resistência ao risco em superfícies modificadas, são propriedades mecânicas que devem ser caracterizadas com métodos adequados ao estudo de superfícies. A justificativa é baseada no fato de que uma superfície modificada por implantação iônica por exemplo, apresenta espessura menor que alguns μm [5], sendo que a utilização de métodos convencionais de ensaios de dureza atingem profundidades superiores. A técnica da nanoindentação é apropriada a este caso porque apresenta as seguintes características [31]:

- Aplicação de cargas até 500mN (50.8g), com resolução para pequenas cargas de 50nN (5,1 μg)
- Taxa de carregamento mínima: $\leq 1\mu\text{N/s}$ e máxima $\geq 7 \times 10^{10} \mu\text{N/s}$
- Força de contato: 1.0 μN
- Profundidade máxima de indentação: $> 40\mu\text{m}$
- Resolução de deslocamento: 0.04nm

3.1- NANO INDENTER II,

O **Nano Indenter[®] II**, é um equipamento fabricado pela **Nano Instruments, Inc. (USA)** utilizado para realizar ensaios de dureza e resistência ao risco. O equipamento foi recentemente instalado no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal do Paraná. sendo composto por três partes principais [31]:

a) Indentador

O indentador basicamente consiste em uma ponta de diamante tipo Berkovich na extremidade inferior de uma haste que é ligada à placa de um capacitor utilizando como sensor de deslocamento a variação da capacitância. Os tubos externos da haste foram fabricados com *Invar*, uma liga metálica de Ni-Cr devido ao baixo coeficiente de expansão térmica.

Na parte superior da haste, existe uma bobina que está imersa em um campo magnético. A força aplicada pelo indentador é controlada pela intensidade da corrente elétrica que passa na bobina.

O coração do sistema é o sensor de deslocamento o qual é composto por um sensor capacitivo especial com três placas paralelas onde a placa central é fixa no eixo do indentador e as demais estão presas na estrutura do cabeçote. Portanto, qualquer deslocamento do indentador é medido pela diferença de potencial do capacitor. A representação esquemática de controles do cabeçote indentador está apresentado na figura 3.1

A ponta de diamante Berkovich apresenta uma geometria piramidal de três lados, sendo que cada lado forma um ângulo de 65.3° com o plano normal a base da pirâmide.

Devido a configuração geométrica apresentada pela ponta a projeção da impressão deixada na superfície do material após a indentação, assemelha-se a um triângulo equilátero. O tamanho dos lados da pirâmide de um indentação é aproximadamente 7.4 vezes a sua profundidade.

Este tipo de ponta apresenta uma relação entre a área projetada e a profundidade, semelhante ao penetrador Vickers que apresenta uma impressão de projeção quadrada.

b) O microscópio

A região onde são realizados os ensaios de indentação são selecionados utilizando um microscópio ótico que faz parte do equipamento. No topo do microscópio, está conectado uma câmara de TV que possibilita a visualização da superfície da amostra. Este sistema proporciona um aumento e até 1500X.

c) Mesa móvel

Todas as amostras são fixadas em um porta-amostras que encontra-se situado sobre uma mesa que pode deslocar-se segundo as direções X, Y e Z. O porta-amostras apresenta geometria quadrada com área de aproximadamente 22.5cm^2 com cinco orifícios circulares de $3,17\text{cm}$ de diâmetro. As amostras podem ser montadas metalograficamente ou fixadas em discos especiais que são encaixados nos orifícios. Todo o movimento é controlado por intermédio de um "joystick". O movimento na direção Z é utilizado para a focalização da amostra. A direção X percorre a amostra da direita para a esquerda e a direção Y percorre a amostra para frente e para trás. O conjunto, indentador, mesa e microscópio, está situado em um gabinete cujo objetivo é manter a estabilidade térmica de todo o sistema deixando-o isolado de vibrações do edifício onde encontra-se instalado o equipamento. Para manter tais condições, a cabine possui um isolamento térmico e todo o conjunto está acoplado sob uma plataforma pneumática que permanece suspensa em relação ao solo utilizando amortecedor com nitrogênio à baixa pressão.

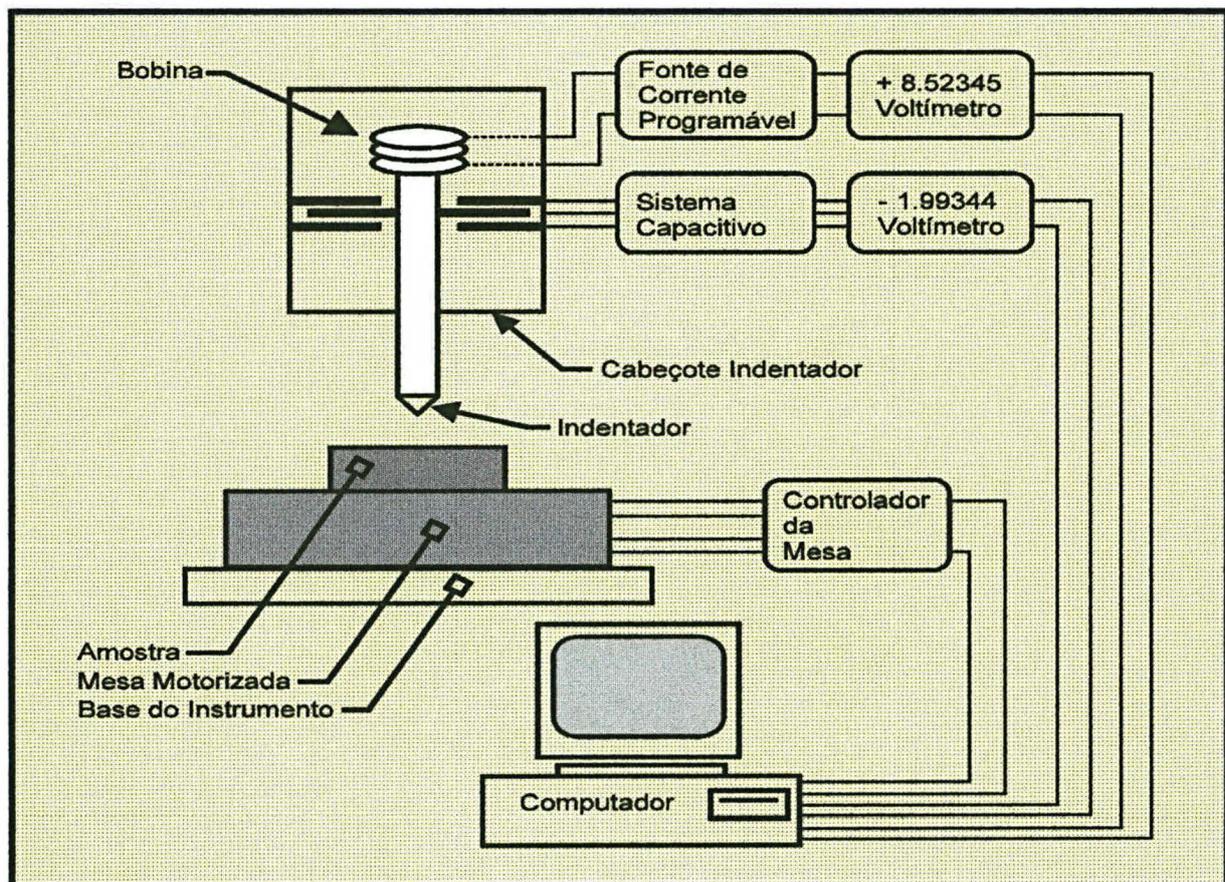


Figura 3.1
Representação esquemática do cabeçote indentador [31].

3.2- DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.2.1- Técnica da nanoindentação

O ensaio da nanoindentação é utilizado na determinação de propriedades mecânicas superficiais de filmes finos, revestimentos ou ainda de materiais que apresentam superfícies modificadas por implantação iônica, tratamentos a laser, etc...

Da mesma forma que os métodos convencionais, esta técnica determina as propriedades mecânicas de materiais determinando a relação entre força, deslocamento e tempo [31].

Os resultados obtidos de carga aplicada X deslocamento, são análogos aos ensaios de compressão. A principal diferença entre esse método e os métodos convencionais de determinação tensão X deformação está relacionado com a geometria de contato entre o sistema indentador e a amostra.

Com a nanoindentação pode-se medir frequentemente duas propriedades mecânicas: **módulo de elasticidade, E** e **Dureza, H**.

Quando um espécime que apresenta uma camada superficial diferente do substrato é submetido à um ensaio de dureza, tem-se a configuração esquemática ilustrada na figura 3.2

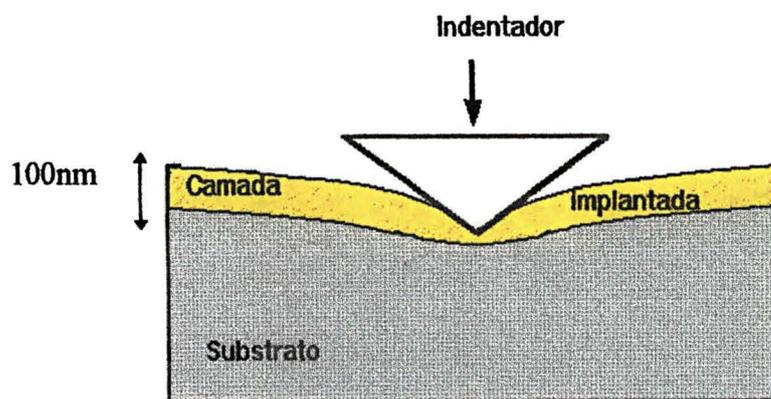


Figura 3.2

Perfil esquemático de um corte transversal à superfície de uma amostra submetida à uma indentação

Na figura 3.2 apresentamos uma amostra cuja superfície sofreu uma implantação iônica. No caso, a camada implantada corresponde a uma espessura de

aproximadamente 100nm, que corresponde à situação real das amostras utilizadas no desenvolvimento desta tese.

O método utilizado para a determinação da dureza na superfície foi formulado por Olive e Pharr [8].

O deslocamento total do indentador h em qualquer instante de tempo, é dado por [8]:

$$h = h_c + h_s \quad (3.1)$$

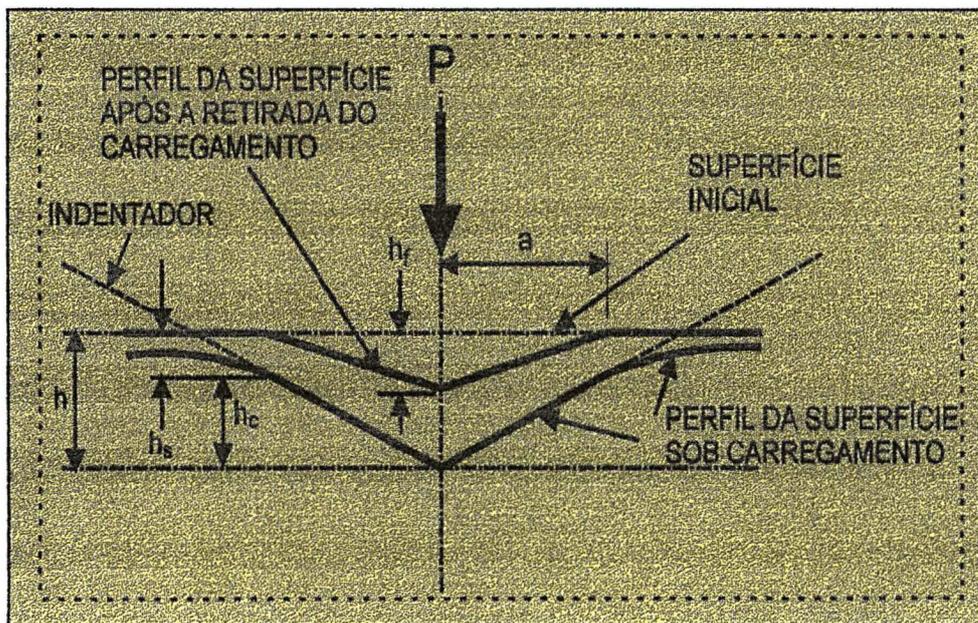


Figura 3.3

Perfil da superfície após a retirada do indentador [8]

sendo que h_c refere-se a profundidade de contato entre o indentador e a amostra, h_s o deslocamento da superfície no perímetro de contato e h refere-se a profundidade atingida pela ponta durante a indentação. A carga máxima é designada por P_{\max} e a profundidade máxima atingida pela ponta é chamada h_{\max} . No período de descarregamento, as deformações elásticas h_e são recuperadas. A profundidade de impressão residual h_f corresponde a situação em que o indentador encontra-se totalmente fora da amostra. Portanto, nesta situação tem-se [31]:

$$h_{\max} = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (3.2)$$

Durante uma das fases de alívio de carga, as relações entre deslocamento e carga podem ser expressas da seguinte maneira [26]:

$$P = \alpha h_c^m \quad (3.3)$$

Sendo que α e m são constantes que dependem do material.

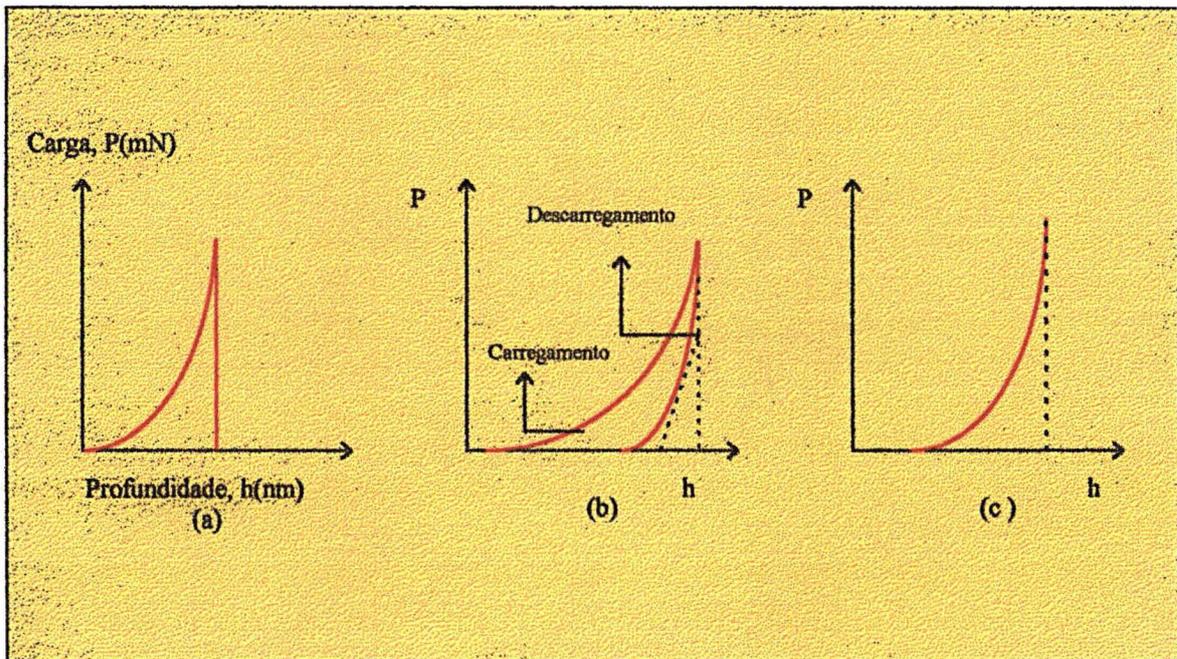


Figura 3.4

Resultado típico da curva carga X profundidade de penetração. (a) Curva típica para um material que apresenta um comportamento totalmente plástico. (b) Curva típica para um comportamento elasto-plástico. (c) Curva típica para um comportamento totalmente elástico.

A figura 3.4 ilustra um desenho esquemático da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ensaio de nanodureza ocorre em três estágios distintos: a primeira etapa diz respeito ao estágio de carregamento quando a carga é aplicada segundo uma determinada taxa de aumento até atingir o valor $P_{máx}$ e a penetração $h_{máx}$. Na segunda etapa a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, durante o qual ocorrem relaxações no material. Finalmente a última etapa é a do descarregamento, quando a superfície do material se eleva até atingir um valor de profundidade final que é uma função das propriedades elásticas e plásticas do espécime.

O módulo de elasticidade do material está relacionado com o módulo reduzido do penetrador pela equação (3.4).

Os efeitos dos penetradores não rígidos no comportamento da curva carga em função do deslocamento é levado em conta pela definição de um módulo reduzido E_r mediante a seguinte equação [7, 8, 31]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)^2}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)^2}{E_i}, \quad (3.4)$$

sendo que na expressão acima, E é o módulo de elasticidade e ν a razão de Poisson da amostra. E_i é o módulo de elasticidade do penetrador e ν_i é a razão à profundidade no ponto de carga máxima [18]:

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

A grandeza definida pela equação (3.5) é o “stiffness” ou rigidez do material onde segundo Oliver e Pharr [7], esta é relacionado com o módulo reduzido E_r pela equação:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\pi} E_r A \quad (3.6)$$

Neste caso, A é a área de contato projetada na amostra para a carga máxima descrita através da seguinte relação [7]:

$$A = F(h_c) \quad (3.7)$$

$F(h_c)$ é uma função matemática que é obtida durante a calibração da ponta. No caso de um penetrador Berkovich ideal, temos [31]:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (3.8)$$

A profundidade de contato é dada por [7]:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (3.9)$$

Onde h_s é determinado a partir da seguinte relação [31]:

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

A constante ε depende da geometria da ponta, onde pode assumir valores iguais a 1,0; 0.75; ou 0.72. Cada valor corresponde aos seguintes tipos de indentadores: plano, parabolóide de revolução ou cônico. Para o caso do indentador Berkovich, ε assume o valor 0.75.

Sempre que necessário, para minimizar os efeitos da geometria do penetrador, é feita a calibração da ponta Berkovich. O processo de calibração consiste em realizar uma série de indentações em amostra de sílica, onde o valor da dureza e módulo elástico é bem conhecido na literatura para este tipo de material.

A calibração da ponta é baseada no ajuste da curva área (nm^2) em função da profundidade de contato (nm). A equação de ajuste para a área é dada pela seguinte expressão [31]:

$$24,5h_c^2 + \text{abs}(m_1)h_c + \text{abs}(m_2)h_c^{0,5} + \text{abs}(m_3)h_c^{0,25} + \text{abs}(m_4)h_c^{0,125} + \text{abs}(m_5)h_c^{0,0625} + \text{abs}(m_6)h_c^{0,03125} + \text{abs}(m_7)h_c^{0,015625} + \text{abs}(m_8)h_c^{0,0078125} \quad (3.11)$$

Com o ajuste da curva pela equação (3.11) tem-se os novos coeficientes de calibração: $m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7$ e m_8 .

Resumindo esta seção, temos que a determinação da dureza utilizando a técnica da nanoindentação, utiliza a definição (2.1) onde a área é uma função da profundidade de contato fornecida pela expressão (3.7). Para o caso de um indentador Berkovich ideal, utiliza-se a área expressa pela equação (3.8).

O módulo de elasticidade E , é uma função do módulo reduzido e do coeficiente de Poisson do indentador pela equação (3.4). O módulo elástico ainda é proporcional à

derivada da função $P(h)$ no início do descarregamento, onde foi definido pela equação (3.6).

3.2.2- Técnica de resistência ao risco

Outra propriedade mecânica importante a ser estudada, é a caracterização da resistência à adesão de filmes finos e revestimentos.

Com o aparecimento das novas técnicas de produção de filmes finos onde a espessura chega a ser bem menor do que os revestimentos industriais, começam a ser realizados testes de resistência ao risco ou “nanoscratch test” utilizando o nanoindentador.

A técnica basicamente consiste em dois movimentos simultâneos:

- O primeiro corresponde ao processo normal de indentação sendo realizado pelo sistema de indentação, com a variação da carga previamente estabelecida.

- O segundo corresponde ao movimento horizontal executado pela mesa móvel com velocidades e deslocamentos previamente estabelecidos.

O movimento da amostra quando está em contato com o indentador, produz um risco na superfície do material onde seu comprimento é determinado durante a programação do ensaio.

Durante a realização do ensaio, tem-se o controle dos seguintes parâmetros:

- taxa de deslocamento
- taxa de carga
- carga total

Várias informações podem ser obtidas durante um ensaio de resistência ao risco. Pode-se estimar a carga aplicada ao longo do risco, carga crítica necessária para arrancar um filme fino, a profundidade de penetração plástica ao longo do comprimento do risco, detectar alguma falha sobre o filme, espessura do filme e coeficiente de atrito.

O ensaio de resistência ao risco, começa quando o indentador é colocado em contato com a superfície da amostra. Nesta etapa, a velocidade do movimento e o comprimento do risco já foram estabelecidos na programação do experimento. A figura

3.5 apresenta um desenho esquemático de todos os passos do ensaio realizados na seguinte sequência:

1- Ocorre o contato entre o indentador e a amostra, dando início ao pré-risco, que corresponde a varredura inicial. Nesta etapa a carga aplicada é muito pequena, onde o objetivo é apenas fazer um mapeamento da região indicando a inclinação e a topografia local da amostra.

2- O risco é realizado sob os parâmetros de ensaio controlados.

3- Em uma terceira etapa é realizado uma varredura final com a mesma carga inicial, correspondendo à um pós-risco. Neste estágio, verifica-se as mudanças no perfil superficial resultante do risco. Surge um risco adicional com alguns μm antes e depois do risco com uma carga pequena. Este, auxilia na análise dos dados de deslocamento, eliminando os efeitos da inclinação da amostra.

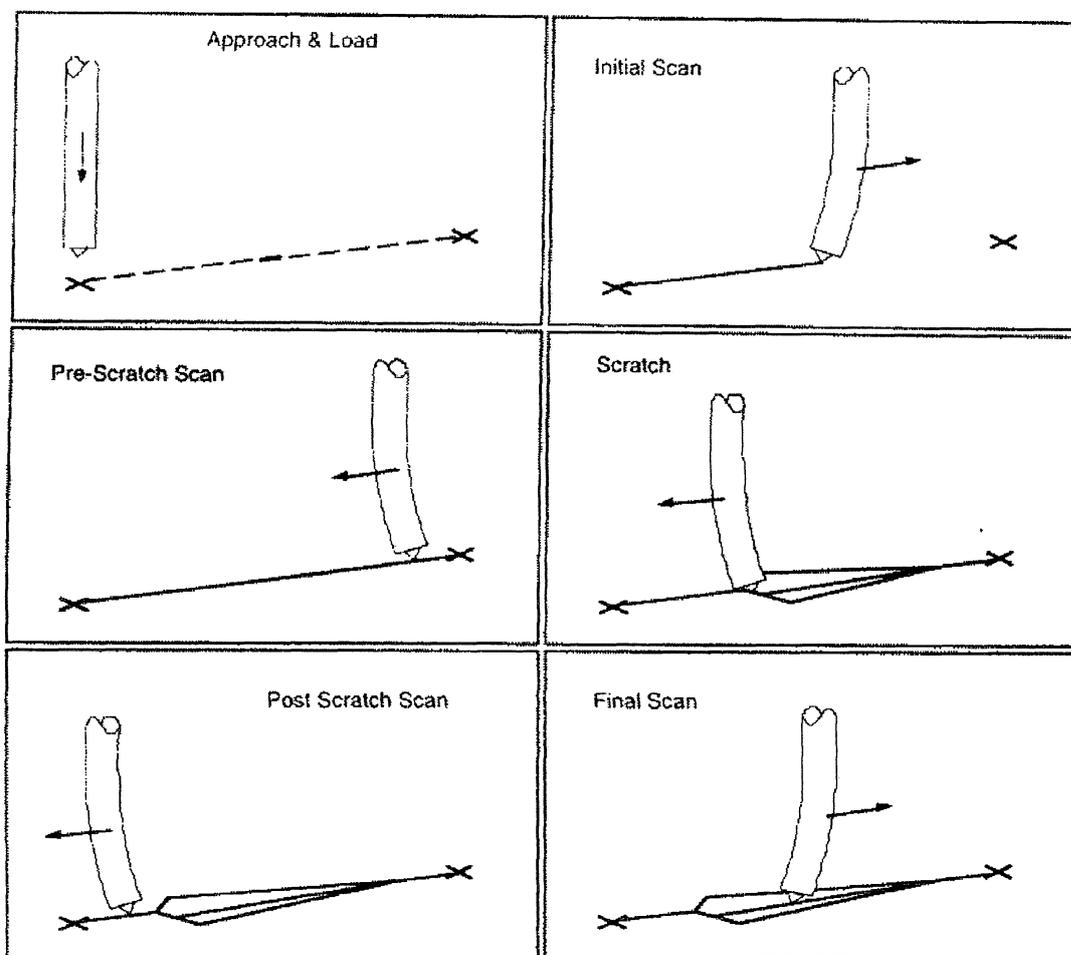


Figura 3.5
Etapas realizadas durante os ensaios de resistência ao risco utilizando o Nano Indenter II. Figura extraída da referência [31].

Os ensaios utilizando a ponta Berkovich podem ser realizados com o indentador de ponta ou de face, onde dependendo do lado da ponta utilizado, diferentes resultados podem ser obtidos.

Resultados mostram que os riscos realizados com a face do diamante causam maiores danos ao filme que os realizados de ponta. Análise semelhante é encontrada para o coeficiente de atrito, onde o valor mais alto foi encontrado para os ensaios realizados com a face do penetrador.

Em nosso caso, utilizamos o penetrador Berkovich para fazer um estudo comparativo entre a resistência da região implantada e não implantada. Todo o procedimento utilizado está descrito no seguinte capítulo.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados dois tipos de matrizes:

- Amostras de ferro (Goodfellows) com um índice de pureza 99,5%. Estas, possuem área de aproximadamente 2,0cm² com geometria retangular.

- Amostras de aço-carbono AISI¹⁵-1020 cuja geometria é circular com diâmetro de 1,5cm. A composição química em porcentagem atômica está indicada na tabela 4.1.

C	Mn	Si	P	S
0,17-0,23	0,30-0,60	0,15	0,040	0,50

Tabela 4.1
Composição química para AISI-1020 [58]

Todos os espécimes foram submetidos à polimento mecânico no Laboratório de Materiais da UFPR em uma politriz DP-10-Panambra na seguinte sequência:

⇒ Polimento com lixas: 600, 800 e 1000

⇒ Polimento com pasta de alumina AP-N

⇒ Polimento com pasta de diamante DP-M com 1/4 µm

Por fim, os espécimes foram limpos em ultra som por cerca de 15 minutos em solução de acetona e tetracloreto de carbono.

4.2- IMPLANTAÇÃO IÔNICA

As implantações foram realizadas no implantador de íons HVVEE-500keV (Hight Voltage Europe Engeneering) gentilmente cedido pelo Instituto de Física da UFRGS.

¹⁵ AISI-1020 (*American Iron Steel Institute*), utilizada para a especificação dos aços [58].

O experimento está dividido em dois grupos apresentando o seguinte perfil de distribuição de íons:

4.2.1- Grupo I

Inicialmente todos os espécimes foram implantados com íons de nitrogênio com fluências típicas da ordem de 10^{16} ions/cm², corrente de $2,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e vácuo da ordem de 10^{-6} mbar. A temperatura das amostras durante a implantação foi inferior à 70°C . A maior energia para implantação com nitrogênio foi 140keV e para implantação com argônio, 180keV.

Para a implantação com nitrogênio e argônio, foi utilizada uma distribuição homogênea em profundidade - "plateau" - que é a sobreposição parcial do perfil das energias. O objetivo é proporcionar uma homogeneidade dos precipitados de nitrogênio frente a matriz. Para o plateau referente a implantação com nitrogênio, a concentração em pico é de aproximadamente 46%.

A distribuição de íons é calculada pela equação (2.8) obtendo-se como resultado o plateau mostrado na figura 4.1

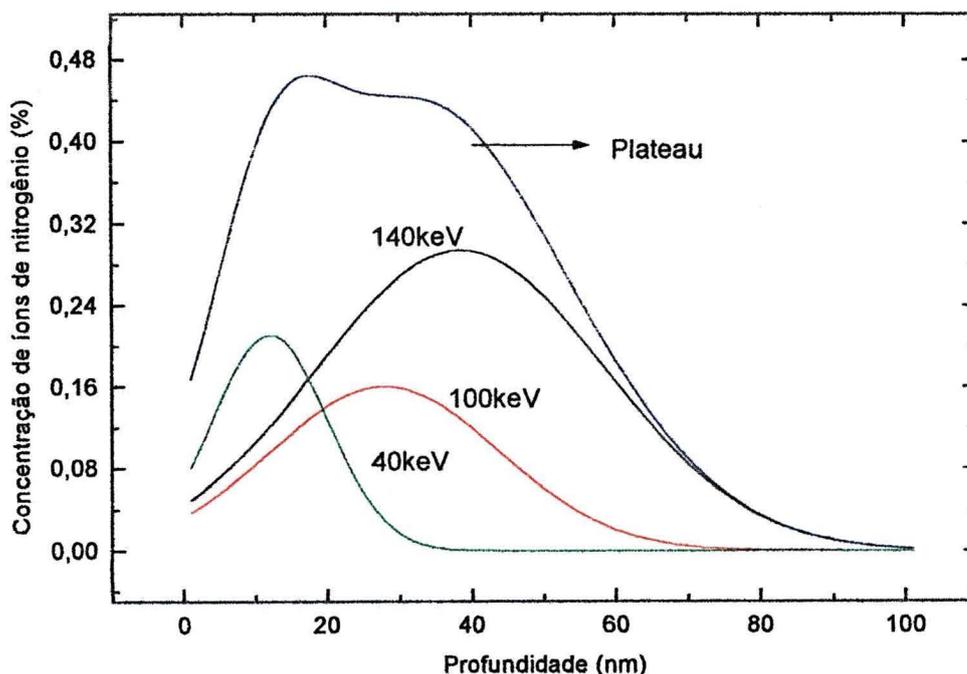


Figura 4.1

Distribuição em forma de "plateau" para o nitrogênio segundo as três energias utilizadas: 140, 100 e 40keV; $\Phi = 10^{16}$ ions/cm².

A tabela 4.2 apresenta os parâmetros de implantação de N_2^+ e Ar^+ segundo o programa “Trim”, discutido no capítulo II.

Íon	Energia (keV)	R_p (nm)	ΔR_p (nm)
N_2^+	140	37,6	39,9
	100	27,3	31,6
	40	12,5	16,0
Ar^+	180	105,5	42,27
	80	46,9	21,8

Tabela 4.2
Valores de R_p e ΔR_p obtidos pelo programa Trim para amostras do Grupo I. Fluências típicas de $10^{16} N^+/cm^2$ e $10^{15} Ar^+/cm^2$.

Nome da amostra	Íon	E (keV)	Φ (ions/cm ²)
1-Fe	N_2^+	140	$1,25 \times 10^{17}$
		100	$5,4 \times 10^{16}$
		40	$3,6 \times 10^{16}$
	$Ar^+(0,5\%)$	180	$3,4 \times 10^{15}$
		80	$1,5 \times 10^{15}$
2-Fe	N_2^+	140	$1,25 \times 10^{17}$
		100	$5,4 \times 10^{16}$
		40	$3,6 \times 10^{16}$
	$Ar^+(1,0\%)$	180	$6,7 \times 10^{15}$
		80	$2,9 \times 10^{15}$
3-Fe	N_2^+	140	$1,25 \times 10^{17}$
		100	$5,4 \times 10^{16}$
		40	$3,6 \times 10^{16}$
	$Ar^+(2,0\%)$	180	$1,3 \times 10^{16}$
		80	$6,0 \times 10^{15}$
A	N_2^+	140	$1,25 \times 10^{17}$
		100	$5,4 \times 10^{16}$
		40	$3,6 \times 10^{16}$
	$Ar^+(1,0\%)$	180	$6,7 \times 10^{15}$
		80	$2,9 \times 10^{15}$
B	N_2^+	140	$1,25 \times 10^{17}$
		100	$5,4 \times 10^{16}$
		40	$3,6 \times 10^{16}$

Tabela 4.3
Relação dos íons, energias e fluências para as amostras 1-Fe, 2-Fe, 3-Fe, A e B.

A tabela 4.3 apresenta todas as energias e fluências utilizadas para as implantações com nitrogênio e argônio referentes ao Grupo I.

Durante a implantação com nitrogênio e argônio, as amostras tiveram parte da sua superfície protegida com folhas de Al, mantendo-se desta forma regiões distintas em relação ao substrato e a região implantada. Ao final do processo, os espécimes apresentam a configuração apresentada na figura 4.2.

GRUPO I

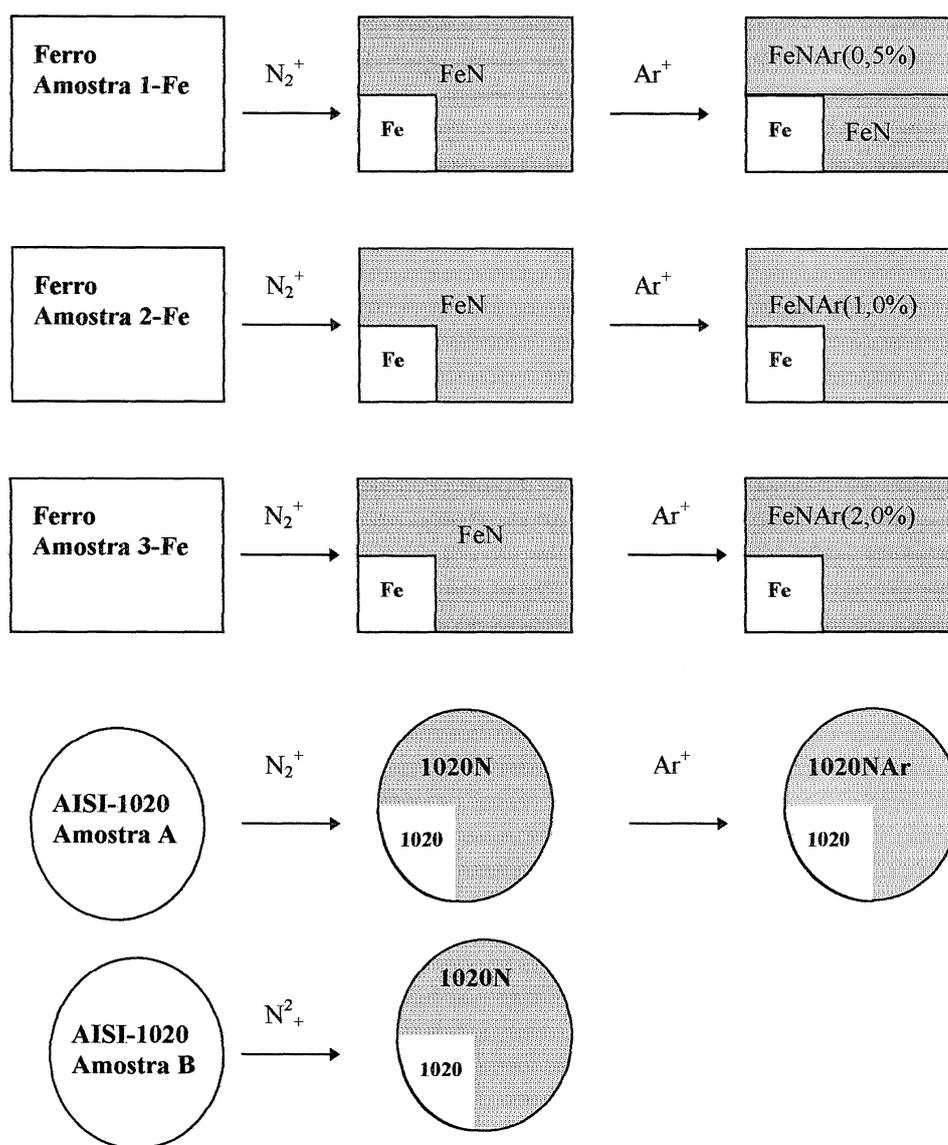


Figura 4.2

Desenho esquemático das amostras após a implantação. Todas as amostras apresentam regiões distintas: Amostra 1-Fe: $FeNAr(0,5\%)$, FeN e Fe ; Amostra 2-Fe: $FeNAr(1,0\%)$ e Fe ; Amostra 3-Fe: $FeNAr(2,0\%)$ e Fe ; Amostra A: $1020Ar(1,0\%)$ e 1020 ; Amostra B: $1020N$ e 1020

4.2.2- Grupo II

Fazem parte deste, os seguintes espécimes: Amostra I, Amostra II e Amostra III. No Grupo II optou-se pela implantação monoenergética de nitrogênio com uma fluência da ordem de 10^{17} íons/cm² e energia de 140keV em todas as amostras.

Novamente, durante a implantação as amostras tiveram parte de sua superfície protegida, sendo que cada amostra está dividida em regiões distintas. O desenho esquemático das amostras após a implantação está apresentado na figura 4.3.

Para a irradiação com argônio a fluência típica foi da ordem de 10^{15} íons/cm² para diferentes energias apresentadas na tabela 4.4.

GRUPO II

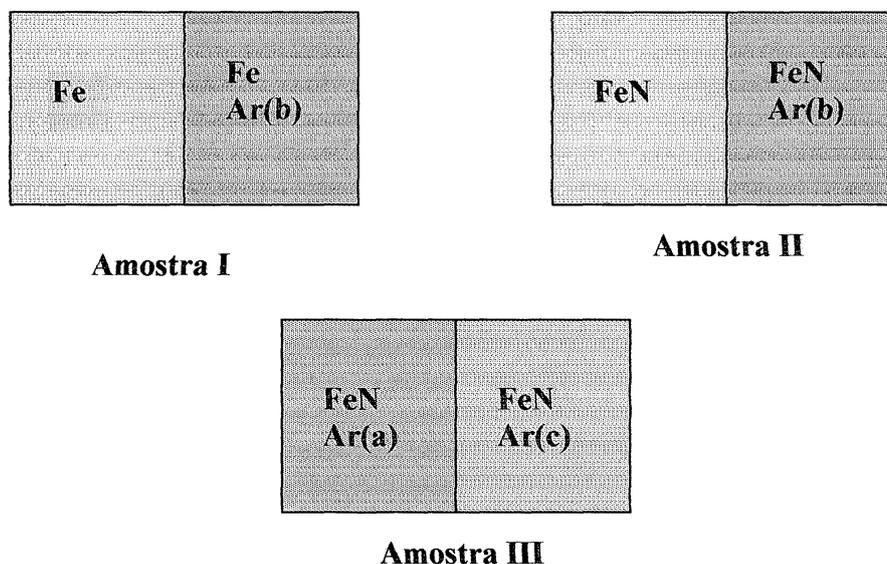


Figura 4.3
Desenho esquemáticos das amostras após a implantação. Todas as amostras apresentam duas regiões:
Amostra I: Fe puro e FeAr(b)
Amostra II: FeN e FeNAr(b)
Amostra III: FeNAr(a) e FeNAr(c)

Nome da amostra	Íon	Energia (keV)	Φ (íons/cm ²)	Rp (nm)	ΔRp (nm)
Amostra I	N ₂ ⁺	140	1,7x10 ¹⁷	146,4	61,6
	Ar ⁺ (b)	60	2,5x10 ¹⁵	35,7	17,2
Amostra II	N ₂ ⁺	140	1,7x10 ¹⁷	146,4	61,6
	Ar ⁺ (b)	60	2,5x10 ¹⁵	35,7	17,2
Amostra III	N ₂ ⁺	140	1,7x10 ¹⁷	146,4	61,6
	Ar ⁺ (a)	130	5,0x10 ¹⁵	75,8	32,6
	Ar ⁺ (c)	220	5,0x10 ¹⁵	117,6	46,5

Tabela 4.4

Parâmetros de implantação para N₂⁺ e Ar⁺ obtidos pelo programa TRIM, E (keV) e Φ (íons/cm²) para amostras de ferro do Grupo II.

Todas as amostras do Grupo II apresentam regiões distintas, conforme o seguinte esquema:

- Amostra I : Fe e FeAr(b), onde (b) refere-se à curva de distribuição de íons antes do perfil de nitrogênio.
- Amostra II: FeN e FeNAr(b), ídem ao item anterior.
- Amostra III: FeNAr(a) e FeNAr(c), onde (a) e (b) referem-se à curva de distribuição de íons ao centro e depois do perfil de nitrogênio.

A curva de distribuição dos perfis de argônio estão apresentadas na figura 4.4

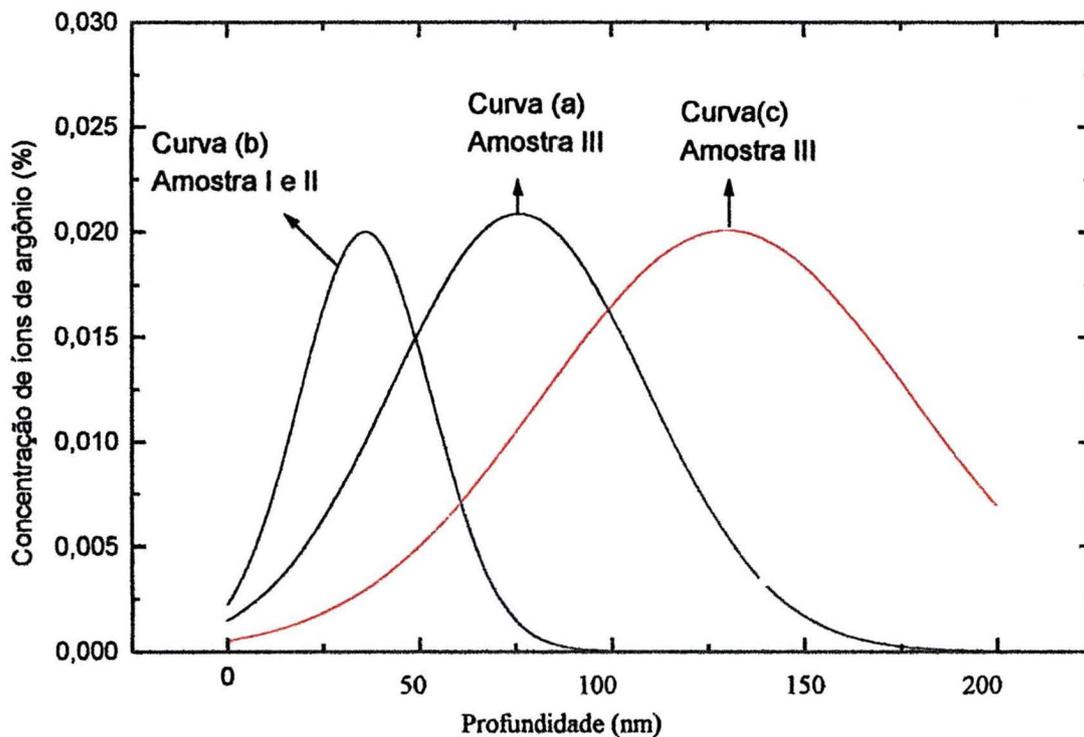


Figura 4.4

Perfis de distribuição de íons para 2% de argônio referente as amostras do Grupo II.
Curva (a): $E = 130\text{keV}$ e $\Phi = 5,0 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$; Curva (b): $E = 60\text{keV}$ e $\Phi = 2,5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$;
Curva (c): $E = 220\text{keV}$ e $\Phi = 5,0 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$.

4.3- TRATAMENTO TÉRMICO

Para acompanhar a evolução térmica dos precipitados formados pela implantação de nitrogênio nas matrizes de ferro puro e aço carbono AISI-1020, os tratamentos térmicos nas amostras dos Grupos I e II, foram realizados no Instituto de Física da UFRGS e no Laboratório de Materiais da UFPR mantendo-se as seguintes condições: tempo de 1 hora, vácuo da ordem de 10^{-6} mbar, temperaturas entre 300°C e 450°C , apresentadas na tabela 4.5.

Nome da amostra	Temperatura°C-1h			
	1-Fe	300	350	-
2-Fe	-	350	400	-
3-Fe	-	350	400	-
A	-	350	400	450
B	-	350	400	450
Amostra I	-	-	400	450
Amostra II	-	-	400	450
Amostra III	-	-	400	450

Tabela 4.5

*Temperatura de tratamento térmico para amostras :-Grupo I :1-Fe, 2-Fe, 3-Fe, A-1020 e B-1020
Grupo II: Amostra I, II e III. Tempo: 1hora. Vácuo: 10⁶mbar.*

4.4- NANODUREZA

De acordo com o procedimento descrito por Oliver e Pharr [7] os ensaios de nanodureza foram realizados utilizando o Nano Indenter II, descrito no capítulo III.

Para obter uma melhor estatística dos resultados, foram realizadas 10 indentações em cada região de cada amostra. Portanto, cada região apresenta um total de 90 indentações. Mantiveram-se as seguintes condições experimentais durante o ensaio:

- Cargas: entre 0,05mN à 36mN
- Espaçamento entre uma indentação e outra : 50µm
- Distância do indentador à superfície: 2000nm

As cargas utilizadas foram divididas em três conjuntos cujo objetivo é:

- 1- 0,05mN; 0,15mN; 0,45mN - determinar a dureza em uma região muito próxima a superfície para profundidades de penetração de aproximadamente 20nm.
- 2- 0,5mN; 1,00mN; 2,00mN - determinar a dureza na região implantada, para profundidades de penetração até 100nm.

3- 4,00mN; 12mN; 36mN - determinar a dureza para profundidades de penetração superiores à 100nm

Com estes três conjuntos de cargas, pode-se fazer uma melhor estimativa da dureza na superfície da região implantada onde atinge-se aproximadamente a profundidade máxima de 120nm com a carga de 2mN para amostras de ferro, tendo-se a influência do substrato. Com carga de 36mN, o penetrador atinge uma profundidade média de 800nm para as amostras de ferro.

Como é realizado 10 indentações com cada carga, o resultado final é feito com base nas médias obtidas apresentados no capítulo V.

Sempre que necessário foi encontrado os coeficientes de calibração de ponta Berkovich segundo a equação (3.11) descrita no capítulo III.

Com todos os resultados em mãos, o objetivo seguinte é comparar a variação da dureza de todas as amostras entre si, com as regiões implantadas e com os sucessivos tratamentos térmicos.

Assim sendo, tem-se um acompanhamento do efeito que a implantação iônica de nitrogênio e o pós-bombardeamento provoca em termos de dureza e módulo de elasticidade do material. Com os tratamentos térmicos, pode-se verificar a variação da dureza nas diferentes fases e o efeito provocado pelo do gás.

4.5- DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

Para a identificação dos nitretos e carbonitretos resultantes da implantação iônica de nitrogênio as amostras foram submetidas à difratometria de Raio-X no departamento de física da UFPR, onde o objetivo é apenas a identificação dos precipitados formados durante a implantação.

Para a obtenção dos espectros, foi utilizada uma fonte de cobre ($\lambda_{Cu} = 1,5418\text{\AA}$) e uma fonte de cobalto ($\lambda_{Co} = 1,790\text{\AA}$). A identificação das fases formadas durante a implantação foi feita mediante a comparação dos espectros citados na literatura [3, 6, 55, 56].

Todas as amostras foram submetidas à análise de Raio-X, verificando-se a evolução dos precipitados após os sucessivos tratamentos térmicos. Em todos os espectros foi feita a comparação com a literatura.

O mesmo procedimento repetiu-se após os subsequentes tratamentos térmicos, com o objetivo de acompanhar a evolução térmica dos nitretos e carbonitretos.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem por finalidade expor ao leitor, os principais resultados experimentais obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

5.1- IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Com o objetivo de verificar os nitretos e carbonitretos formados durante a implantação iônica de nitrogênio e argônio, utilizou-se a técnica de Raio-X.

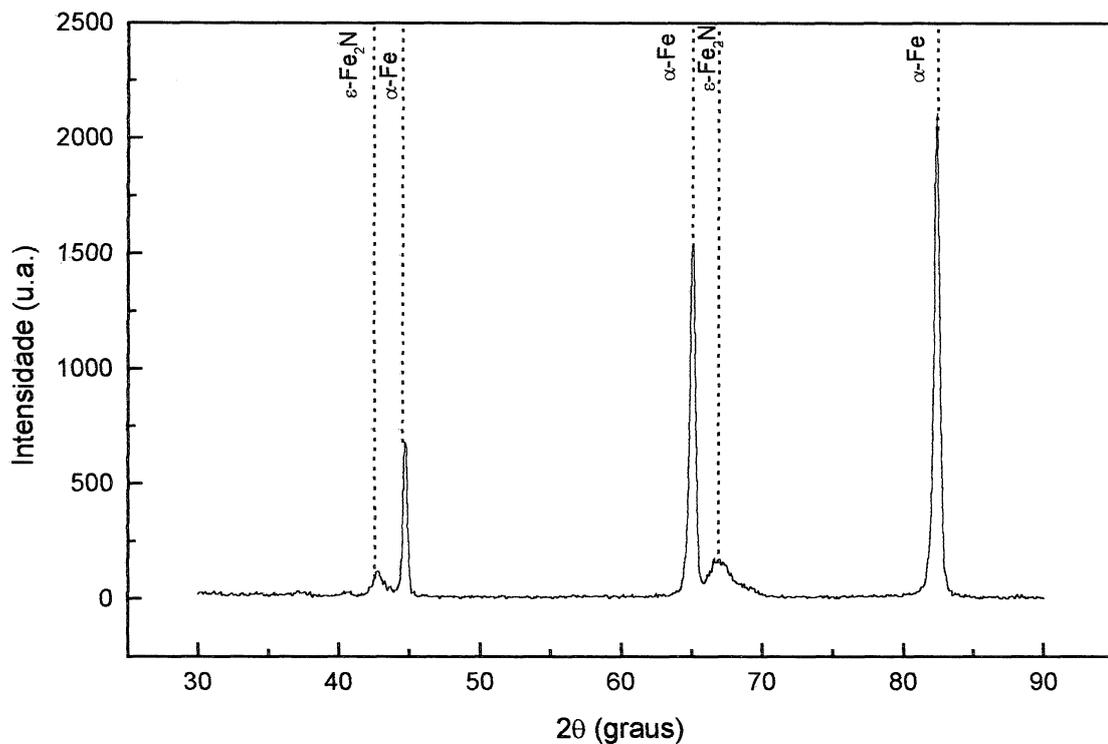


Figura 5.1

Espectro de Raio-X obtido com λ_{Cu} na amostra 3-Fe (FeNAr(2%)) para temperatura ambiente.

A figura 5.1 apresenta um difratograma de Raio-X em amostra de FeNAr(2%) para temperatura ambiente. O difratograma apresenta a identificação das fases [45]: α -Fe e ϵ -Fe₂N.

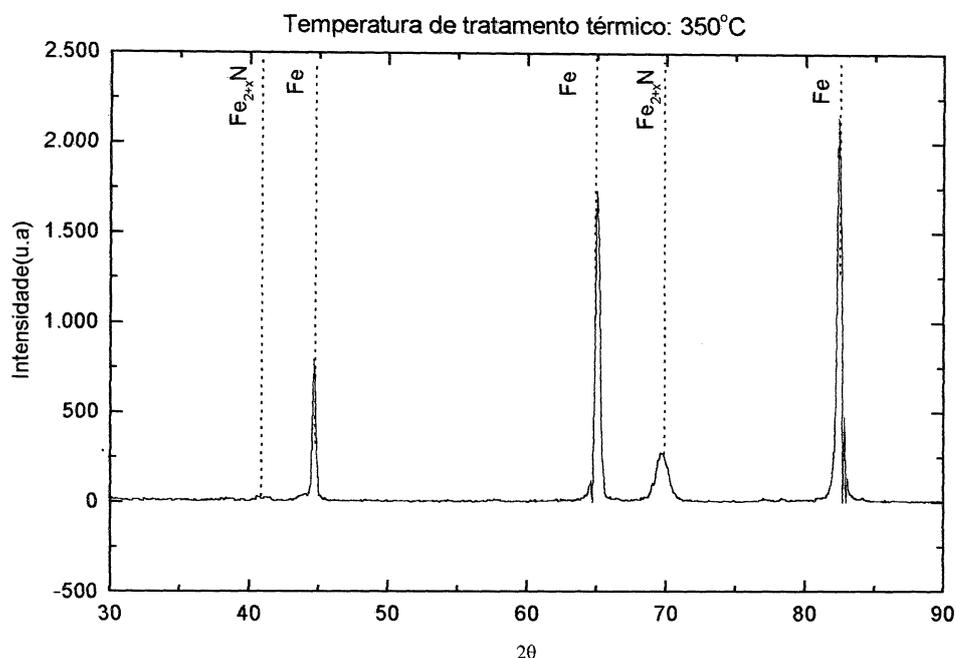


Figura 5.2
Espectro de Raio-X referente a amostra 3-Fe (FeNAr(2%)) do Grupo I submetida a tratamento térmico de 350°C/1 hora.

A figura 5.2 apresenta um difratograma de Raio-X na amostra 3-Fe(FeNAr(2,0%)) submetida a um tratamento térmico de 350°C durante 1 hora. Para este difratograma, foram identificadas as fases: α -Fe e ϵ -Fe_(2+x)N.

Com o tratamento térmico parte do nitrogênio difunde para fora da região implantada, mas parte dele é retido pela presença do gás. Então, fases mais pobres em nitrogênio do tipo ϵ -Fe₂N, ϵ -Fe_(2+x)N e γ' -Fe₄N são formadas.

A figura 5.3 apresenta um difratograma em amostra de FeNAr(2%) submetida a um tratamento térmico de 400°C durante 1 hora. Comparando-se as figuras 5.1, 5.2 e 5.3, pode-se perceber a evolução térmica dos nitretos.

Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras 1-Fe (FeNAr(0,5%)) e 2-Fe (FeNAr(1%)).

Segundo Foerster [43] a evolução térmica dos carbonitretos de ferro do tipo ϵ -Fe_(2+x)NC em aço inox segue a mesma sequência de uma matriz ferro puro, porém a

quantidade destes carbonitretos é inferior e depende do tipo de matriz. O difratograma obtido para a matriz aço AISI-1020 implantado com nitrogênio, é semelhante aos difratogramas anteriores.

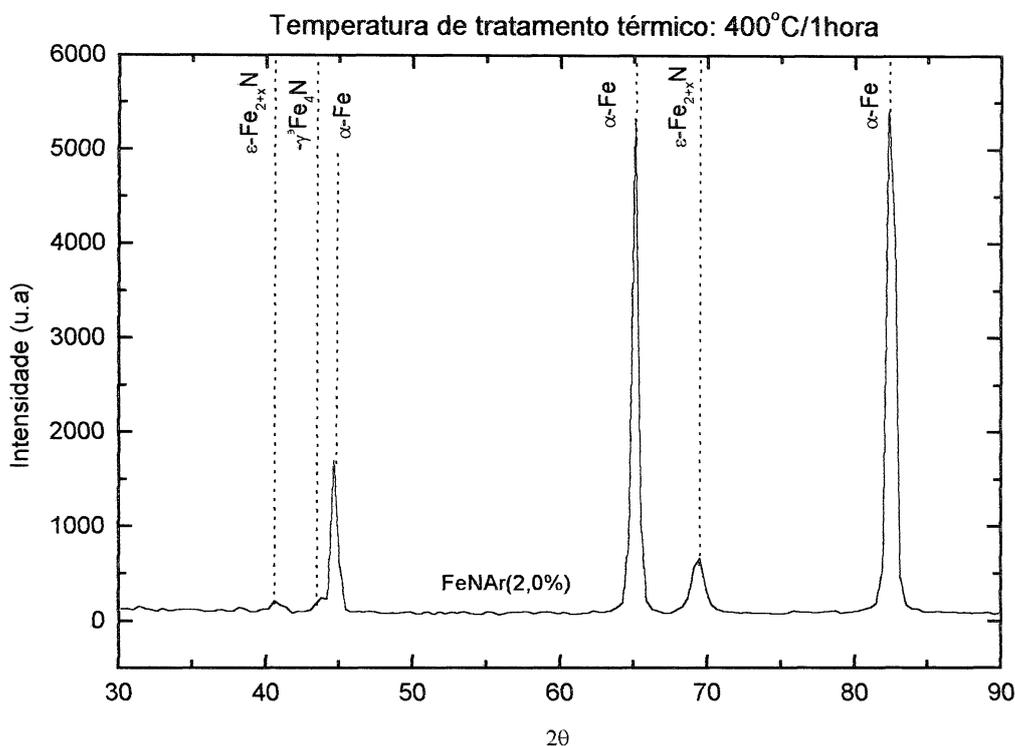


Figura 5.3
Espectro de Raio-X referente a amostra FeNAr(2%) do Grupo I submetida a tratamento térmico de 400°C durante 1 hora.

Resumindo esta discussão, atingimos nosso principal objetivo: a identificação dos precipitados $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{(2+x)}\text{N}$ e $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Os difratogramas de Raio-X em amostras de ferro foram comparados com os difratogramas apresentados por Fujihana et al. [45].

Não é objetivo do trabalho entrar em detalhes com relação a formação e evolução de tais precipitados, uma vez que a maneira como estas transformações ocorrem e os métodos como são analisadas é um fato bem conhecido na literatura [4, 5, 6].

O perfil de concentração de íons de nitrogênio e argônio estão apresentados no capítulo IV nas figuras 4.1 e 4.4. Os parâmetros obtidos pelo programa TRIM estão apresentados nas respectivas tabelas 4.2 e 4.4.

Na figura 5.4 é apresentado o resultado da simulação de um efeito em cascata de uma implantação com 1000 íons de nitrogênio com energia 70keV em matriz de ferro.

Os pontos em azul representam os átomos de ferro e os pontos pretos representam os íons de nitrogênio.

Com esta figura, podemos ter uma idéia do choque balístico que ocorre entre os átomos do material alvo (ferro) e do projétil (nitrogênio).

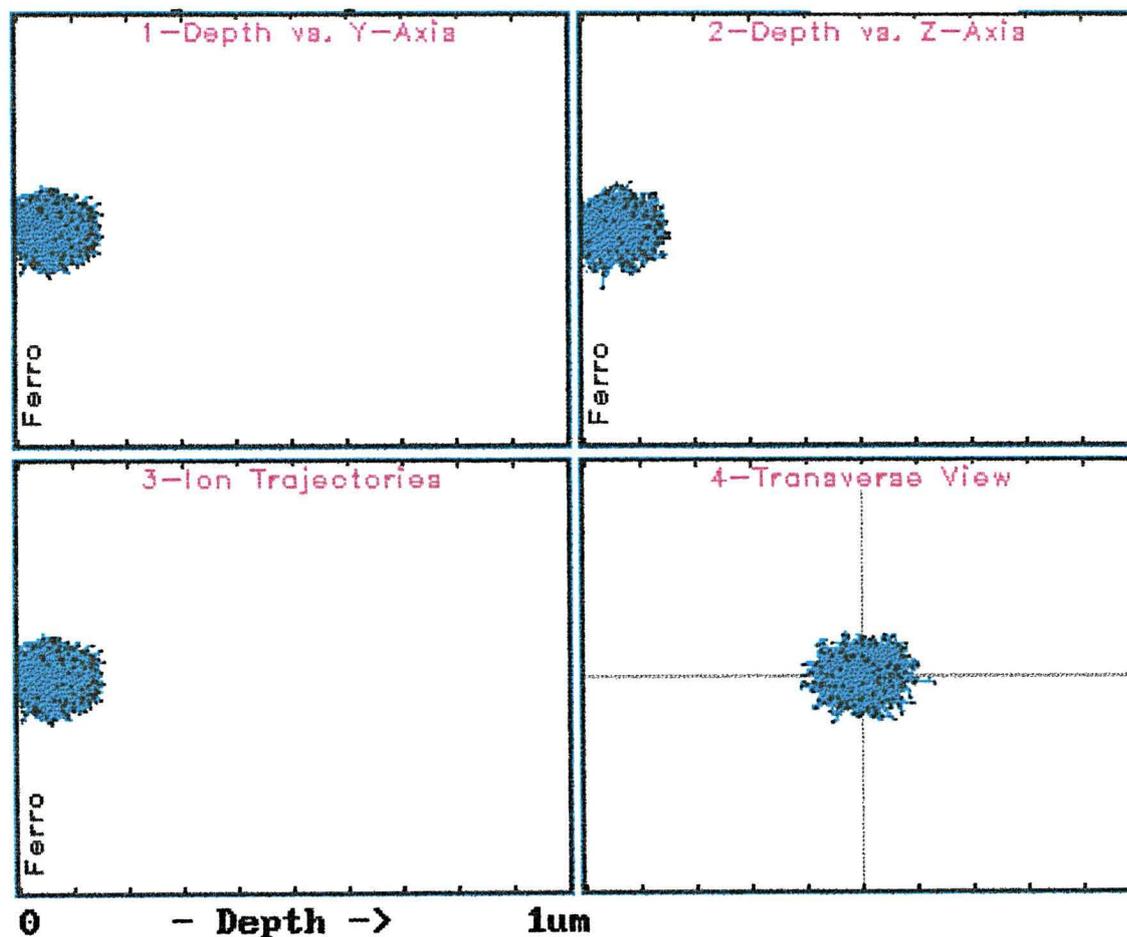


Figura 5.4¹⁶

Efeito em cascata resultante da simulação TRIM. Material alvo: ferro (pontos azuis). Íons: nitrogênio (pontos pretos). Energia: 70keV. Fluência: 10^{17} ions/cm². Número de íons para simulação: 1000. Espessura da amostra: 1 μm.

¹⁶ A ilustração 5.4 é apenas uma das possíveis figuras que podem ser obtidas do programa TRIM. O resultado da simulação pode nos dar informações com relação ao número de vacâncias por íon, ionização, fonons, eventos de colisão (número de íons e vacâncias deslocados em função da profundidade) formas de distribuição dos íons entre outras informações.

5.2- ENSAIO DE DUREZA

5.2.1- Amostras de Ferro

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando-se a técnica da nanoindentação, descrita no capítulo III, conforme o procedimento experimental apresentado no capítulo IV.

A figura 5.5 apresenta um gráfico típico da curva carga aplicada em função da profundidade de penetração da ponta obtido em um ensaio de nanodureza em amostras de Fe, FeN e FeNAr(2%) à temperatura ambiente, utilizando-se um conjunto de três cargas: 0,5mN; 1mN e 2mN realizados em um mesmo ponto.

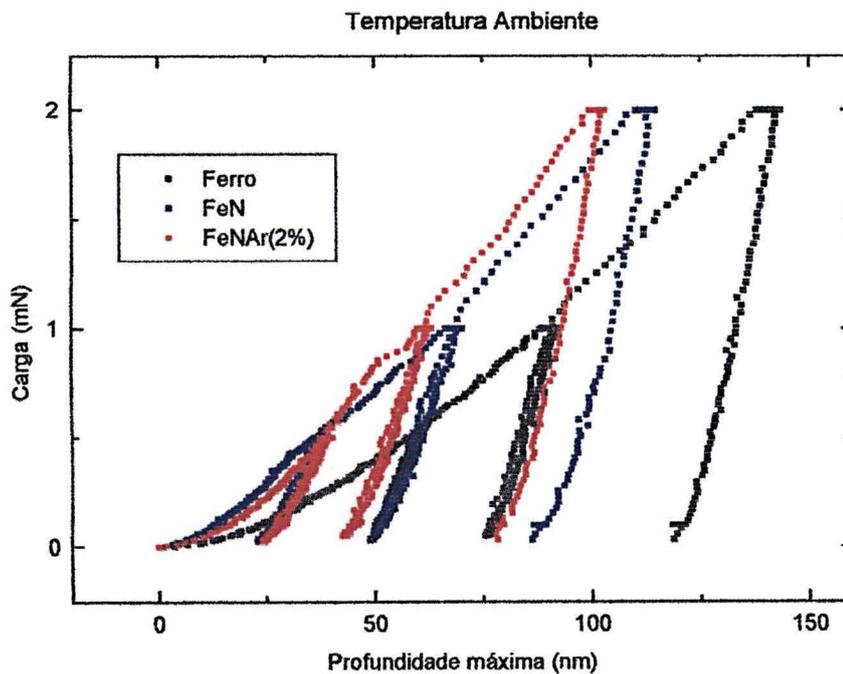


Figura 5.5

Curva de carga (mN) em função da profundidade máxima(nm) para amostras de Fe e FeN resultantes de um ensaio de nanoindentação utilizando-se um conjunto de três cargas: 0,5mN; 1mN e 2mN

O objetivo foi comparar o comportamento plástico-elástico do material quando submetido a um ensaio de nanodureza. No ferro, para aplicação de uma carga de 2mN o penetrador atinge uma profundidade máxima de aproximadamente 142nm enquanto que para a amostra FeN, o penetrador atinge 114nm. Isto permite dizer que para uma mesma carga, a região implantada apresenta uma superfície mais dura. Portanto, a deformação plástica é menor para a amostra FeN.

Comportamento semelhante foi observado para as amostras de Fe implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio em diferentes concentrações onde o maior efeito foi observado para concentrações de 2% at. do gás.

A dureza foi obtida a partir da análise das curvas de descarregamento em cada uma das cargas, utilizando-se o método proposto por Oliver e Pharr [7, 8] descrito no capítulo III através das equações 2.6 e 3.8.

A figura 5.6 apresenta o resultado da curva da dureza (GPa) versus profundidade de contato (nm) para as amostras Fe e FeN. Esta curva é obtida mediante a média dos valores experimentais obtidos para cada amostra descritos no capítulo IV. Cada curva típica apresenta neste caso, um total de nove pontos para cada região, sendo que cada ponto é o resultado estatístico da média de aproximadamente dez penetrações para cada carga.

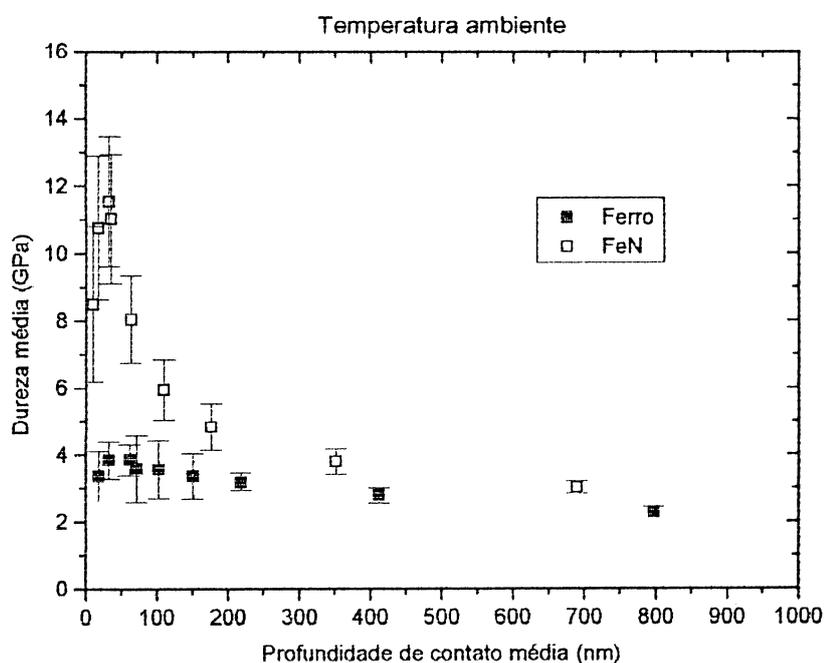


Figura 5.6
Curva típica da dureza média em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras Fe e FeN referentes ao Grupo I

A mesma análise foi realizada em todas as amostras do Grupo I e II. Os resultados foram semelhantes a figura 5.5 onde percebe-se claramente que a região implantada com nitrogênio apresenta uma superfície mais dura quando comparada a

região não implantada devido a formação de precipitados resultantes da implantação de nitrogênio.

Com o pós-bombardeamento de argônio, o valor da dureza aumenta ainda um pouco mais devido a adição de complexos (gás + vacâncias). O maior efeito foi observado para a concentração de 2% at.

A análise das medidas de dureza utilizando a técnica da nanoindentação devem ser analisadas para profundidades de penetração da ponta Berkovich até 20% da superfície modificada ou implantada. Quando os resultados são analisados para profundidades maiores que 20% da camada modificada, tem-se a influência do substrato nos resultados.

Em nosso caso, 20% corresponde a aproximadamente 20nm da camada implantada. A análise dos resultados para profundidades menores que 20nm resultam em uma grande dispersão dos resultados devido aos efeitos de superfície e de geometria do penetrador.

A análise dos resultados considerará penetrações entre 20nm e 100nm pelo fato de que nesta região tem-se a distribuição de precipitados formados pela implantação de nitrogênio na superfície.

Na figura 5.7 é apresentado a variação da dureza para todos os espécimes de ferro do Grupo I, (implantação com plateau), onde os ensaios de nanoindentação foram realizados em amostras que estiveram a temperatura ambiente.

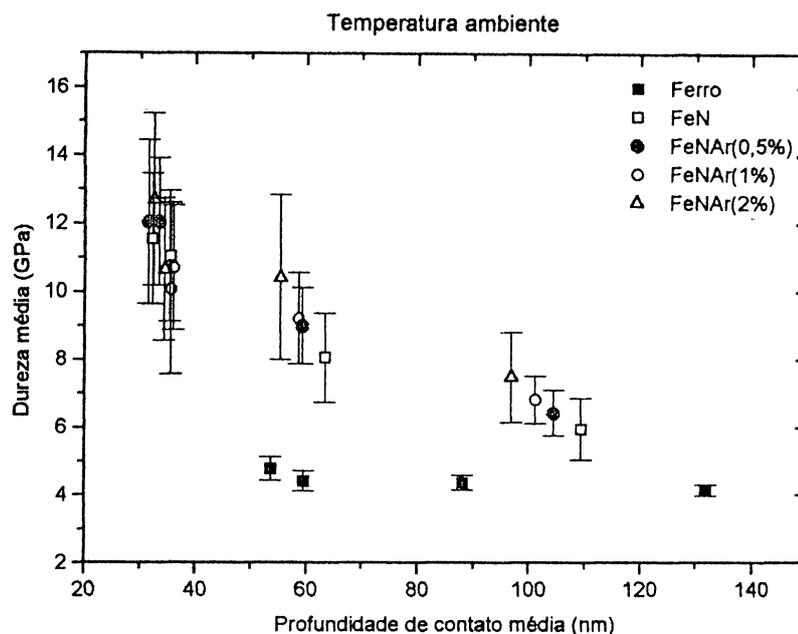


Figura 5.7

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe submetidas a ensaio de nanoindentação com cargas entre 0,05mN e 36mN.

De acordo com a figura 5.7, a implantação de nitrogênio induz a um endurecimento superficial quando compara-se a curva do ferro com a região FeN. O resultado é justificado pela presença dos precipitados na superfície.

A irradiação com argônio nas diversas concentrações eleva ainda mais a dureza na superfície devido a presença adicional de complexos (gás + vacâncias). Esta situação é tipicamente observada na concentração de 2% at. de argônio onde existe uma quantidade maior de complexos (gás + vacâncias) finamente dispersos na superfície.

Nas figuras 5.8 e 5.9 são apresentados os resultados da variação da dureza para as amostras de ferro do Grupo I após um tratamento térmico de 350°C e 400°C respectivamente. Nesta situação pode-se verificar que a dureza diminui.

Conforme discutido no capítulo II, com o tratamento térmico fases menos ricas em nitrogênio do tipo ϵ -Fe_(2+x)N e γ' -Fe₄N são formadas levando a um decréscimo na dureza quando compara-se os resultados apresentados na figura 5.7 com os das figuras 5.8 e 5.9.

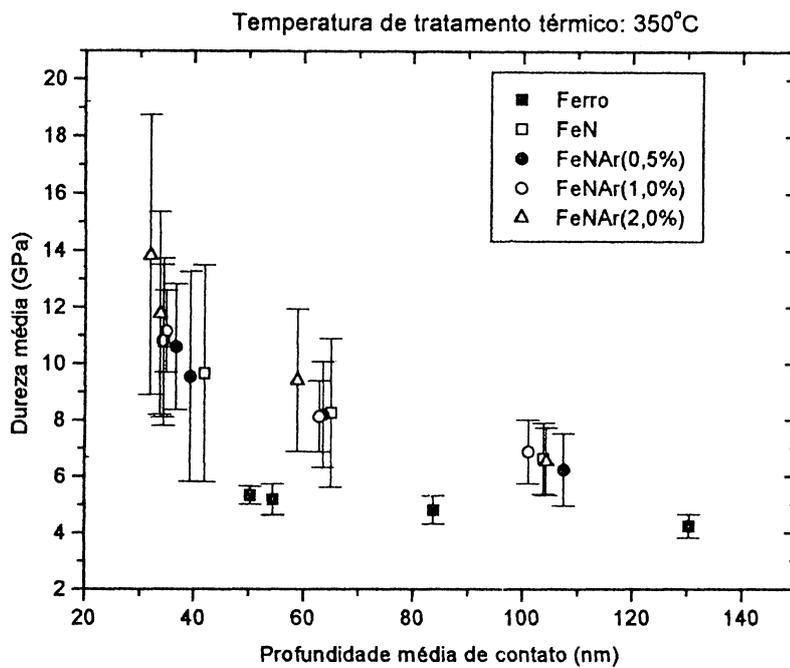


Figura 5.8

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato para as amostras: 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe submetidas a ensaios de nanoindentação com cargas entre 0,05mN e 36mN.

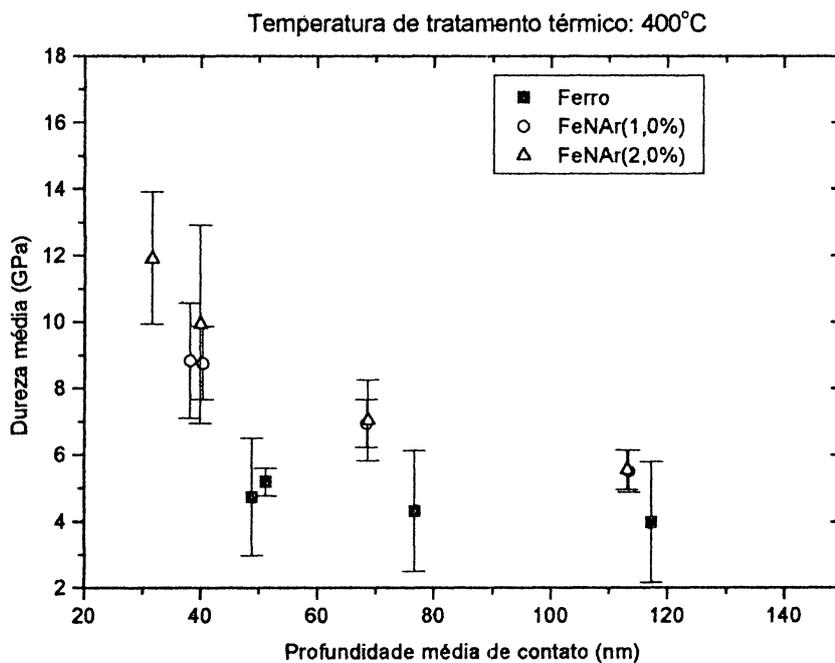


Figura 5.9

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato (nm) para as amostras 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe submetidas a ensaio de nanoindentação com cargas entre 0,05mN a 36mN.

Não foi possível analisar a variação da dureza para regiões FeN e FeNAr(0,5%) referentes a amostra 1-Fe a 400°C devido a um problema de oxidação nas amostras que ocorreu durante o tratamento térmico. Pelo mesmo motivo as amostras de Fe não foram submetidas a tratamento térmico de 450°C.

A amostra 1-Fe ainda foi submetida a um tratamento térmico de 300°C. Os resultados indicam uma diminuição da dureza em menor proporção conforme se esperava obter.

A variação da dureza média em função dos tratamentos térmicos e em função das concentrações de argônio para as amostras de ferro do Grupo I, pode ser resumida nos resultados apresentados a seguir.

A tabela 5.1 apresenta os resultados experimentais para as amostras de ferro implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio em diferentes concentrações. O resultado foi obtido com a média das durezas apresentadas nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm.

	T.A (°C)	300°C	350°C	400°C
Fe	4,5 +/- 0,1	5,0 +/- 0,5	5,0 +/- 0,5	4,5 +/- 0,4
FeN	9,1 +/- 1,8	8,9 +/- 1,2	8,8 +/- 1,0	-
FeNAr(0,5%)	9,9 +/- 1,7	9,6 +/- 1,6	9,4 +/- 1,5	-
FeNAr(1%)	8,9 +/- 1,6	-	8,7 +/- 3,6	7,5 +/- 1,0
FeNAr(2%)	10,1 +/- 1,2	-	10,1 +/- 4,3	9,5 +/- 2,4

Tabela 5.1

Os resultados da tabela foram obtidos mediante a médias dos valores de dureza apresentados nos gráficos 5.6, 5.7 e 5.8 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm. Os valores de dureza na tabela estão expressos em GPa. T.A= temperatura ambiente.

Na tabela 5.1 observa-se que para temperatura ambiente e após os sucessivos tratamentos térmicos a amostra com concentração de 2% at. de argônio apresenta uma maior dureza quando comparada as demais regiões. A região FeN quando é submetida a um tratamento térmico de 350°C apresenta um decréscimo na dureza de aproximadamente 3%. Este efeito é minimizado quando é pós-bombardeada com uma concentração de 2% at. de argônio onde a dureza permanece estável a esta temperatura.

Para um tratamento térmico de 400°C, a região FeNAr(2%) apresenta um decréscimo de 10,1GPa para 9,5GPa.

As variações até 10% nos resultados são estatisticamente insignificantes.

Os resultados apresentados na tabela 5.1 são visualizados na figura 5.10 onde pode-se ver o efeito do gás na amostra FeN quando submetida a vários tratamentos térmicos.

Os resultados experimentais obtidos na figura 5.10, indicam que o ferro puro apresenta uma nanodureza de aproximadamente 4,5GPa, o que difere do valor esperado que é citado na literatura em torno de 1,7GPa obtidos para cargas acima de 100N e grandes penetrações (> 10µm).

O resultado apresentado na figura 5.10 para o ferro puro é consequência dos efeitos de superfície e de geometria do penetrador. Além deste fato, o ferro utilizado para realização deste trabalho, apresenta uma dureza maior do que o apresentado na literatura. Ensaio de dureza Vickers realizados com cargas 10, 20 e 30g, indicam que o ferro utilizado apresenta uma microdureza de 2,5GPa.

O fato de termos obtido um valor maior para a dureza do ferro, também pode estar relacionado ao tipo de polimento utilizado. O polimento mecânico pode resultar em um campo de tensões na região polida, aumentando a dureza superficial do material. Existem alguns trabalhos apresentados pela literatura neste sentido. Segundo Helberg et al. [60] a maneira de preparação da amostra e o tipo de polimento utilizado, induz a criação de discordâncias na superfície, alterando as propriedades mecânicas do material. Este campo de tensões e o tipo de endurecimento obtido nesta situação, é chamado de endurecimento à frio, ou simplesmente endurecimento [1, 61]. Oliver e Pharr [62] também apresentam estudos referentes à influência da tensão em medidas propriedades mecânicas utilizando a técnica da nanoindentação, onde observou que a dureza aumenta quando a superfície é submetida à uma tensão compressiva.

Uma das maneiras de minimizar este efeito, seria a utilização do polimento eletrolítico, onde neste caso a amostra é o anodo de um banho eletrolítico apropriado, enquanto que o catodo é o material insolúvel. Se uma densidade de corrente adequada for usada, será possível dissolver o material em excesso da superfície da amostra a qual se deseja polir, obtendo-se uma superfície finamente polida [54].

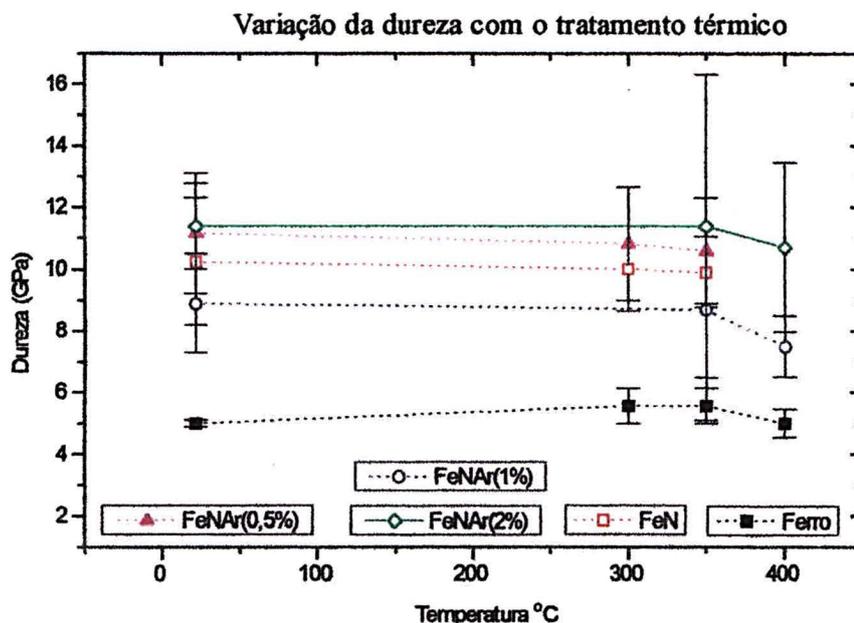


Figura 5.10

Varição da dureza média para as amostras 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe em função das temperaturas de tratamento térmico. Os valores médios de dureza correspondem as médias das durezas apresentadas nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 para profundidades entre 20nm e 100nm.

Quando o ferro é submetido a implantação com nitrogênio em plateau, ocorre um endurecimento superficial e a região FeN apresenta uma nanodureza de aproximadamente 2 vezes maior quando comparada ao substrato em temperatura ambiente.

A concentração de 2% at. de argônio eleva a dureza do ferro à temperatura ambiente para aproximadamente 10,1GPa devido a formação de complexos (gás + vacâncias) conforme discutido no capítulo II. A presença do argônio na superfície, mantém a dureza praticamente constante para a amostra FeNAr(2%) até temperaturas de tratamento térmico de 350°. Para o tratamento térmico de 400°C/1hora, a dureza sofre um decréscimo para aproximadamente 9,5GPa. Segundo resultados da literatura, para altas temperaturas de tratamento térmico, as propriedades de retenção do nitrogênio pelo gás são menos eficazes.

A figura 5.11 apresenta a variação da dureza média para as cargas 0,45mN; 0,5mN e 1mN nas amostras 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe em função da concentração de argônio.

A média das durezas para cada carga está representada nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9.

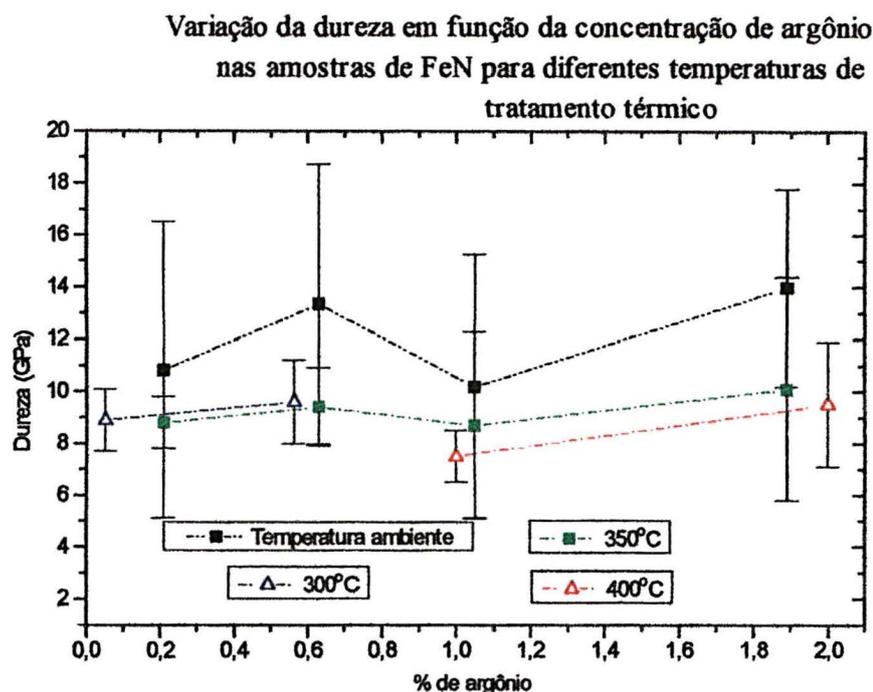


Figura 5.11

Variação da dureza média em função da concentração de argônio para as amostras 1-Fe, 2-Fe e 3-Fe para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os valores médios de dureza correspondem a média das durezas apresentadas nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm.

Como as figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam uma grande dispersão dos resultados não é possível justificar o que aconteceu para a concentração de 1% at. do gás. Suspeita-se a possibilidade da amostra 2-Fe apresentar algum problema na superfície, que pode ser resultado do polimento mecânico utilizado descrito no capítulo IV, ou alguma forma de contaminação durante a implantação ou tratamento térmico.

Para finalizar a discussão desta parte, é apresentado uma tabela mais detalhada das médias das durezas para as três cargas consideradas: 0,45mN; 0,50mN e 1,0mN, para as profundidades de contato entre 20nm e 100nm.

Amostra	Temperatura Ambiente °C			300°C			400°C			500°C		
	0,45mN	0,50mN	1,0mN	0,45mN	0,50mN	1,0mN	0,45mN	0,50mN	1,0mN	0,45mN	0,50mN	1,0mN
Fe	4,7 +/- 0,4	4,4 +/- 0,2	4,4 +/- 0,1	5,2 +/- 0,1	5,1 +/- 0,3	5,0 +/- 0,8	4,7 +/- 1,8	4,3 +/- 1,8	4,0 +/- 1,0	-	-	-
FeN	11,3 +/- 1,2	10,7 +/- 1,6	7,8 +/- 1,1	10,8 +/- 2,8	8,1 +/- 2,3	8,1 +/- 2,3	-	-	-	-	-	-
FeNAr(0,5%0	12,0 +/- 2,4	11,9 +/- 1,9	8,9 +/- 1,1	10,6 +/- 2,6	8,0 +/- 2,0	8,0 +/- 2,0	-	-	-	-	-	-
FeNAr(1%)	10,6 +/- 1,6	10,0 +/- 2,5	9,0 +/- 1,5	11,0 +/- 3,0	7,8 +/- 1,0	7,8 +/- 1,0	8,7 +/- 1,0	6,9 +/- 0,7	5,5 +/- 0,9	-	-	-
FeNAr(2%)	12,7 +/- 2,5	10,4 +/- 2,4	7,4 +/- 1,3	13,7 +/- 4,6	9,1 +/- 2,9	9,1 +/- 2,9	11,8 +/- 1,2	9,8 +/- 3,1	7,0 +/- 1,2	-	-	-
FeAr(b)	6,0 +/- 0,6	5,7 +/- 0,4	5,3 +/- 0,3	-	-	-	6,8 +/- 0,8	6,6 +/- 0,5	5,9 +/- 0,9	7,7 +/- 1,1	6,6 +/- 1,1	6,2 +/- 1,0
FeNAr(a)	13,0 +/- 1,2	12,5 +/- 1,7	9,5 +/- 0,7	-	-	-	8,1 +/- 1,5	7,9 +/- 1,7	6,8 +/- 0,3	6,3 +/- 1,0	6,0 +/- 0,9	5,4 +/- 0,9
FeNAr(b)	13,5 +/- 1,7	13,0 +/- 2,1	10,0 +/- 0,6	-	-	-	8,5 +/- 0,9	7,6 +/- 1,6	6,3 +/- 0,8	6,5 +/- 1,1	5,6 +/- 0,8	5,5 +/- 0,8
FeNAr(c)	12,3 +/- 1,3	11,4 +/- 2,4	8,8 +/- 1,1	-	-	-	8,7 +/- 2,1	8,1 +/- 0,8	7,2 +/- 0,7	7,1 +/- 1,8	7,0 +/- 1,1	6,8 +/- 0,9

Devido ao fato das amostras de ferro do Grupo I terem sido oxidado durante o tratamento térmico, não foi possível fazer a análise dos resultados para a temperatura de 450°C, motivo pelo qual optou-se pelas amostras de ferro do Grupo II, onde além dos resultados a esta temperatura de tratamento térmico, tem-se agora a comparação do efeito do efeito do pós-bombardeamento com gás em maior concentração (2% at.) antes, depois e ao centro do perfil monoenergético de nitrogênio.

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos para as amostras de ferro do Grupo II.

A figura 5.12 apresenta a curva da dureza média em função da profundidade média de contato para as amostras de ferro implantadas com nitrogênio com fluência típica de $1,7 \times 10^{17}$ íons/cm² e pós-bombardeados com 2% at. de argônio em diferentes fluências e energias: antes, no centro e depois do perfil de nitrogênio.

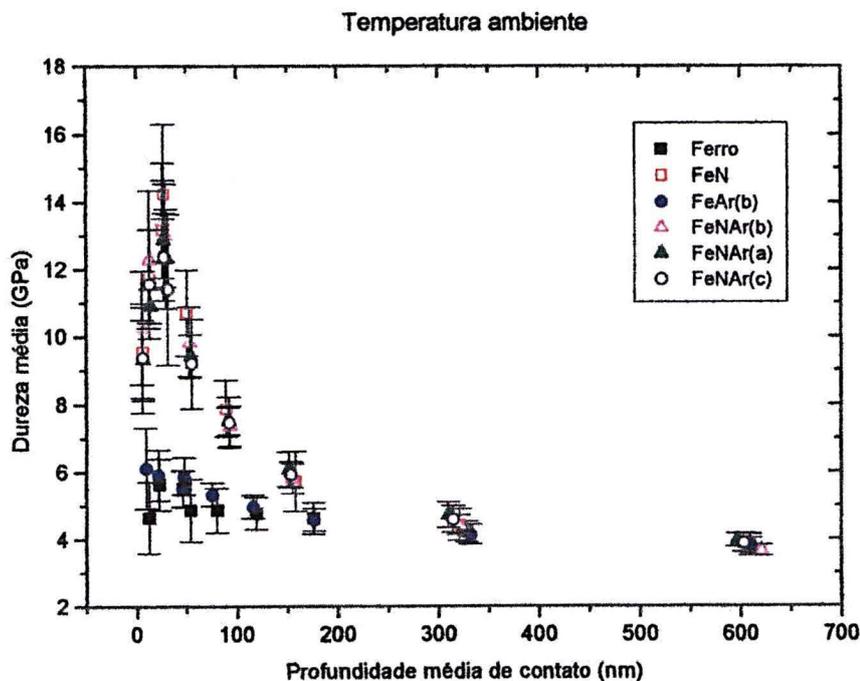


Figura 5.12

Curva típica da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo II. Amostra I: Fe e FeAr(b) antes do perfil de nitrogênio. Amostra II: FeN e FeNAr(b) antes do perfil de nitrogênio. Amostra III: FeNAr(a) no centro do perfil de nitrogênio e FeNAr(c) depois do perfil de nitrogênio.

A curva apresentada na figura 5.12 é obtida mediante a média dos valores experimentais obtidos para cada amostra do Grupo II descritas no capítulo IV. Cada ponto corresponde ao resultado estatístico das médias das indentações para cada carga em cada região.

Na figura 5.12 observa-se que quando a amostra de Fe é irradiada somente com argônio a dureza não apresenta grandes alterações, exceto um pequena flutuação nos resultados próximas a regiões menores que 20nm. É observado um aumento na dureza quando a amostra de Fe é implantada com nitrogênio e pós-bombardeada com argônio.

Com o objetivo de se obter resultados mais precisos na região implantada, todas as análises a partir da figura 5.12 compreendem a região entre 20nm e 100nm de profundidade média de contato para temperatura ambiente e após os sucessivos tratamentos térmicos realizados até 450°C.

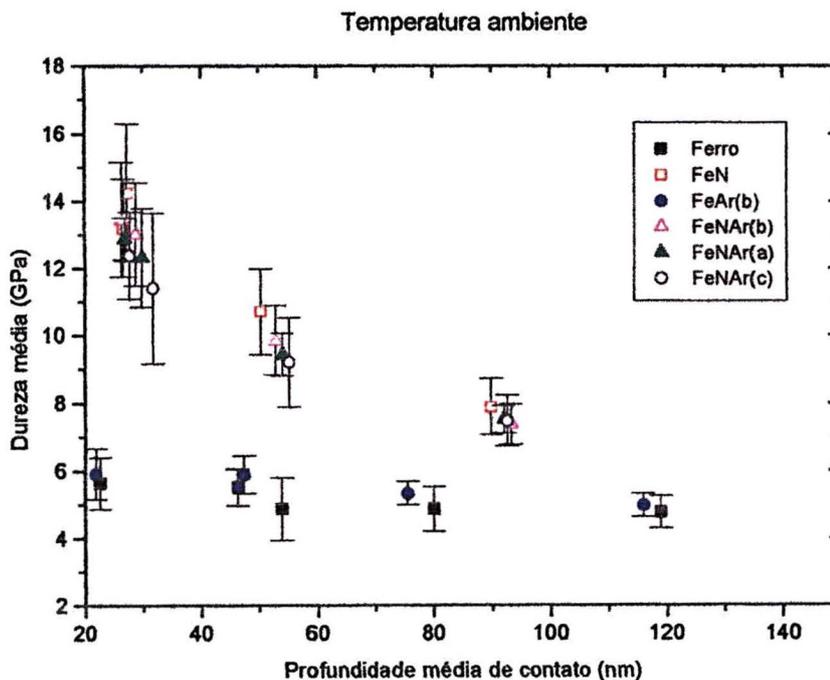


Figura 5.13

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato (nm) para as amostras de ferro do Grupo II implantadas com nitrogênio com fluência típica de 10^{17} íons/cm², $E=140$ keV e pós-bombardeadas com argônio com fluência típica de 10^{15} íons/cm², $E=60, 130$ e 220 keV.

A figura 5.13 apresenta as curvas de dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato (nm) para as Amostras I, II e III.

A irradiação somente com 2% at. de argônio não induz a grandes modificações no valor da dureza do ferro. A implantação com nitrogênio eleva a dureza do material devido a formação de precipitados na superfície, porém estes não estão finamente dispersos como no caso das amostras de Fe do Grupo I, onde trabalhou-se com plateau. A concentração de 2% at. de argônio na região FeN eleva mais a dureza devido a formação de complexos (gás + vacâncias).

Estatisticamente pode-se dizer que não existe diferença entre as durezas nas regiões FeNAr(a), FeNAr(b) e FeNAr(c).

A figura 5.14 apresenta os resultados para estas amostras após o tratamento térmico de 400°C/1hora.

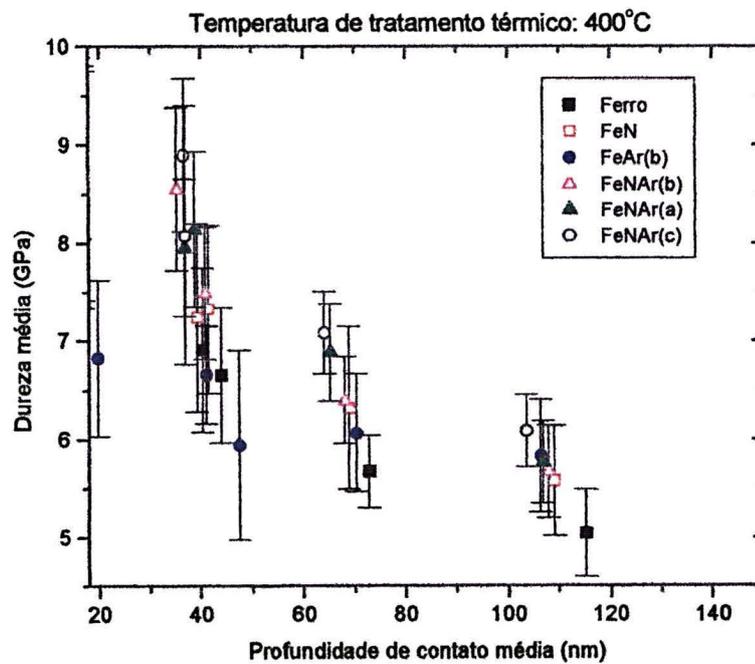


Figura 5.14

Varição da dureza média (Gpa) em função da profundidade média de contato (nm) para as amostras de ferro do Grupo II implantadas com nitrogênio com fluência típica de 10^{17} ions/cm², $E=140$ keV e pós-bombardeadas com argônio com fluência típica de 10^{15} ions/cm², $E=60, 130, 220$ keV. Tratamento térmico: 400°C/1hora.

Observa-se uma grande flutuação estatística dos resultados para esta temperatura de tratamento térmico. No que se refere a região FeN, um tratamento térmico de 400°C leva um decréscimo de aproximadamente 40% na dureza. Este efeito é minimizado quando esta região é pós-bombardeada com argônio onde o efeito é maior para a concentração de 2% at. de gás depois do perfil de nitrogênio onde o decréscimo na dureza é de aproximadamente 21%.

A figura 5.15 apresenta os resultados para a variação da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato para estas amostras após um tratamento térmico de 450°C/ 1 hora.

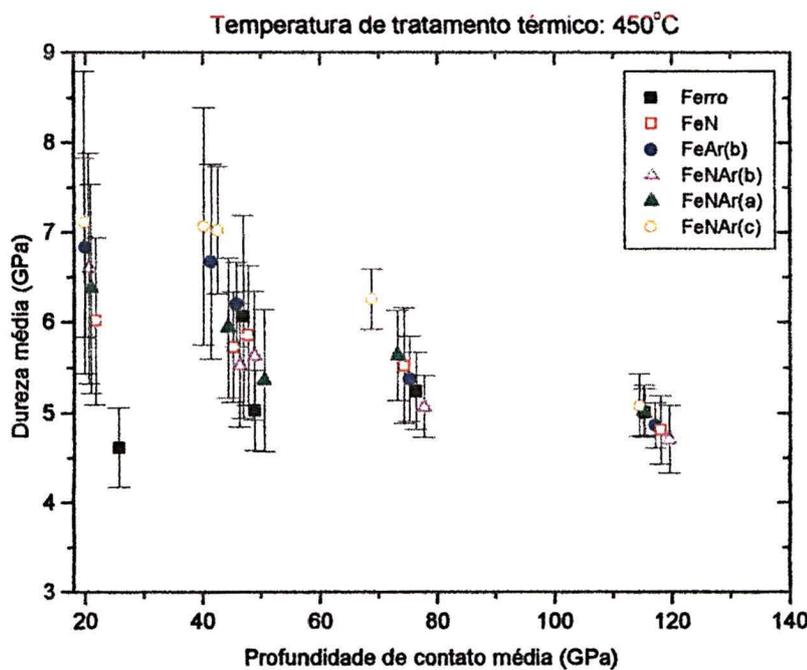


Figura 5.15

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato média (nm) para as amostras de ferro do Grupo II implantadas com nitrogênio com fluências típica de 10^{17} ions/cm², $E=140$ keV e pós-bombardeadas com argônio com fluência típica de 10^{15} ions/cm², $E=60$ keV, 130 keV e 220 keV. Tratamento térmico: 450°C/1hora.

A figura 5.15 também apresenta uma grande flutuação estatística dos resultados principalmente para regiões entre 20nm e 50nm. Nesta situação o maior efeito do gás, também foi em média para a concentração de 2% at. de argônio depois do perfil de implantação com nitrogênio.

Calculando-se a média para as durezas das figuras 5.12, 5.13 e 5.14 para as cargas de 0,45mN, 0,5mN e 1mN e para as profundidades de contato entre 20nm e 100nm, obteve-se os resultados apresentados na tabela 5.2.

Com os sucessivos tratamentos térmicos, na região FeN ocorre um decréscimo de aproximadamente 50% na dureza a 450°C. O efeito do pós-bombardeamento com argônio 2% at. pode ser observado para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Para 400°C a maior eficácia do gás é observado para a amostra FeNAr(c) que corresponde a irradiação de argônio depois do perfil de nitrogênio. O fato se repete para o tratamento térmico de 450°C.

	T.A (°C)	400°C/1hora	450°C/1hora
Fe	5,2 +/- 0,9	6,3 +/- 0,8	5,2 +/- 0,4
FeN	11,5 +/- 4,1	6,9 +/- 0,7	5,7 +/- 0,3
FeAr(b)	5,5 +/- 0,4	6,3 +/- 0,4	6,2 +/- 0,9
FeNAr(a)	10,5 +/- 3,5	7,6 +/- 1,0	5,8 +/- 0,4
FeNAr(b)	10,9 +/- 4,2	7,4 +/- 1,5	5,7 +/- 0,9
FeNAr(c)	10,0 +/- 3,3	7,9 +/- 0,6	6,8 +/- 0,5

Tabela 5.2

Os resultados de dureza média foram obtidos mediante a média das durezas apresentadas nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm. Os valores de dureza estão expressos em GPa.

Com os resultados apresentados na tabela 5.2, obteve-se o gráfico 5.16, onde tem-se a variação da dureza média em função da temperatura de tratamento térmico. Para a temperatura de 450°C pode-se observar o efeito do bombardeamento com argônio antes, depois e ao centro do perfil de nitrogênio. O efeito do pós-bombardeamento com gás implica em um valor maior da dureza quando as amostras são comparadas com a região FeN após o tratamento térmico. A diferença entre realizar uma irradiação antes, depois ou ao centro do perfil de nitrogênio é pequena, porém os resultados experimentais apresentados na tabela 5.2, mostram que a concentração depois do perfil de nitrogênio, parece se tornar mais eficaz nas propriedades de retenção do nitrogênio pelo gás à temperatura de 450°C

mantendo a dureza dessa região elevada quando comparada as outras situações apresentadas na figura 5.16.

Com relação a matriz de ferro, a princípio suspeitou-se a possibilidade de endurecimento por solução sólida, mas um estudo mais detalhado para profundidades até 800nm, indicam apenas uma pequena flutuação estatística dos resultados.

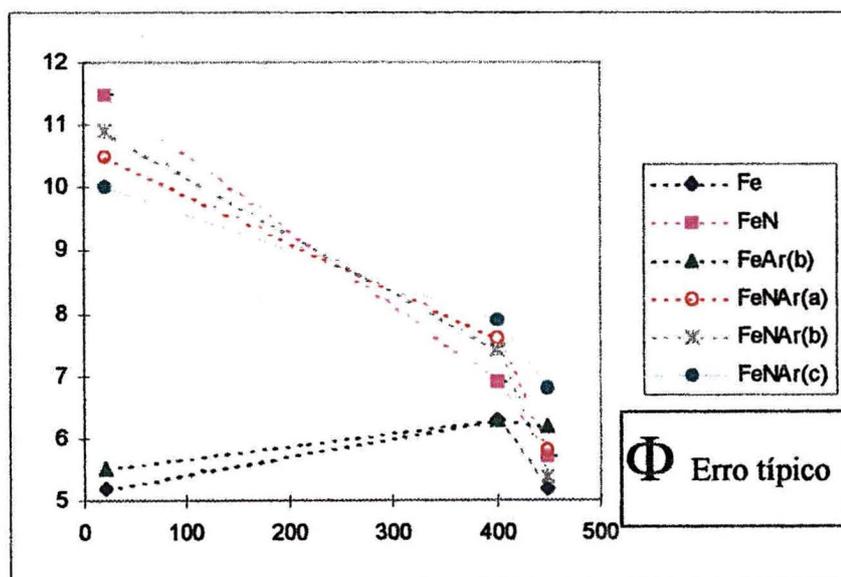


Figura 5.16

Varição da dureza média (GPa) em função da temperatura de tratamento térmico pra as amostras do Grupo II. O erro típico Φ está indicado na tabela 5.2

5.2.2- Amostras de aço carbono AISI-1020

Os ensaios de nanodureza de aço carbono AISI-1020 referentes ao Grupo I foram realizados com a técnica da nanoindentação apresentada no capítulo III.

A figura 5.17 apresenta uma curva típica de carga aplicada em função da profundidade de penetração da ponta para amostras de aço carbono AISI-1020, AISI-1020N, e AISI-1020NAr(1%).

No aço carbono AISI-1020 para a aplicação de uma carga de 2mN o penetrador atinge uma profundidade de penetração aproximadamente de 159nm enquanto que para as regiões AISI-1020N e AISI-1020NAr(1%) atinge-se respectivamente 136nm e 132nm.

Semelhante a análise realizada na figura 5.5, a região implantada apresenta uma deformação plástica menor quando comparada ao substrato para uma mesma carga.

De maneira análoga as amostras de ferro do Grupo I, a dureza para as amostras de aço carbono AISI-1020 foram obtidas mediante a análise das curvas de descarregamento em cada uma das cargas segundo o método proposto por Oliver e Pharr [7, 8].

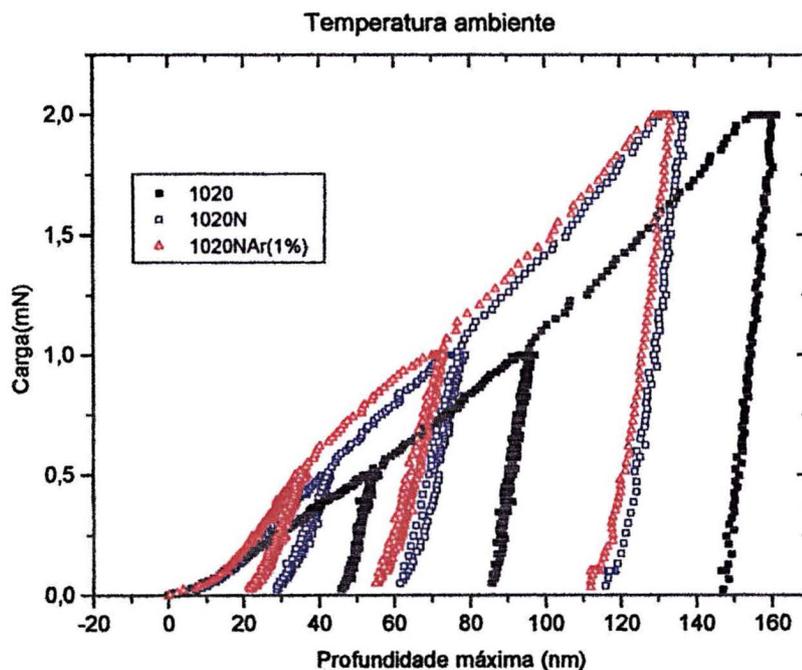


Figura 5.17

Curva de carga (mN) em função da profundidade máxima de penetração (nm) para as amostras de aço carbono AISI-1020, B(1020N) e A(1020NAr(1%)) resultantes de um ensaio de nanoindentação utilizando-se um conjunto de três cargas: 0,5mN; 1mN e 2mN.

As figuras 5.18, 5.19, 5.10 e 5.21 apresentam os resultados experimentais de dureza média (referente a aproximadamente 10 indentações) em função da profundidade média de contato obtidos para amostras de aço implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio. Os resultados a seguir referem-se aos ensaios de dureza realizados a temperatura ambiente 350°C, 400°C e 450°C respectivamente.

Cada curva a seguir apresenta um total de nove pontos para cada região. Cada ponto corresponde a dureza média em função da profundidade de contato para diferentes cargas.

Em todos os gráficos a seguir, observa-se uma grande dispersão dos resultados decorrentes dos efeitos de superfície e de geometria do penetrador, motivo pelo qual a região de análise dos resultados estará compreendida entre 20nm e 100nm.

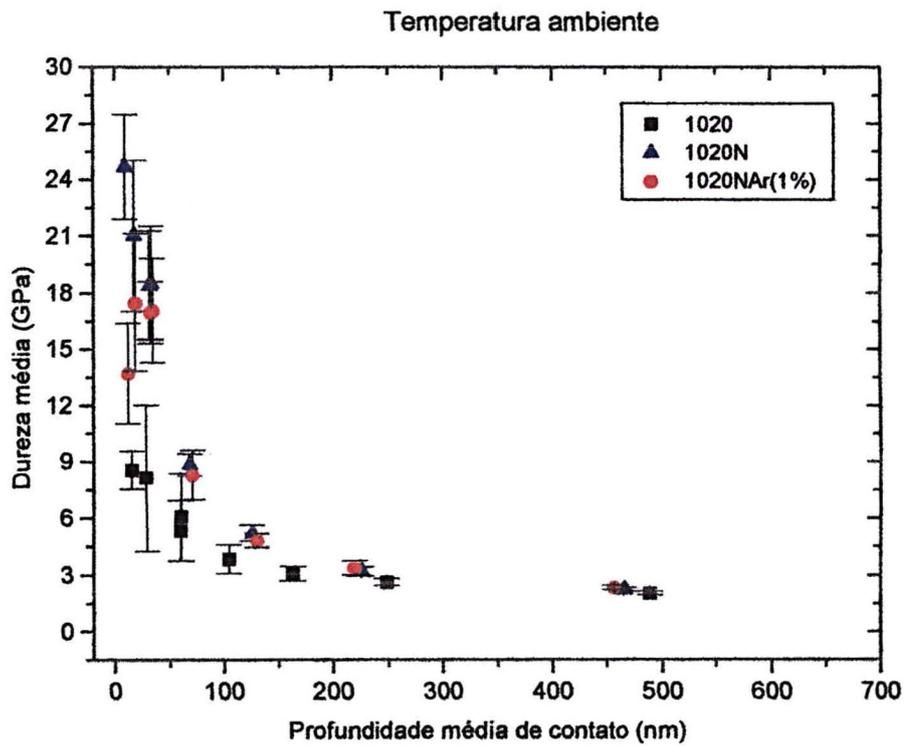


Figura 5.17
Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato para as amostras: 1020, 1020N e 1020NAr(1%).

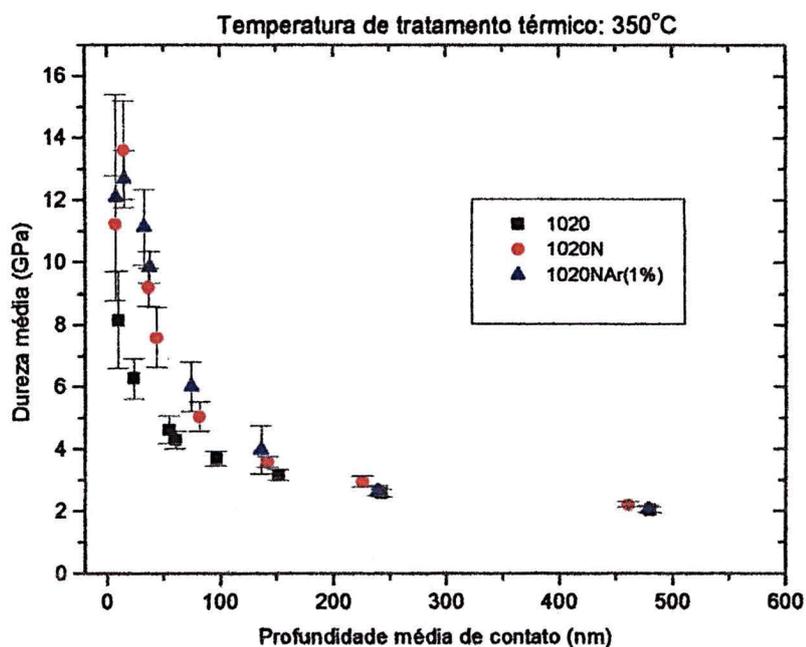


Figura 5.18
 Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato para as amostras: 1020, 1020N e 1020NAr(1%) após tratamento térmico de 350°C/1hora.

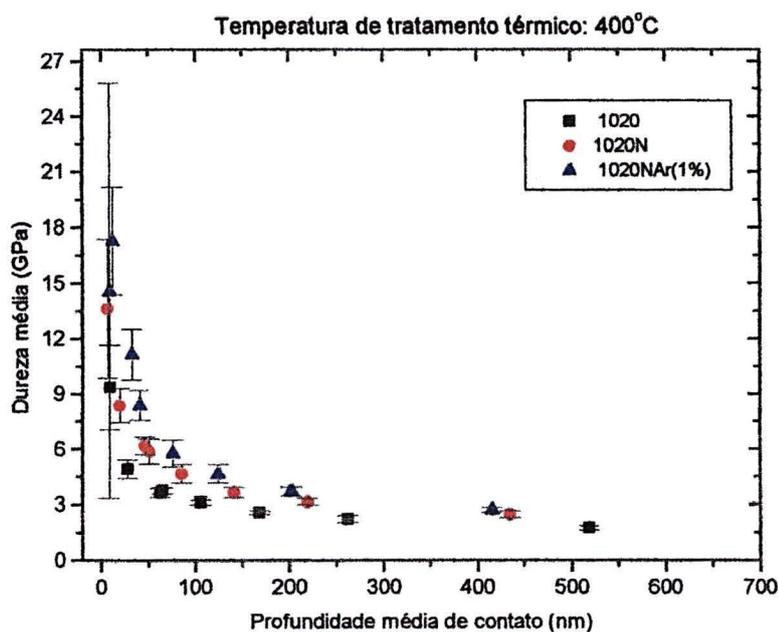


Figura 5.19
 Variação da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato para as amostras: 1020, 1020N e 1020NAr(1%) após tratamento térmico de 400°C/1hora.

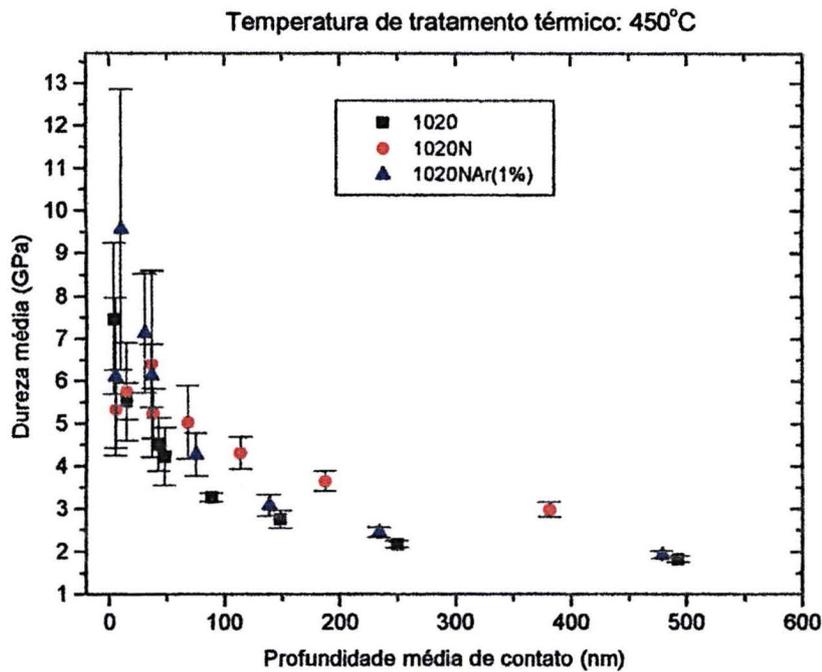


Figura 5.20

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato para as amostras: 1020, 1020N e 1020NAr(1%) após tratamento térmico de 450°C /1hora.

Calculando as médias das durezas para as cargas 0,45mN, 0,5mN e 1,0mN para as regiões entre 20nm e 100nm utilizando-se as figuras anteriores, obtêm-se os resultados apresentados na tabela 5.3.

	T. A (°C)	350°C	400°C	450°C
1020	6,5 +/- 0,8	4,7 +/- 1,6	3,8 +/- 0,8	3,9 +/- 1,0
1020N	14,1 +/- 5,0	7,2 +/- 3,0	5,6 +/- 0,9	5,5 +/- 0,7
1020NAr(1%)	14,9 +/- 6,8	8,9 +/- 3,3	8,4 +/- 3,5	5,8 +/- 1,9

Tabela 5.3

Os resultados de dureza média foram obtidos mediante a média das durezas apresentadas nas figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 para profundidades médias de contato entre 20nm e 100nm. Os valores de dureza estão expressos em GPa.

De acordo com a tabela 5.3, observa-se que a região implantada com nitrogênio à temperatura ambiente eleva a dureza cerca de 53%. Com a presença do gás, este efeito

ainda é maior. Após os sucessivos tratamentos térmicos percebe-se que a maior dureza é obtida para a amostra 1020NAr(1%) devido as propriedades de retenção do nitrogênio pelo argônio.

Segundo Hainsworth et al. [22] os ensaios de nanoindentação em aços de médio carbono (até 0,5%C) apresentam uma dureza de aproximadamente 6,0GPa. No caso dos aços de baixo carbono (com até 0,25%) os ensaios de dureza Brinell indicam um valor de 2,35GPa [2, 44].

Os resultados experimentais apresentados na tabela 5.3 indicam uma dureza de aproximadamente 6,5GPa para o aço carbono AISI-1020. Comparando com os resultados apresentados na literatura [2, 44] para aços de baixo carbono, observa-se que obtivemos um valor maior. Este fato pode estar relacionado com a técnica de polimento mecânico utilizada provocando um endurecimento superficial. Ensaio de microdureza Vickers para cargas 10, 20 e 30g indicam um valor de 5,2GPa para a dureza do aço carbono utilizado.

O fato do aço AISI-1020 apresentar um decréscimo na dureza com o tratamento térmico pode estar relacionado ao relaxamento de tensões, aumentando o livre caminho médio das discordâncias facilitando o início da deformação plástica [54].

A figura 5.22 apresenta a variação da dureza média (GPa) em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de aço carbono AISI-1020 do Grupo II. Esta figura foi obtida com base nos resultados apresentados na figura 5.3.

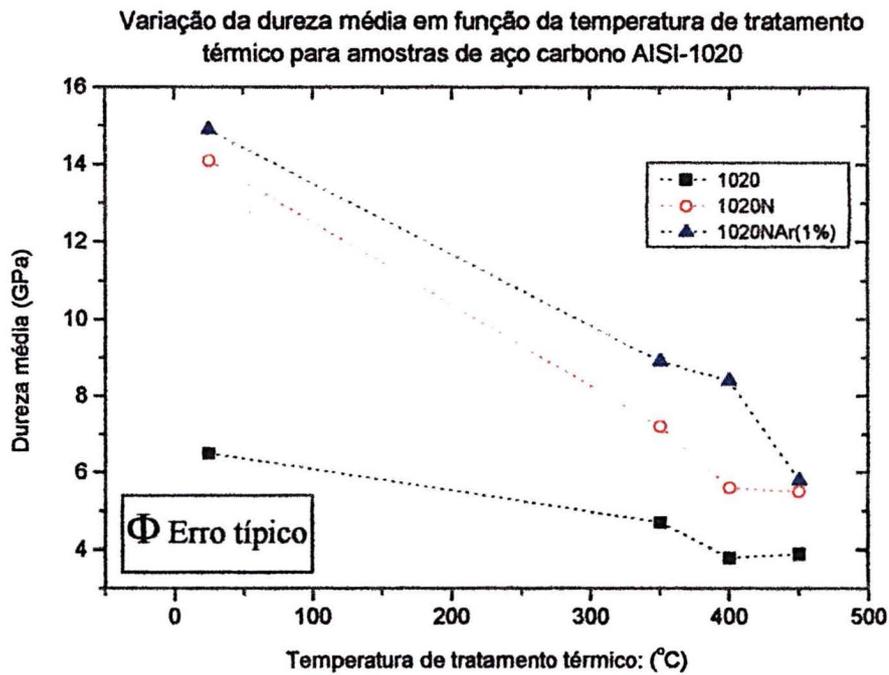


Figura 5.22

Variação da dureza média (GPa) para as amostras de aço carbono AISI-1020. O gráfico foi obtido com as médias das durezas apresentadas nas figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm. O erro típico está indicado na tabela 5.3.

5.2.3- Amostras de aço inox 304L

Utilizando o método proposto por Oliver e Pharr [7, 8] foram realizados ensaios de nanoindentação em amostras de aço inox austenítico 304L¹⁷

A figura 5.23 apresenta os resultados experimentais de dureza obtidos para esta amostra a temperatura ambiente. Em cada região foram realizadas 10 indentações com cargas entre 0,05mN e 36mN.

¹⁷ O aço inox austenítico 304L tem um cromo variável entre 16% e 25% e um níquel variável entre 3% à 20%. Os aços austeníticos em geral não podem ser endurecidos por tratamento térmico mas tão somente por trabalho à frio. O efeito do encruamento sobre as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas depende da temperatura da liga, das tensões residuais resultantes do encruamento e do tempo de exposição do aço à temperatura de trabalho. O aço inox 304L é empregado na fabricação de fornos, tubulações de trocadores de calor, linhas de vapor, sistemas de exaustão em motores de combustão e de turbinas à gás, componentes de queimadores, etc...[2, 44].

Cada ponto da curva representa a média estatística dos resultados para diferentes profundidades de contato.

Observa-se que o efeito da presença de 3% at. do gás é maior em regiões próximas à superfície.

Devido aos efeitos de superfície a grande flutuação estatística dos resultados em regiões muito próximas à superfície, os resultados a seguir serão analisados para regiões entre 20nm e 100nm de profundidade de contato para cargas: 0,05mN, 0,50mN e 1mN.

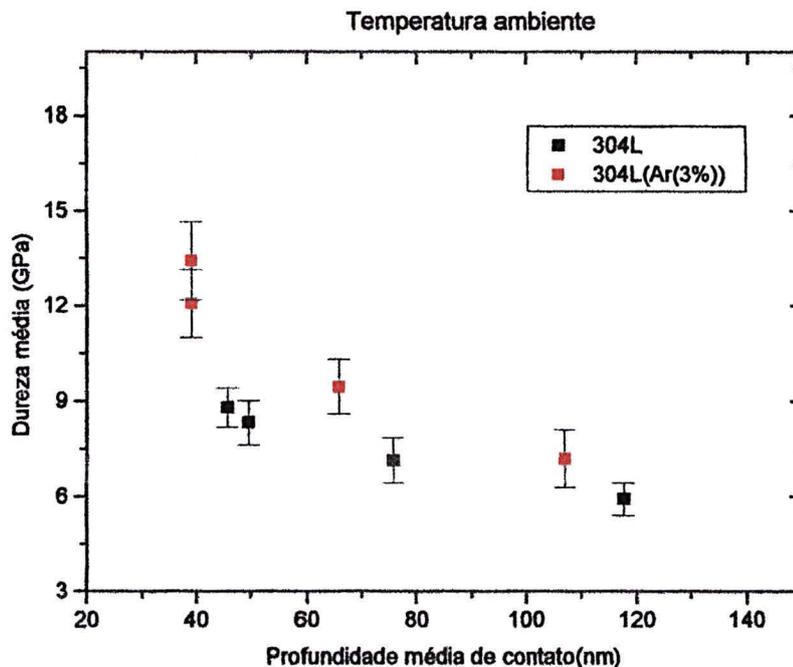


Figura 5.23

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato (nm) para as amostras de aço inox 304L para profundidades entre 20nm e 100nm.

A figura 5.24 apresenta a mesma situação para um tratamento térmico de 800°C/1hora.

Analisando as figuras 5.23 e 5.34, obtemos que a temperatura ambiente a contribuição de 3% at. do gás induz a um aumento na dureza do aço inox 304L.

A literatura apresenta uma dureza para o aço 304L de aproximadamente 2,96GPa [2]. Em nosso caso a dureza encontrada para o aço inox na região de análise foi de

aproximadamente 7,5GPa, o que pode ser consequência de polimento mecânico. Com o tratamento térmico, ocorre um relaxamento nas tensões havendo um decréscimo na dureza.

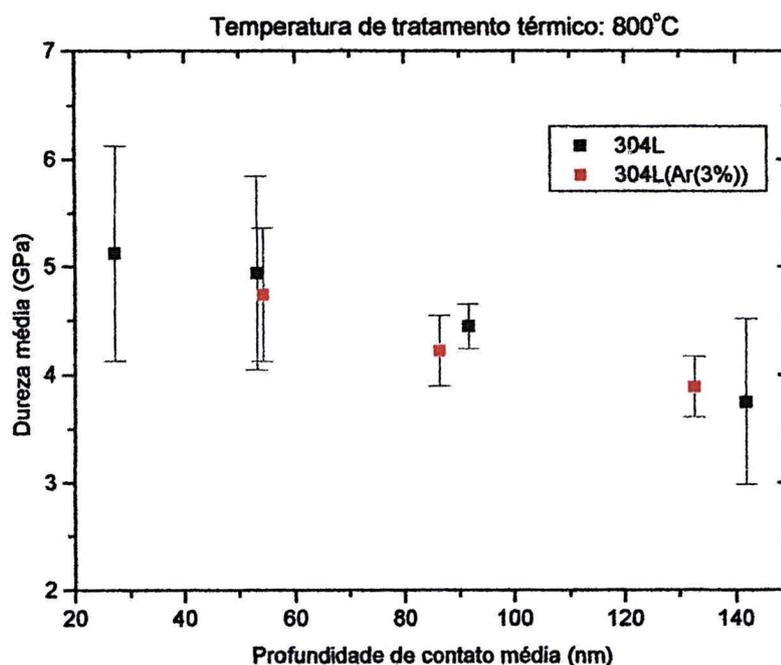


Figura 5.24

Varição da dureza média (GPa) em função da profundidade de contato (nm) para as amostras de aço inox 304L. Temperatura de tratamento térmico: 800°C/1hora.

Os resultados experimentais podem ser expressos na tabela 5.4. Para um tratamento térmico de 800°C/1hora a amostra 304L e 304L(Ar3%) apresentam valores próximos de durezas.

	T.A (°C)	800°C
304L	7,5 +/- 0,9	4,8 +/- 0,5
304L (Ar3%)	11,3 +/- 3,0	4,5 +/- 0,4

Tabela 5.4

Os resultados de dureza foram obtidos mediante as médias das durezas apresentadas nas figuras 5.23 e 5.24 para profundidades de contato entre 20nm e 100nm.

5.3- MÓDULO DE ELASTICIDADE

A análise das medidas de módulo de elasticidade utilizando-se a técnica da nanoindentação deve ser realizada para profundidades de penetração da ponta Berkovich até 10% da superfície modificada ou implantada.

Quando os resultados são analisados para profundidades acima de 10% da camada modificada tem-se a influência do substrato nos resultados [7, 29].

Alguns trabalhos tem sido publicados considerando a influência do substrato na camada modificada ou implantada e o campo de tensões formado ao redor da indentação. Segundo estudos realizados por Bahr et al. [24] a análise dos resultados de indentação podem ser influenciados pela deformação plástica e o campo de tensões em regiões próximas as indentações, influência do substrato e formação de “pileup”.

De acordo com Shen et al. [27] os resultados de módulo de elasticidade diminuem com a profundidade de contato, motivo pelo qual utiliza a análise dos resultados até 10% da camada modificada.

Halitim et al. [18] analisa o módulo de elasticidade como função da profundidade de penetração. Em seu trabalho analisa a influência da tensão residual nos resultados.

Outra maneira de analisar as variações de módulo de elástico é utilizando a análise de elementos finitos. Li et al. [23] utiliza esta análise para demonstrar através de uma simulação numérica a variação das medidas de dureza e módulo de elasticidade em função da área de contato. Estudo semelhante é realizado por Sun et al. [64] o qual faz as análises de nanoindentação para profundidades menores que 20nm onde utiliza a análise de elementos finitos para resultados de módulo de elasticidade levando-se em consideração a pressão distribuída na zona de contato.

Em nosso caso, 10% da camada implantada corresponde a aproximadamente 10nm da camada implantada para as amostras de ferro e aço carbono AISI-1020. Como para profundidades menores que 20nm temos uma grande dispersão nos resultados resultantes dos efeitos de superfície e de geometria do penetrador e o efeito de calibração é importante nesses casos, tem-se como consequência uma dificuldade maior na análise dos resultados.

Outra dificuldade observada posteriormente referente a preparação das amostras diz respeito ao método para fixar os espécimes no porta amostras. Como em nosso caso, depois dos ensaios de nanoindentação faz-se necessário a retirada das amostras para posteriores tratamentos térmicos, tivemos que optar por um tipo de cola removível com variação de temperatura. A utilização desse tipo de cola (cera de abelha + breu) algumas vezes deixava certos pontos das amostras não totalmente em contato com o suporte podendo influenciar nos valores medidos para o módulo de elasticidade que é particularmente sensível a este tipo de problema, o que não ocorre com os valores obtidos de dureza.

CONCLUSÕES

A finalidade deste capítulo é responder as questões propostas no capítulo introdutório deste trabalho.

1- De acordo com os resultados experimentais obtidos, amostras de ferro e aço carbono AISI-1020 quando implantadas com nitrogênio, aumentam a dureza superficial do material devido a formação de precipitados na superfície. O pós-bombardamento com argônio em diferentes concentrações proporciona um pequeno aumento na dureza à temperatura ambiente devido a adição de complexos (gás + vacâncias).

2- Foram observados nos ensaios de dureza em amostras de ferro e aço carbono comportamento semelhante na dureza quando pós-bombardadas com argônio, onde o maior efeito em todos os casos, ocorreu para as concentrações de 2% at.

3- Observou-se que a dureza de materiais como ferro e aço, variam em função da concentração de argônio. Os efeitos da irradiação com gás são maiores para 2% at. do que quando comparado com concentrações inferiores. O fato da dureza ser um pouco maior para esta concentração está relacionado ao fato de que para a maior concentração do gás, existe um número maior de complexos (gás + vacâncias) contribuindo para dificultar o movimento das discordâncias e consequentemente endurecendo o material.

4- O fato de se utilizar o plateau nas implantações de nitrogênio e argônio implica na formação de precipitados finamente dispersos na superfície quando comparado ao perfil monoenergético de implantação. Este resultado é importante no que se refere a propriedades mecânicas porque mantém a dureza mais elevada para altas temperaturas de tratamento térmico.

5- Com o tratamento térmico, a tendência do nitrogênio é difundir para fora da região implantada, mas com a presença do gás, principalmente na maior concentração utilizada, parte do nitrogênio é retida, impedindo a difusão deste para fora da região implantada.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo tem por objetivo apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros que podem ser realizados a partir dos resultados apresentados nesta dissertação.

- Repetir o mesmo experimento realizado preparando as amostras com polimento eletrolítico.
- Realizar um pós-bombardeamento com concentração acima de 2% at. de argônio e verificar quais seriam as alterações na dureza, módulo elástico e resistência ao risco.
- Com o auxílio de Microscopia Eletrônica de Transmissão realizar um estudo sobre a alteração no campo de tensões nas regiões próximas as bolhas decorrentes da irradiação com gás.
- Repetir os experimentos de ensaios de dureza e resistência ao risco em amostras implantadas com nitrogênio e pós-bombardeadas com outros gases nobres.
- Realizar ensaios de resistência ao risco nas amostras de ferro dos Grupos I e II, aço carbono AISI-1020 e aço inox 304L a temperatura ambiente e após os sucessivos tratamentos térmicos.
- Verificar qual a influência do tamanho do grão na dureza e módulo elástico após os vários tratamentos térmicos em todas as amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- GULHÁEV, A. P. **Metais e suas ligas**. Tomo 1. Estruturas, Propriedades e Aplicação Industrial. (Metalografia Geral e Estrutural). Mir. Moscovo. 1997.
- [2]- SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 4.ed. New Jersey: Meg Weist, 1996.
- [3]- HARTLEY, N. E. W. *Surface stresses in ion-implanted steel*. **J. Vac. Technol.** v. 12, n.1, p. 485-489, jan/feb, 1975.
- [4]- VREDENBERG, A. M. **Ion Beam Synthesis of Nitride Layers in Iron**. p. 27-77, 1961.
- [5]- GERRITSEN, E. *Ion Implantation into metals*. **Surface Modifications of Metals by Ion Implantation**, p. 3-18, 1990.
- [6]- KOPCEWICZ, M.; TUROS, A.; WILLIAMSON, D. L. *Phase transformations in nitrogen-implanted α -iron*. **American Institute of Physics**, v. 71, n. 9, 1992.
- [7]- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. *Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation*. **Mrs. Bulletin**, p. 28-33, july/1992.
- [8]- OLIVER, W. C. ; PHARR, G. M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experimentes*. **Research Society**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [9]- SOUZA, S. A. *Ensaio de dureza*. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**. São Paulo: Edgard, p. 103-137, 1982.

- [10]- BRESCIANI, E. *Resistência Mecânica dos Materiais Metálicos*. Inc: **Seleção de Materiais Metálicos**. Campinas, Unicamp, p. 55-58, 1995.
- [11]- GUBICZA, J.; JUGÁSZ, A.; TASNÁDI, P.; ARATÓ, P.; VÖRÖS, G. *Determination of the hardness and elastic modulus from continuous Vickers indentation testing*. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3109-3114, 1996.
- [12]- COOK, R. F.; PHARR, G. M. *Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics*. **J. Am. Ceram.** v. 73, n. 4, p. 787-817, 1990.
- [13]- ZHAO, W.; SWEANY, R. L. *Tribological properties of fullerenes C₆₀ and C₇₀ microparticles*. **Materials Research Society**, v.11, n. 11, 1996.
- [14]- DOERBER, M. F.; NIX, W. D. *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instrument*. **Materials Research Society**. v. 1, n. 4, p. 601-609, 1986.
- [15]- DIMGEN, H.; LEUTENECKER, R. *Wear Resistance of Nitrogen-implanted Steels*. **Materials Science and Engineering**. v. 69, p. 181-190, 1985.
- [16]- WEBER, T.; WIT, L.; SARIS, F. W. *Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on iron*. **Materials Science and Engineering**, v. A199, p. 205-210, 1995.
- [17]- SAVADER, J. B.; SCANLON, M. R.; CAMMARATA, R. C.; SMITH, D. T. *Nanoindentation study of sputtered nanocrystalline iron thin films*. **Scripta Materialia. Formerly scripta metallurgica et materialia**, v. 36, n. 1, p. 29-34, 1997.
- [18]- HALITIM, F.; IKHLEF, N.; BOUDOUKHA, L. *Microhardness, Young's modulus and fracture toughness of alumina implanted with Zr, Cr, Ti and Ni. The effect of the residual stresses*. **Journal Physics Appl. D**. v. 30, p. 300-337, 1997.

- [19]- BURNETT, P. J.; PAGE, T. F. *Changing the surface mechanical properties of silicon and α -Al₂O₃ by ion implantation.* **Journal of Materials Science.** v. 19, p. 3524-3545, 1984.
- [20]- RAMAN, V.; BERRICHE, R. *An investigation of the processes in tin and aluminum using a depth-sensing indentation technique.* **Materials Research Society**, v.7, n. 3, 1992.
- [21]- ZENG, K.; SÖDERLUND, E.; GIANNAKOPOULOS, A. E. *Controlled indentation: A general approach to determine mechanical properties of brittle materials.* **Script Materialia**, v. 44, n. 3, p. 1127-1141, 1996.
- [22]- HAINSWOETH, S. V.; CHANDLER, H. W.; PAGE, T. F. *Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves.* **Materials Research**, v. 11, p.1987-1995, 1996.
- [23]- LI, K.; WU, T. W.; LI, J. C. M. *Contact area evolution during an indentation process.* **Materials Research Society**, v. 12, n. 8, p. 2064-2071, 1997.
- [24]- BAHR, D. F.; GERBERICH, W. W. *Plastic Zone and Pileup around Large Indentations.* **Metallurgical and Materials transactions A.** , v. 27A, p. 3793-3800, 1996.
- [25]- PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R. *On the generality of the relationship among stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation.* **Materials Research Society**, v. 7, n. 3, p. 613-617, mar. 1992.
- [26]- BOUDOUKHAR, L.; PALETTO, S.; FANTOZZI, G. *Mechanical characterisation by nanoindentation of zirconium ion implanted alumina.* **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, France, p. 87-93, 1995.

- [27]- SHEN, T. D.; TSUI, T. Y. *On elastic modulus of nanocrystalline Fe, Cu, Ni and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling alloying*. **Journal Materials Society**, v. 10, n. 11, p. 2892-2896, 1995.
- [28]- LEE, D. H.; LEE, H.; PARK, B. *Hardness and modulus properties in ion beam modified amorphous carbon: Temperature and dose rate dependences*. **Materials Research Society**, v. 12, n. 8, p. 2057-2063, 1997.
- [29]- BROTZEN, F. R. *Mechanical testing of thin films*. **International Materials Reviews**, v. 39, p. 25-46, 1994.
- [30]- GUBICZA, J.; ARATO, P.; SZOMMER, P. *Elastic modulus determination from depth sensing indentation testing*. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, p. 2144-2149, 1996.
- [31]- NANO INDENTER II. **Operational Instructions**, Versão 2.0, 1994.
- [32]- VENKATARAMAN, S.; KOHLSTEDT, D. L.; GERBERICH, W. W. *Continuous microscratch measurements of the practical and true works of adhesion for metal/ceramic systems*. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 12, dec. 1996.
- [33]- MEHROTRA, P. K.; QUINTO, D. T. *Techniques for evaluating mechanical properties of hard coatings*. **American Vacuum Society**, v. A3, n. 6, p. 2401-2405, 1985.
- [34]- RAO, G. R.; EAL, H. L. *Effects of sequential He⁺ and Ar⁺ implantation on surface properties of polymers*. **Journal Materials Research**, v. 11, n. 10, oct. 1996, p. 2661-2667.
- [35]- KERN, K. T.; WALTER, K. C.; GRIFFIN, A. J. *Tribological properties of nitrogen implanted and boron implanted steels*. **Materials Research Society**, v. 436, p. 305-310, 1997.

- [36]- HARTLEY, N. E. W. *Friction and wear of ion implanted metals*. **This Solid Films**, 64, 1979, p. 177-190. Paper presented at the International Conference on Metallurgical Coatings. San Diego, Califórnia.
- [37]- UGLOV, V. V.; KHODASEVICH, V. V.; LAPCHUK, T. M. *Modification of tribological properties of iron thin films during joint implantation of carbon and zirconium ion*. **Surface and Coatings Technology** 92, p. 190-196, 1997.
- [38]-HIGH VOLTAGE ENGINEERING EUROPA B. V. *Particle Accelerations for Science and Industry*. Heavy ion Accelerators. **Instruction Manual**.
- [39]- SANTOS, C. A.; BAUMVOL, I. J. R. *Nitreção de aços: Comparação entre métodos convencionais e implantação iônica*. **5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Porto Alegre, dez. 1982.
- [40]- ALVES, C. J. *Nitreção em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas*. São Carlos, 1995. Tese (Doutorado). Engenharia de Materiais. Universidade de São Carlos.
- [41]- BEHAR, M.; VICCARO, P. J. *Influence of He-vacancy complexes on the thermal behavior of nitrogen precipitates in Fe*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B19, p. 132-135, 1987.
- [42]- ZIEGLER, J. F. *TRIM*. Versão 95. **IBM. Research**, 28. Yorktown, NY-EUA, 1994. 1 disquete. DOS ou 604K RAM.
- [43]- FOERSTER, C. E. *Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres: estudo sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos*. Tese (Doutorado). Porto Alegre. Dez/1994. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- [44]- ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. **The stopping and range of ions in solids**, v. 1, p. 14-66.
- [45]- FUJIHANA, T.; OKABE, Y.; IWAKI, M. *Effects of implantation temperature on the hardness of iron nitrides formed with high nitrogen dose*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B39, p. 548-551, 1989.
- [46]- ROBERTS, S. G.; PAGE, T. F. *Microhardness response of nitrogen implanted and X-irradiated lithium fluoride*. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 4383-4390, 1986.
- [47]- FOERSTER, C. E.; AMARAL, L.; BEHAR, M. *Influence of Ar bombardment on the thermal behavior of nitrides produced by N implantation into Fe*. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, p. 78-81, 1996.
- [48]- FOERSTER, C. E.; AMARAL, M. VASQUES, A. *Thermal behavior of bubbles and nitrides in a Cr-rich steel*. **Hyperfine Interactions**, v. 83, p. 253-258, 1994.
- [49]- MORENO, D.; ELIEZER, D. *He Bubble sites in implanted copper alloy*. **Scripta Materialia. Formerly scripta metallurgical et materialia**, v. 34, n. 12, p. 1851-1856, 1996.
- [50]- GYULAI, J.; RYSSEL, H.; BIRO, P. *Athermal effects in ion implanted layers*. **Radiation effects and defects in solids**. v. 127, p. 397-404, 1994.
- [51]- KUZMINOV, D. B.; CHERNILOV, V. N.; GERCHIKOV, M. J. *Solids argon bubbles and nickel after energy ion irradiation*. **Radiation effects and defects in solids**, v. 2, n. 5, 1989.

- [52]- KISANOV, V. V.; MUSINA, V.; RYBIN, V. V. *The occupation of vacancies and vacancy clusters by helium and hydrogen in α -Fe*. **The physics of metals and metallography**. v. 72, n. 4, p. 82-90, 1991.
- [53]- KOH, S.K.; KIM, Y.; JUNG, H. J. *Ar ion irradiation in oxygen environment for improving wttability of polymethymethacrylate*. **Materials Research Society**, v.11, n. 11, nov/1996.
- [54]- HILL, R. E. R. *Princípios de Metalurgia Física*, 2^oed. Guanabara dois. Rio de Janeiro 1992.
- [55]- KUNZE, J. *Nitrogen and carbon in iron and steel thermodynamics*, v. 16, 1990.
- [56]- KOPCEWICA, J.; JAGIELSKI, J.; GAWLIK, G.; TUROS, A. *Phase diagram of implanted FeN system*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B68, p. 417-421, 1992.
- [57]- JACK, D. H. ; JACK, K. H. *Carbides and nitrides in steel*. **Materials Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.
- [58]-COUTINHO, C. B. **Materiais Metálicos para Engenharia**. Belo Horizonte. Desquitope, p. 01-405, 1992.
- [59]- BRESCIANI, E. *Resistência Mecânica dos Materiais Metálicos*. **Inc: Seleção de Materiais Metálicos**. 1995
- [60]- BRAUN, C.; HELBERG, W. H. *Surface damage of CdTe produced during sample preparation of dislocation types near microhardness indentation*. **Philosophical Magazine A**. v. 53, n.2, p. 277-284, 1986.

-
- [61]- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3^oed. Blücher, 1974.
- [62]- TSUI, T. Y.; OLIVER, W. C.; PHAR, G. M. *Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Experimental studies in an aluminum alloy*. Submitted to Journal of Materials Research, aug. 1995.
- [63]- BOBBI, M. S.; BISWAS, S. K.; PETHICA, J. B. *Effect of roughness on the measurement of nanohardness a computer simulation study*. **Appl. Phys. Lett.** v. 71, p. 1059-1061, 1997.
- [64]- SUN, Y.; BELL, T.; ZHENG, S. *Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation*. **The Solid Films**, 258, p. 198-204, 1994.
-