UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

SANDRA DOS SANTOS VALES

Influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação iônica no desgaste de revestimento de TiN

São Carlos
2016

SANDRA DOS SANTOS VALES

Influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação iônica no desgaste de revestimento de TiN

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto
Co-orientador: Prof. Dr. José Luis García.

Versão Corrigida

São Carlos
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Vales, Sandra dos Santos

V167i Influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação iônica no desgaste de revestimento de TiN / Sandra dos Santos Vales; orientador Haroldo Cavalcanti Pinto; coorientador José Luis García. São Carlos, 2016.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Fonte Kaufman. 2. Implantação iônica. 3. Nitretação a plasma. 4. Filmes Finos. 5. TiN. 6. 100Cr6. 7. Desgaste. 8. IBSD. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **SANDRA DOS SANTOS VALES.**

Título da tese: "Influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe+ e nitretação iônica no desgaste de revestimento de TiN".

Data da defesa: 29/03/2016.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Dr. **Haroldo Cavalcanti Pinto** **(Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	APROVADO
Prof. Dr. **Fernando Alvarez** (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)	APROVADO
Prof. Dr. **Roosevelt Droppa Junior** (Universidade Federal do ABC/UFABC)	APROVADO
Prof. Dr. **Luiz Fernando Zagonel** (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)	APROVADO
Dr. **Carlos Alberto Ospina Ramirez** (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/CNPEM)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Aos meus pais,

AGRADECIMENTOS

Ao Deus fiel.

Aos meus pais, Sidney e Regina por todo amor, carinho e apoio.

As minhas irmãs, Simone, Raquel, Ruth e Sara e ao meu irmão Daniel, pelo amor, lealdade e ânimo nos dias difíceis.

Aos meus amigos, Carolina Batista, Cristiane Targon, Ana Curro, Lucíola Lucena, Rhode Oliveira, Hebert João e Fábio Santino.

Ao Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto oportunidade e orientação.

Ao Prof. Dr. José Luis García pela oportunidade e co-orientação e Ruhr University Bochum

A empresa Sandvik Coromant pela oportunidade de intercâmbio. E aos colegas do Department of Sintering & Hard Metals of the Research Center of Sandvik Coromant AB, Sweden.

Ao Prof. Dr. Flavio Soldera pela oportunidade de intercâmbio, Dr. Andreas pelos ensaios de desgaste; e aos colegas da Universty of Saarlandes, German.

Aos pesquisadores, cientistas e técnicos do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS e do Laboratório Nacional de Nanotecnologia –LNNano..

Ao Prof. Dr. Fernado Alvarez e sua equipe pelas confecções das amostras.

Ao Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves pela contribuição nas imagens MET.

Ao Msc. Wagner Correr pela ajuda na realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr Pedro Brito pela contribuição nas discussões desse trabalho.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM).

À CAPES, pela bolsa sanduíche concedida no exterior, e ao CNPq pela bolsa no país

“A coisa mais difícil é a decisão de agir, o resto é apenas tenacidade; os medos são tigres de papel. Você pode fazer qualquer coisa que decida fazer”.

Amélia Earhart

RESUMO

VALES, Sandra dos Santos. **Influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação iônica no desgaste de revestimento de TiN.** 2016, 155 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

A tendência mundial de se buscar a sustentabilidade econômica tem causado uma crescente demanda por novas técnicas e novos materiais que gerem: aumento da produtividade, maior velocidade de operação, aumento da vida útil de ferramentas e matrizes, e que reduzam o custo ambiental atual. Nesta busca a modificação de superfícies metálicas é um campo promissor e o bombardeamento com íons de Xe^+ tem sido utilizada para texturizar a superfície do substrato, seja para o aumento da aderência de revestimentos com grande dureza ou para melhorar a difusão de N.

Neste estudo são relatados os resultados obtidos de ensaios de dureza, desgaste, DRX (fases e tensão residual) e microscopias MEV, AFM e MET, efetuadas em amostras de aço 100Cr6 (globulizada) modificadas superficialmente por meio de bombardeamento com íons de Xe^+ e revestimento duplex. Para esse fim, foram preparadas amostras combinando: bombardeamento com íons de Xe^+ com energia de 400 e 1000 eV; implantação de N por feixe de íons e plasma pulsado; e deposição do revestimento de TiN por sputtering com diferentes temperaturas em um sistema reativo com N_2-IBSD.

Uma análise desses resultados permitiu constatar que o bombardeamento de íons de Xe^+ gera refinamento de grãos, texturização, e aumenta a densidade de defeitos na estrutura cristalina na superfície tratada em função da energia utilizada.

O bombardeamento de Xe com energia de 1000 eV melhorou o aprisionamento de nitrogênio e a difusão a 380°C (via feixe de íons) o que levou a formação dos nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$. Enquanto que com energia de 400 eV levou a formação apenas do nitreto γ'-Fe_4N.

As propriedades adquiridas na combinação dos pré-tratamentos de bombardeamento de Xe com energia de 400eV, nitretação a plasma pulsado (520°C) e a deposição do filme de TiN (500°C/240 min) levaram ao melhor desempenho no ensaio de desgaste.

Palavras-chave: Fonte Kaufman, Implantação iônica, Nitretação a plasma, Filmes Finos, TiN, 100Cr6, Desgaste, IBSD.

ABSTRACT

VALES, Sandra dos Santos. **The influence of pre-treatment of the bombardment with Xe+ íons and ion nitriding in the wear of TiN coatings.** 2016, 155 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The global trend of seeking economic sustainability has caused a growing demand for new materials that generate: increased productivity, higher operating speed, increased service life of tools and dies, and to reduce the current environmental cost. In this search, the modification of metallic surfaces is a promising field and bombardment Xe + ions has been used to texture the surface of the substrate, is to increase the tack coatings with high hardness or to improve the N diffusion.

In this study are reported the results obtained from testing the hardness, wear, XRD (phase and residual stress) and microscopy SEM, AFM and TEM, made in 100Cr6 steel samples (globulized) surface modified by bombardment with Xe + and duplex coating. To this end, samples were prepared by combining: bombardment Xe + ions with energy of 400 eV and 1000; N implantation by ion beam and pulsed plasma; and deposition of the TiN coating by sputtering at different temperatures in a N_2 reaction system-IBSD.

An analysis of these results helped to confirm that the bombardment of Xe^+ ions produces grain refinement, texturing, and increases the defect density in the crystalline structure of the surface treated according to the energy used.

Bombardment of Xe^+ ions with energy 1000 eV improved nitrogen trapping and diffusion to 380 ° C (via ion beam) which led to the formation of γ'-Fe_4N and ε-$Fe_{2-3}N$ nitrides. Whereas with energy 400 eV led to the formation of only γ'-nitride Fe4N.

The properties acquired in the combination of the pre-treatments of Xe ions bombardment at 400eV, pulsed plasma nitriding (520°C) and the deposition of TiN coating (500°C/240 min) leads to a superior performance in wear test.

Key-words: Kaufmann source, ion implantation, plasma nitriding, Thin Films, TIN, 100Cr6, wear, IBSD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-C. 38

Figura 2 - Sítios intersticiais no ferro. Sítios octaédricos (a) e tetraédricos (b) na estrutura CFC (γ-ferro, austenita) Sítios octaédricos (c) e tetraédricos na estrutura CCC (α-ferro,ferrita). 39

Figura 3 - Difusão em um sólido semi-infinito. 41

Figura 4 - Microestrutura globulizada de um aço 100Cr6: a) Ataque com Nital; b) Ataque: pré-ataque com Nital 5% seguido pro reativo de Klemm. A ferrita foi colorida, melhorando o contraste entre as fases. 43

Figura 5 - Parte do diagrama Fe-C com temperaturas para os tratamentos térmicos de normalização, recozimento e esferoidização. A_1 – temperatura crítica baixa, A_2 e A_{cm} temperatura crítica alta para aços hipoeutetóide e hipereutetóide. 44

Figura 6 – Esquema de revestimento duplex – nitretação e deposição de um revestimento duro. 48

Figura 7 - Representação do efeito energético em um bombardeamento de partículas em superfícies com sputtering em destaque. 51

Figura 8 - (a) Distribuição de Xe^+ obtido por SRIM code em função da energia do projétil, (b) concentração de Xe^+ em função da energia cinética dos íons obtido por XPS. 52

Figura 9 - Esquemas dos processos IBSD e IBAD. 55

Figura 10 - Diagrama de fases Fe-N. 57

Figura 11 - Composição do gás na nitretação a plasma. 59

Figura 12 - Alguns critérios para a seleção dos revestimentos. 61

Figura 13 - Classificação dos materiais duros para revestimentos no triângulo das ligações e as mudanças nas propriedades relacionadas com as ligações químicas. 62

Figura 14 - Esquema da fonte de íons Kaufman em uma câmara modelo. 66

Figura 15 - Esquema da câmara de implantação iônica e deposição – IBAD. 67

Figura 16 - Esquema básico para tratamento de nitretação iônica (+: cátodo, –: ânodo). 68

Figura 17 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A´e B-B´). 73

Figura 18 – Difratograma esquemático de raios X: T = fonte de raios x; S = amostra; C = detector; O = o eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram. 75

Figura 19 - Esquema difratômetro 4 círculos com a variável azimutal ϕ e o ângulo de inclinação ψ. 77

Figura 20 - Geometria da construção do vetor de difração ou direção de medição Q. 78

Figura 21 – Orientação do sistema de laboratório em relação ao sistema da amostra: 79

Figura 22 – Técnica $sen^2\psi$. 82

Figura 23 – Tipos de distribuição não linear. 84

Figura 24 – Representação esquemática do traçado dos raios para a formação de imagens no MET nos modos de operação imagem à esquerda e (b) difração à direita. 89

Figura 25 - Cobre policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração, em duas temperaturas diferentes: a) 25 ºC e b) 500 ºC. 90

Figura 26 – Difração de elétrons do Fe α(estrutura cristalina CCC), indexada. Em destaque o spot que indica o feixe incidente (feixe primário). 91

Figura 27 – (a) Volume envolvido na interação feixe de elétrons-amostra. (b) Efeito da voltagem de aceleração e do número atômico sobre o volume de interação. 92

Figura 28 - Esquema do princípio de funcionamento de um AFM com deflexão ótica (a). Curva esquemática: Força de interação(C) sonda-amostra em função da separação entre elas; no modo de operação contato do AFM (b). 94

Figura 29 - Configuração bola-disco típica onde F é a força normal aplicada sobre a bola, r é o diâmetro da esfera, R é o raio da pista de desgaste e w é a velocidade de rotação do disco. 95

Figura 30 - Possíveis situações para diferentes situações de resistência ao desgaste da bola e do disco; (a) apenas a bola desgasta, (b) apenas o disco desgasta; (c) bola e disco desgastam. 95

Figura 31 - Esquema da esfera para o cálculo de desgaste. 96

Figura 32 - Ilustração esquemática de uma curva de carga e descarga em função do deslocamento do indentador. 98

Figura 33 - Representação esquemática da deformação elasto-plástica induzida por um indentador e os parâmetros usados para a análise. 98

Figura 34 - Micrografia MEV - Amostras S400(a), S400N(b), S1000(c) e S1000N(d) sem revestimento; seção transversal. Ataque com nital 3%. 101

Figura 35 - Perfis de topografia superficial obtidas por AFM – série 1**.** 103

Figura 36: Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial. 104

Figura 37 - Difração de raios X. Amostras sem revestimento de TiN (série 1). 105

Figura 38 - Média da tensão residual nas amostras sem revestimento de TiN em função da profundidade de penetração – série 1(+φ: tração, -φ: compressão). 107

Figura 39 – Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade. 109

Figura 40 - Micrografia MEV - Amostras bombardeadas com (1000eV) Xe e revestidas com TiN . Seção transversal: S1000N(TiN) (a e b); S1000(TiN) (c) e SN(TiN) (d). 110

Figura 41 - Micrografia MEV e Mapeamento químico-EDS. Amostra S1000N(TiN). 111

Figura 42 - Micrografia TEM - SN(TiN). 112

Figura 43 - Micrografia TEM - S1000N(TiN): região de discordâncias próxima a interface. 113

Figura 44 - Micrografia TEM - S1000N(TiN) e padrão de difração de elétrons mostrando a presença dos nitretos ε-$Fe_{2-3}N$ e γ'-Fe_4N**.** 113

Figura 45 - Perfis de topografia superficial do revestimento de TiN obtidas por AFM – série 2. 115

Figura 46 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.** 116

Figura 47 - Difração de raios X. Amostras série 2**.** 117

Figura 48 – Tensão residual média do filme de TiN (série 2). 118

Figura 49 - Distribuição linear de d^{hkl} versus $\sin^2 \Psi$ 120

Figura 50 - Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade. 121

Figura 51 - Volume médio desgastado do filme de TiN (série 2) 122

Figura 52 - Micrografia MEV - Amostras S400(TiN) (a) e (b); S400scb(c-Ga^+) e (d); S400ccb(e) e (f). 123

Figura 53 - Micrografia TEM: Amostra S400ccb(TiN). 125

Figura 54 - Micrografia TEM- da amostra S400ccb(TiN) e FFT gerado pelo programa DigitalMicrograph -Gatan.Indexação dos padrões FFT 1 - ε-$Fe_{-3}N$ eixo de zona [0001]; FFT 2 - γ'-Fe_4N eixo de zona [001] 126

Figura 55 - Micrografia MEV e Mapeamento químico - EDS. Amostra S400ccb(TiN). 127

Figura 56 - Perfis de topografia superficial do revestimento de TiN obtidas por AFM – série 3. 128

Figura 57 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.** 129

Figura 58 - Difração raios X-Amostra série 3. 130

Figura 59 - Tensão residual média do filme de TiN (série 3). 132

Figura 60 - Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade. 133

Figura 61 - Volume médio desgastado do TiN sobre as diferentes amostras 134

Figura 62 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.** 136

Figura 63 - Topografia filme de TiN- reflexo da luz no filme de TiN. 136

Figura 64 - Volume médio desgastado do TiN sobre as diferentes amostras 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço 100Cr6 (23).....45

Tabela 2: Classificação da série 1. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos. 71

Tabela 3: Classificação da série 2. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos. 71

Tabela 4: Classificação da série 3. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos 72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	*Atomic Force Microscope*
Al	Alumínio
AISI	*American Iron and Steel Institute*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
B	*Boro*
Be	Berílio
C	Carbono
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
Co	Cobalto
Cr	Cromo
CVD	*Chemical Vapor Deposition*
DRX	Difração de raios X
EBSD	*Electron backscatter diffraction*
EDS	*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
Fe	Ferro
FEG	*Field Emission Gun*
Fe_3C	Cementita
FFT	*Fast Fourier Transform*
FIB	*Focused Ion Beam*
H	Hidrogênio
HRC	Dureza Rockwell C
IBAD	*Ion Beam Assisted Deposition*
IBSD	*Ion Beam Sputter Deposition*
IBD	*Ion Beam Deposition*
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Mg	Magnésio

Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
NADCA	*North American Die Casting Association*
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
PIPS	*Precision Ion Polishing System*
PVD	*Physical Vapor Deposition*
r	raio
SRIM	*The Stopping and Range of Ions in Matter*
Si	Silício
SEM	*Scanning Electron Microscopy*
SMM	Departamento de Engenharia de Materiais
TCC	Tetragonal de corpo centrado
TEM	*Transmission Electron Microscopy*
Ti	Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
TTT	Tempo Temperatura Transformação
USP	Universidade de São Paulo
UPS	*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*
UV	Radiação Ultravioleta
V	Vanádio
W	Tungstênio
Xe	Xenônio
XRD	*X-ray Diffraction*
XPD	*X-ray Powder Diffraction Beamline*
XPS	*X-ray Photoemission Spectroscopy*
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 31

2 OBJETIVO 35

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 37

3.1 Aços: uma breve introdução 37

3.1.1 Estrutura cristalina e solubilidade intersticial dos aços: diagrama de equilíbrio: ferro-carbono 37

3.1.2 Difusão nos aços 40

3.1.3 Cementita Globulizada 42

3.1.4 Aço para construção mecânica - 100Cr6 44

3.2 Filmes finos nanoestruturados 46

3.2.1 Tratamento Duplex 48

3.3 Modificação de superfície: implantação via feixe de íons 50

3.3.1 Deposição por Pulverização Catódica via Feixe de Íons – IBSD (Ion Beam Sputter. Deposition) 53

3.4 Nitretação 55

3.4.1 Nitretação a gás 57

3.4.2 Nitretação via feixe de íons e plasma pulsado 58

3.5 Revestimentos duros - TiN 60

4 MATERIAIS E MÉTODOS 65

4.1 Modificação dos substratos e deposição 65

4.1.1 Implantação via feixe de íons e IBSD 65

4.1.2 Sistema de implantação/ deposição e análise 66

4.1.3 Nitretação por plasma pulsado 68

4.1.4 Modificação superficial do substrato 69

4.1.4.1 Aço 100Cr6 69

4.1.4.2 Bombardeamento iônico com Xe 69

4.1.4.3 Nitretação via feixe de íons e plasma pulsado 70
4.1.5 Deposição do revestimento de TiN por IBSD 70
4.1.6 Amostras produzidas do aço 100Cr6 71
4.2 Análise microestrutural 72
4.2.1 Difração 72
4.2.1.1 Difração de raios X 75
4.2.1.2 Análise das fases 77
4.2.1.3 Análise da tensão residual por DRX - Método sen$^2\Psi$ 78
4.2.1.3.1 Método sen$^2\Psi$ com profundidade de penetração fixa 84
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV 86
4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET 87
4.2.3.1 Difração de elétrons 90
4.2.4 Microanálise química de Raios X 92
4.2.5 Microscopia de força atômica - AFM 93
4.3 Ensaios Mecânicos 94
4.3.1 Desgaste 94
4.3.2 Nanoindentação 97
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 101
5.1 Modificação de Superfícies: Influência da energia de bombardeamento dos íons de Xe^+ no aço 100Cr6 101
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV 101
5.1.2 Topografia – AFM 102
5.1.3 Fases 104
5.1.4 Tensão residual 106
5.1.5 Nanoindentação 108
5.2 Utilização de Revestimento - Influência dos pré-tratamentos via feixe de íons no aço 100Cr6 110
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV 110

5.2.1.1 Análise química 111
5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão - MET 111
5.2.3 Topografia – AFM 114
5.2.4 Fases 116
5.2.5 Tensão residual 118
5.2.6 Nanoindentação 120
5.2.7 Desgaste 121
5.3 Influência do bombardeamento de Xe^+ e nitretação a plasma pulsado no aço 100Cr6 122
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV 122
5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET 125
5.3.2.1 Análise química 127
5.3.3 Topografia – AFM 128
5.3.4 Fases 129
5.3.5 Tensão residual 131
5.3.6 Nanoindentação 132
5.3.7 Desgaste 134
5.4 Comparação entre as rotas de pré-tratamentos 135
6 CONCLUSÕES 139
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 141
REFERÊNCIAS 143
ANEXOS 153

1 INTRODUÇÃO

A tendência mundial pela sustentabilidade econômica tem gerado uma crescente demanda por novos materiais e novos processos que apresentem menor custo financeiro e ambiental. O desafio consiste na busca por novas técnicas e/ou novos materiais que aumentem a produtividade, a velocidade de operação e o tempo de vida de ferramentas e matrizes. Neste contexto, busca-se aprimorar a qualidade da superfície dos componentes fabricados, bem como o desenvolvimento do processo de manufatura a seco, ou com a Mínima Quantidade de Lubrificantes (QML) que contribui para a redução da poluição ambiental.

Para se atingir essas metas no âmbito de aços para construção mecânica em situações com taxas acentuadas de desgaste, a tecnologia de filmes finos é um ramo promissor. Dessa forma, busca-se o aprimoramento dos componentes com respeito ao seu comportamento em situações de fricção, desgaste e oxidação em elevadas temperaturas, por meio da modificação de superfícies metálicas e/ou aplicação de revestimentos.

Devido à sua extrema dureza, elevada estabilidade térmica e química, resistência à corrosão, metais com nitretos de transição têm sido usados amplamente em aplicações que variam desde revestimentos duros e de proteção sobre ferramentas mecânicas a revestimentos decorativos (1). E para se alcançar a melhor combinação de dureza, resistência ao desgaste e à oxidação, comportamento antiaderente e uma superfície plana, a arquitetura dos revestimentos precisa ser concebida na escala nanométrica. O uso de sub-camadas ou grãos de dimensões nanométricas aumenta o número de barreiras para o desgaste e a propagação de trincas, além de permitir uma combinação mais ampla das propriedades de cada constituinte.

Além disso, a nanoestrutura de revestimentos multifásicos produziria durezas superiores, sem perdas reais de tenacidade (capacidade que um material possui de absorver energia até à fratura), em virtude das propriedades particulares dos materiais nanoestruturados (2). Por outro lado, um pré-tratamento adequado dos substratos, que são em grande parte metálicos ou compósitos cerâmica-metal, é indispensável para melhorar a aderência do revestimento ao substrato. Através

destes pré-tratamentos é possível ajustar ainda a microestrutura do revestimento através de uma nucleação de grãos controlada. Sendo assim, o ajuste microestrutural dos materiais híbridos cerâmica-metal na escala nanométrica surge como fator primordial para se atingir desempenho superior por parte das ferramentas durante suas operações.

Neste contexto, o bombardeamento iônico de superfícies metálicas produz uma variedade de mudanças microestruturais, como a criação de defeitos, transformações de fases, remoção de material (*sputtering*) e amorfização.

Recentes estudos mostram que o bombardeamento de substratos de aço com íons de Xe melhora a difusão de nitrogênio através das camadas atômicas mais próximas da superfície do substrato, devido à redução do tamanho do grão dessas regiões. Esse processo também pode ser utilizado para modificar a superfície do substrato em nível atômico, tornando-o mais áspero e assim aumentar a aderência de revestimentos duros na área tratada (3-4).

Outro processo, amplamente usado para o tratamento da superfície de materiais ferrosos e não ferroso, a nitretação a plasma, que representa um processo termoquímico de difusão do nitrogênio assistido por aceleração iônica no plasma nas camadas superficiais do material com uma reação subsequente com os elementos de liga. As principais fases formadas nas superfícies de aços nitretados são os nitretos ε-$Fe_{2-3}N$ e γ'-Fe_4N, que apresentam altíssima dureza (5) e boa resistência à corrosão, melhorando assim as propriedades tribológicas dos aços (6-7). Os principais atrativos do processo iônico com respeito às demais alternativas industriais para nitretação, como o processo a gás, são a sua eficiência mais elevada a temperaturas mais baixas e a possibilidade de um controle mais preciso da uniformidade e da composição química da camada (8).

A resistência ao desgaste e a aderência dos revestimentos dependem, em última instância, das propriedades combinadas do compósito revestimento-substrato. Sendo assim, a adesão entre o revestimento e o substrato, bem como as propriedades mecânicas do substrato são fontes comuns de problemas durante o projeto de novas ferramentas com desempenho superior. A adesão é influenciada principalmente pelo substrato, sobre o qual o revestimento é depositado. Além disso, revestimentos cerâmicos duros com elevada resistência ao desgaste não apresentam um desempenho satisfatório, caso o gradiente de dureza entre o

substrato e o revestimento não seja suficiente para suportar o carregamento durante o trabalho. (9-10)

O pré-tratamento superficial dos aços combinando o bombardeamento iônico seguido da nitretação a plasma pode ser usada no preparo do substrato para a deposição de filmes finos, conhecido como revestimento duplex. A nitretação utilizada para o aumento da dureza na superfície do substrato reduz moderadamente o gradiente de dureza entre o revestimento e a superfície, e consequentemente melhora a aderência. (11-14)

O desenvolvimento de processos que melhorem o desempenho de ferramentas e matrizes passa pela compreensão dos processos de pré-tratamento de substratos metálicos visando à deposição posterior de revestimentos cerâmicos com dureza ainda mais elevada.

Espera-se que o presente trabalho venha a contribuir no desenvolvimento de novos materiais híbridos nanoestruturados com elevada resistência ao desgaste.

2 OBJETIVO

Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é contribuir para o desenvolvimento de materiais híbridos nanoestruturados com elevada resistência ao desgaste à base de revestimentos cerâmicos de TiN depositados sobre substrato de aço tratado superficialmente.

Objetivos específicos

Neste estudo o substrato investigado é o aço DIN100Cr6, o qual foi modificado superficialmente através do bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação (por plasma pulsado ou feixe de íons) seguida da deposição de TiN por IBSD (Ion Beam Sputter Deposition).

- ✓ Analisar se o bombardeamento com íons de Xe^+ com 400 eV e 1000 eV e a nitretação via feixe de íons tem a mesma influência nas propriedades obtidas.
- ✓ Verificar a combinação da energia de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação nas propriedades tribológicas do filme de TiN.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços: uma breve introdução

3.1.1 Estrutura cristalina e solubilidade intersticial dos aços: diagrama de equilíbrio: ferro-carbono

O ferro puro é polimórfico, sendo assim, duas fases podem existir no estado sólido dependendo da temperatura; uma de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e outra cúbica de face centrada (CFC). A estrutura cristalina CCC é conhecida como ferrita ou ferro *α,* e é estável a temperaturas abaixo de 910°C quando se transforma em austenita, ou ferro *γ,* com estrutura cristalina CFC. A austenita persiste até 1394°C, onde retorna a uma fase com estrutura CCC, conhecida como ferrita δ que se funde à temperatura de 1538°C. Essas alterações estão aparentes ao longo do eixo vertical à esquerda no diagrama de equilíbrio Fe-C apresentado na figura 1.

Também conhecido como diagrama de fases, o diagrama de equilíbrio Fe-C representa as relações mais estáveis entre as fases em um sistema de ligas, pois define a composição dessas regiões de temperatura, assim como os limites de equilíbrio entre os campos de fase, sendo assim, fornece a base científica para o tratamento térmico de aço num resfriamento contínuo. A adição de carbono no ferro é responsável pelas mudanças nas fases e no equilíbrio descrito no diagrama acima. A habilidade da austenita e da ferrita em acomodar o carbono resulta às características do diagrama Fe-C e a formação da cementita. Neste diagrama são consideradas duas regiões, uma até 2%C, que correspondem aos aços e acima desse valor, que se estende até 6,7%p C que compreendem os ferros fundidos.

Embora a estrutura CFC seja mais compacta que CCC, possui sítios octaédricos maiores, e, portanto as deformações impostas sobre os átomos de Fe que se encontram ao redor do átomo intersticial são muito menores. Os maiores sítios na estrutura CFC (austenita) estão no centro do cubo (cercado por seis

átomos formando um octaedro) e no centro das arestas (Figura 2a), que possui um raio relativo de 0,41r, sendo r o raio atômico do Fe (r=1,28 Å), O segundo apresenta os sítios tetraedrais que podem acomodar uma esfera com raio de 0,23r (Figura 2b). Na estrutura CCC (ferrita) as maiores cavidades (0,29r) estão entre dois átomos de aresta e dois átomos centrais da célula unitária, formando assim um tetraedro como é mostrado na figura 2d (15). As segundas posições intersticiais (0,15r) se encontram nos centros das faces e das arestas e têm os átomos formando um octaedro em volta dessas posições (Figura 2c).

O interstício tetraédrico na estrutura CCC permite esferas com maior raio, entretanto, os interstícios octaédricos são energeticamente mais favoráveis por deslocar apenas dois átomos vizinhos de ferro para a introdução de átomos intersticiais nestes sítios em vez de quatro átomos necessários para os interstícios tetraédricos. O efeito de endurecimento no ferro ocorre por sua habilidade de acomodar em seus interstícios átomos como carbono e nitrogênio.

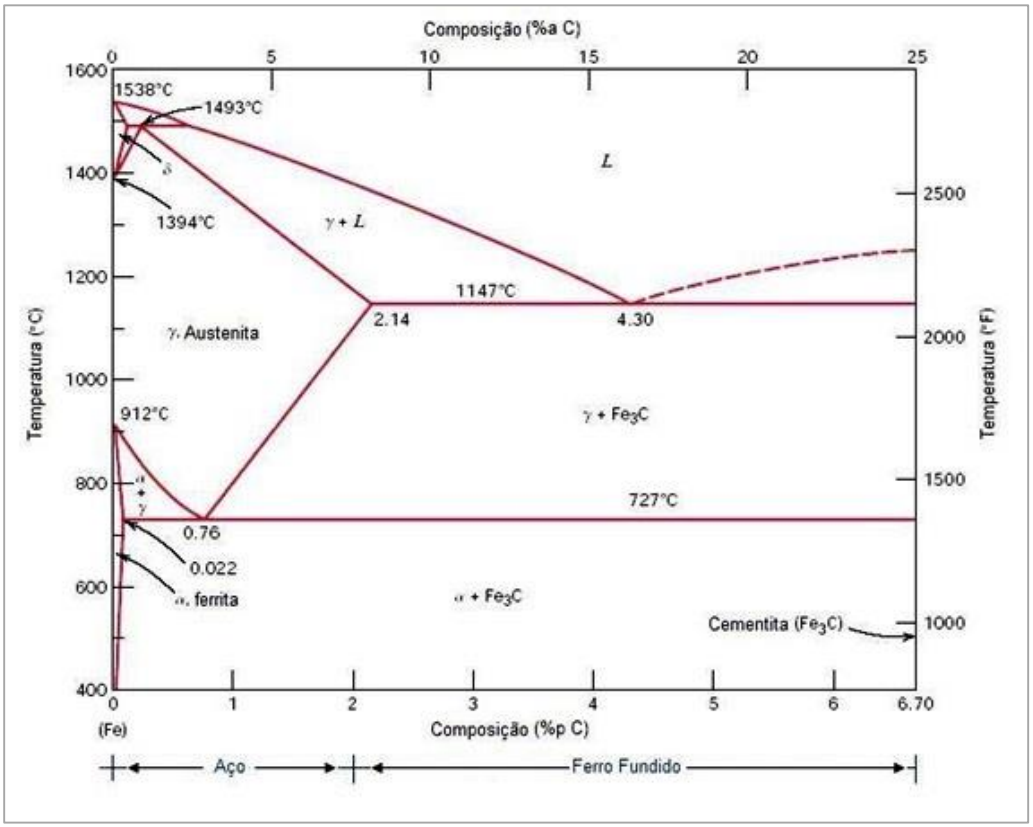


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-C (15).

O carbono possui um raio atômico suficientemente pequeno, 0,6r, sendo assim, é uma impureza intersticial no ferro, e forma uma solução sólida com suas estruturas cristalinas, indicadas no diagrama pelos campos monofásicos α, δ e γ (Figura 1).

A solubilidade máxima do carbono na austenita é 2,14%p e ocorre à temperatura de 1147°C enquanto que na ferrita é de apenas 0,022%p à temperatura de 723°C. A cementita se forma quando o limite de solubilidade da ferrita é excedido a temperaturas abaixo de 723°C, para as composições dentro das fases α e Fe_3C. A cementita possui uma estrutura cristalográfica ortorrômbica e é muito frágil.

A classificação das ligas ferrosas tem por base o teor de carbono, e neste diagrama são consideradas duas regiões, uma até 2%C, que corresponde aos aços e outra acima desse valor, que compreende os ferros fundidos. Na concentração de 0,76%p C à temperatura de 723°C, tem-se o ponto invariante eutetóide, onde a austenita se transforma em ferrita e cementita. As ligas com concentração entre 0,022 e 0,76%p C são denominadas hipoeutetóides (menos que o eutetóide) e hipereutetóides para as ligas que contêm entre 0,76 e 2,14%p C (16).

Os aços, entretanto, possuem elementos de ligas e impurezas que são incorporados na austenita, ferrita e cementita. Dependendo do tamanho e quantidade, esses elementos podem estar nos interstícios, como átomo substitucional na rede cristalina e até mesmo formando carbetos. Alguns dos elementos de liga presentes nos aços são estabilizadores da austenita como: manganês, carbono, cobalto e o níquel. O silício, cromo, titânio e nióbio estabilizam a ferrita. Outros são grandes formadores de carbonetos como: molibdênio, titânio, vanádio, tungstênio, nióbio e o cromo (16).

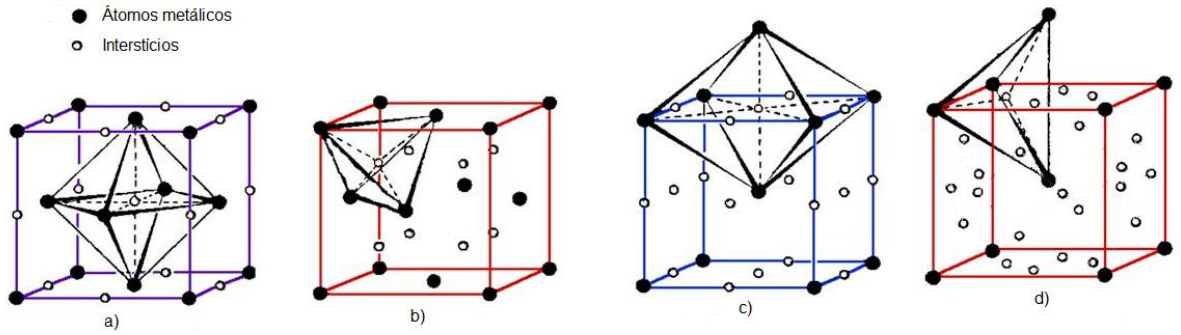


Figura 2 - Sítios intersticiais no ferro. Sítios octaédricos (a) e tetraédricos (b) na estrutura CFC (γ-ferro, austenita) Sítios octaédricos (c) e tetraédricos na estrutura CCC (α-ferro,ferrita). Adaptado. (17)

3.1.2 Difusão nos aços

O tratamento de materiais possui muitos processos e reações importantes que são ligados à transferência de massa no interior de um sólido específico ou a partir de um líquido, gás ou de outra fase sólida. A difusão é o fenômeno do transporte de matéria através da matéria. Do ponto de vista termodinâmico, a difusão elimina os gradientes de energia livre (ΔG), já do ponto de vista atomístico, é o efeito resultante de movimentos atômicos aleatórios (18).

Para ocorrer o processo de difusão é necessário que exista um espaço livre adjacente ao átomo. E este, deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une aos átomos vizinhos; causar uma distorção no reticulado cristalino durante o seu deslocamento para a nova posição; e formar ligações químicas com os átomos da sua nova vizinhança. Essa energia vem das vibrações térmicas e o transporte significativo de material na matéria é conhecido como difusão no estado sólido. A energia de ativação pode ser considerada como sendo aquela energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Uma energia de ativação elevada resulta em um coeficiente de difusão relativamente pequeno (15)

Os dois mecanismos dominantes que explicam o movimento atômico durante a difusão em metais são: a difusão por lacunas (ou substitucional) ou a difusão intersticial. Na difusão por lacunas há uma movimentação de um átomo de uma posição normal na rede cristalina para posições desocupadas na rede. Já na difusão intersticial, os átomos movimentam-se de uma posição intersticial para outra vazia na vizinhança. Em metais e ligas, a difusão intersticial geralmente ocorre com átomos de impurezas tais como C, N, H e O, de raio atômico pequeno o suficiente para se encaixar nas posições intersticiais. A difusão intersticial tende a ser mais muito mais rápida que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores, portanto mais móveis. Além disso, em uma rede cristalina existem mais posições intersticiais vazias que lacunas; dessa forma a probabilidade de um movimento atômico intersticial ocorrer é bem maior.

O processo de difusão dentro do material ocorre em condições onde o gradiente de concentração (C) varia com a distância (x) e com o tempo (t), o que leva a um acúmulo ou esgotamento líquido do elemento que se encontra em difusão,

e é regida pela Lei de Fick. Se a constante de proporcionalidade conhecida também como coeficiente de difusão D for independente da composição temos (Equação 1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

Na prática, uma solução importante para a lei de Fick é para um sólido semi-infinito, onde a concentração na superfície do sólido é mantida constante e nenhum dos átomos em difusão é capaz de atingir a extremidade da barra durante a difusão como ilustrado na figura 3.

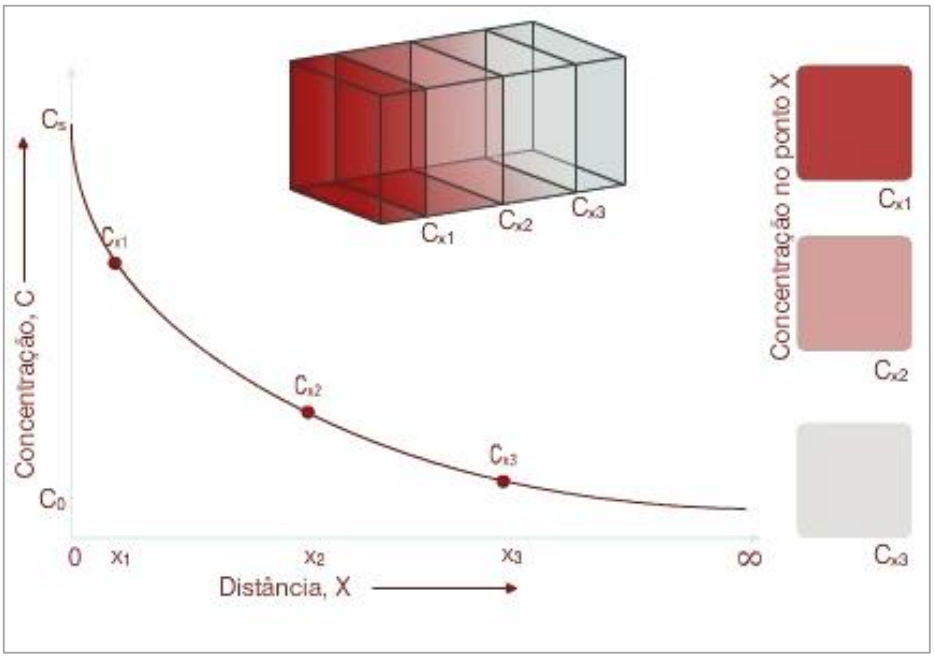


Figura 3 - Difusão em um sólido semi-infinito (18).

As seguintes hipóteses são adotadas:

- Para t = 0, C = C_0 em $0 \leq x \leq \infty$
- Para t > 0, C = C_s, (a concentração constante na superfície do sólido) em $x = 0$,
- C = C_0 em $x = \infty$

Com essas condições aplicadas à equação 1 tem-se a seguinte solução para a equação diferencial:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

(2)

Onde C_x representa a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t desde o início da difusão. A função erf ($x/2\sqrt{Dt}$) consiste função de erro de Gauss, e seus valores são tabelados.

A magnitude do coeficiente de difusão é um indicativo da taxa de movimentação dos átomos e é influenciada pelas espécies difusivas, o material hospedeiro e pela temperatura. A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura é dada pela expressão (Equação 3):

$$D = D_0\, exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

(3)

Onde,

D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m/s^2).

Q_d é a energia de ativação para o processo de difusão (J/mol, cal/mol ou eV/átomo).

R é a constante dos gases, 8,31J/mol-K, 1,987cal/mol-K, ou $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K, e

T é a temperatura absoluta (K).

3.1.3 Cementita Globulizada

O tratamento térmico de esfeiroidização[1] é utilizado para produzir uma uniformidade na microestrutura, proporcionar o aumento da ductilidade, reduzir a tensão residual e/ou melhorar a usinabilidade dos aços (16). A microestrutura

[1] Também conhecido como coalescimento.

resultante consiste em uma matriz ferrítica com glóbulos de cementita uniformemente distribuídos sem a alteração nas composições ou nas quantidades relativas das fases anteriores (ferrita e cementita) como ilustra a figura 4.

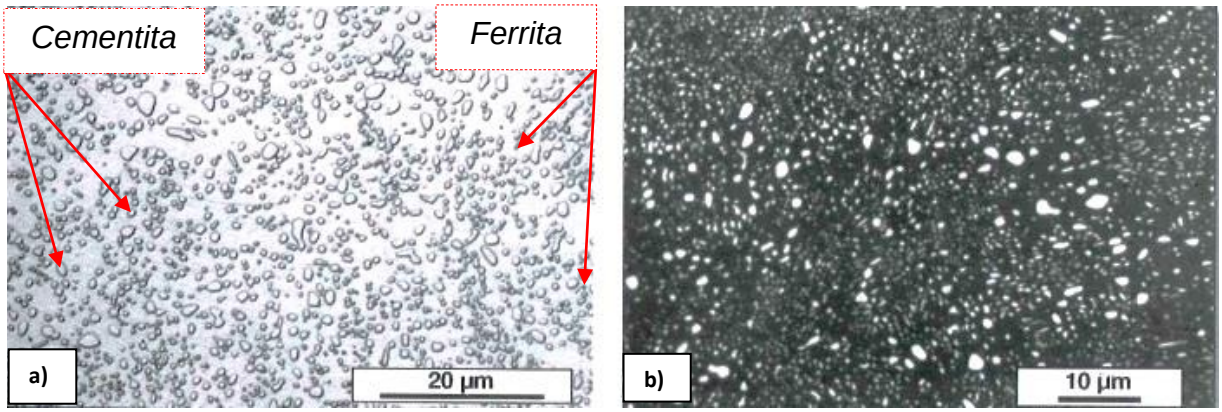


Figura 4 - Microestrutura globulizada de um aço 100Cr6: a) Ataque com Nital; b) Ataque: pré-ataque com Nital 5% seguido pro reativo de Klemm. A ferrita foi colorida, melhorando o contraste entre as fases(1).

A matriz ferrítica está geralmente livre de tensões e o formato esférico da cementita possui a menor área interfacial o que torna essa microestrutura a mais estável encontrada nos aços. Ou seja, a presença de uma menor área nos contornos por unidade de volume na cementita globulizada torna a deformação plástica menos restrita (15). Isso atribui ao aço menor dureza, aumento da conformabilidade e ductilidade, muito mais que a perlita fina e perlita grosseira. Essa ductilidade é extremamente útil para aços com médio e alto teor de carbono, que são usinados antes do endurecimento final.

A cementita globulizada (esferoidita) pode ser formada a partir de qualquer microestrutura prévia, desde que aquecida à temperatura e tempo de espera suficiente para permitir a difusão do carbono intersticial na rede, e a difusão superficial na interface carboneto/matriz em um processo de coalescimento.

A força motriz nesse tratamento é a redução da energia superficial pela mudança da microestrutura inicial para globular, seguido pelo seu crescimento. Sendo assim, há vários tratamentos térmicos para produzir microestruturas de forma globular.

Dentre eles:

a) Aquecimento da liga a uma temperatura abaixo da A1 (Figura 5), aproximadamente 700°C na região onde tem se ferrita e cementita (15);
b) Aquecimento da liga até a temperatura eutetóide seguida de resfriamento lento no forno, ou manter aquecido abaixo da temperatura eutetóide, e
c) Ciclo de aquecimento e resfriamento com temperaturas ± 50°C na linha A1.

O tempo de espera varia de acordo com a microestrutura inicial; a perlita grossa é a mais lenta e a martensita a mais rápida. A taxa de esferoidização está diretamente relacionada com a difusão do carbono na ferrita e esta diminui à medida que as partículas globulizadas crescem (16).

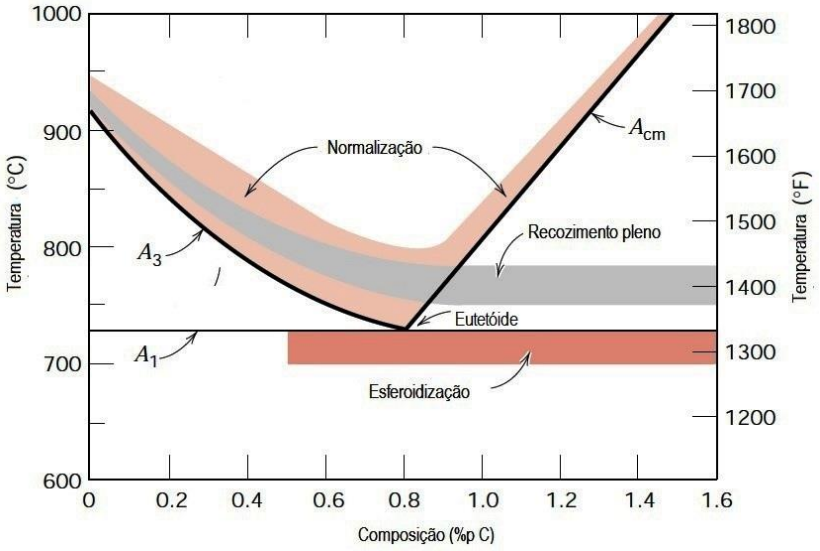


Figura 5 - Parte do diagrama Fe-C com temperaturas para os tratamentos térmicos de normalização, recozimento e esferoidização. A_1 – temperatura crítica baixa, A_2 e A_{cm} temperatura crítica alta para aços hipoeutetóide e hipereutetóide. (15-16)

3.1.4 Aço para construção mecânica - 100Cr6

Os aços para construção mecânica chegam a representar 76% da produção siderúrgica brasileira para a indústria automotiva. Dentre eles, destaca-se o aço 100Cr6 que é mundialmente conhecido por apresentar uma ótima relação custo benefício. Qualificado como aço de rolamento *(ball bearing steel)*, o 100Cr6 também é identificado por: WS 1.3505, EN /DIN100 Cr 6, AISI/SAE 52100, AFNOR 100 C 6, CCR-1115 e En31 (20). Embora comumente usado em esferas, roletes e capas de

rolamentos, seu uso estende-se a ferramentas como estampos, brocas, alargadores e até mesmo na cutelaria por apresentar excelente afiação e retenção de fio(20-21). (21-22).

Classificado como aço para construção mecânica; aço carbono-cromo e aço rápido; o DIN100Cr6 é um aço hipereutetóide baixa liga, com alta temperabilidade e resistência à tração, e alto limite de escoamento por compressão.

Sua composição está apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço 100Cr6 (23).

Elemento	C	Si	Mn	Cr	P	S	Mo	Al	Cu
Composição [% em peso]	0,93-1,00	0,15-0,25	0,25-0,35	1,35-1,60	max 0,025	max 0,015	max 0,10	max 0,050	max 0,30

A presença do cromo fornece à liga alta resistência ao desgaste e abrasão, previne a corrosão, oxidação e descarbonetação. Enquanto que o manganês confere resistência ao impacto e previne a fragilidade na presença do enxofre. Já o silício aumenta a resistência ao desgaste e reduz a deformação a frio.

Os aços alto carbono possuem uma microestrutura formada predominantemente por perlita lamelar, o que lhe confere alta dureza e fragilidade. Sendo assim, o tratamento térmico de esferoidização é inicialmente realizado para conformação do material. Em seguida, são realizados os tratamentos térmicos de têmpera (em óleo) e revenido para alcançar as propriedades desejadas. A microestrutura globular uniforme inicial resultará em uma microestrutura martensítica homogênea com carbetos mais finos.

O revenido é realizado em temperaturas com aproximadamente 170-200°C, que é muito baixa se comparada com outros aços que ocorrem na faixa de 460-580°C, pois há uma diminuição relativa da dureza em função do aumento da temperatura. (24) Os microconstituintes da martensita revenida em aços para rolamentos são: martensita em forma de placas e ripas, 5-10% de austenita retida e carbetos primários o que confere uma dureza de 60 a 64 HRC. Esse procedimento é utilizado para aplicações em dispositivos de rotações em máquinas e automóveis.

Entretanto, a grande resistência ao desgaste/abrasão leva ao aumento da fricção o que gera ruído/vibração e leva à fratura prematura, esse fato exige uma substituição precoce da peça.

Então, e para melhorar o desempenho e a vida útil dos componentes feitos com o aço 100Cr6, há uma busca constante que vai desde novos designs das peças, melhoria nas microestruturas e composição química do aço, até a tecnologia de filmes finos. (20)

3.2 Filmes finos nanoestruturados

A tecnologia de filmes finos é um amplo ramo que abrange tanto a modificação de superfícies quanto a utilização de revestimentos. (25)

No processo de modificação de superfícies ocorrem alterações das propriedades na região superficial do substrato, por exemplo, obter um aumento de dureza na região superficial de um aço por meio da incorporação de nitrogênio (nitretação), ou a dopagem de semicondutores que leva a uma mudança na condutividade elétrica. (26)

Já a aplicação de filmes finos tem por objetivo produzir propriedades que não existiriam naturalmente em um material homogêneo. O substrato e o revestimento podem ser um pouco diferentes, como no caso da deposição de alumínio ou cromo em uma superfície polimérica, e a deposição de revestimentos duros de nitreto de titânio em brocas. (27)

Os filmes finos são uma boa alternativa para a economia de produtos manufaturados, pois oferecem uma oportunidade de criar produtos de baixo custo com grande durabilidade. (25) As investigações de filmes finos em metais tiveram início com as propriedades de atrito e desgaste, e tem se expandido para corrosão, oxidação, fadiga e estudos de mecanismos em metalurgia. E em escala comercial, a modificação de superfícies continua em expansão, e um grande número de processos industriais envolve o tratamento de nitretação com ou sem a aplicação de um filme fino.

A escolha da técnica utilizada vai de encontro com a necessidade de desempenho da superfície modificada durante o trabalho requisitado. Não apenas a

superfície deve ser considerada, mas também as propriedades do substrato e a interface entre a superfície e o substrato.

Em alguns sistemas há uma mudança gradual das propriedades entre a superfície e o interior do material, como no caso dos aços nitretados e carburados. Outros possuem uma mudança brusca, como por exemplo, um revestimento de TiN depositado sobre um aço. Essas características da interface podem influenciar significativamente o desempenho de um sistema de superfície modificado. (28-29)

A seleção apropriada de técnicas de modificação da superfície, a subsequente integração da superfície modificada nos processos de manufatura, e a fabricação de componentes de máquinas são conhecidas como o campo técnico da Engenharia de Superfície. (30-31)

Desde a última década, a ciência dos nanomateriais tem experimentado um grande crescimento para suprir a demanda de novas especificações. Estas são geradas pelo potencial de aplicações tecnológicas de várias áreas como eletrônica, catálise, cerâmica, e componentes estruturais. E à medida que se reduz o material à escala nanométrica, este apresenta propriedades físicas e mecânicas peculiares e interessantes, como o aumento da resistência mecânica, difusão reforçada, maior calor específico e resistividade elétrica, se comparado ao mesmo material com granulação convencional. (2)

Os nanomateriais podem ser classificados em nanocristalinos: policristalinos com tamanho de grão na faixa de nanômetros (<100 nm); e nanopartículas: partículas ultrafinas dispersas com diâmetros inferiores a 100 nm. As nanopartículas são consideradas os blocos de construção de um material nanocristalino.

As propriedades únicas desses materiais se originam do grande número de contorno de grãos se comparado aos materiais policristalinos com granulação convencional. Em um sólido nanocristalino, uma grande fração de átomos (até 49%) são átomos de contorno. Assim a estrutura da interface desempenha um papel importante na determinação das propriedades físicas e mecânicas. (2)

Com os avanços tecnológicos, a nanotecnologia em filmes finos está em grande expansão. Atualmente buscam-se modelos que descrevam o fenômeno da nanoestruturação nos materiais. E com o aprimoramento dos equipamentos é possível tanto a criação de revestimentos nanoestruturados quanto o estudo do comportamento dos filmes finos pela nanotribologia (nanodureza, nanoriscamento, nanodesgaste).

3.2.1 Tratamento Duplex

O tratamento duplex é o nome dado à combinação de dois tratamentos diferentes que envolvem tecnologias de engenharia de superfície. (32) Se esse processo é realizado em um único equipamento dizemos que esse é um *reator híbrido*. E se o substrato e revestimento são combinações entre diferentes materiais (metais, polímeros ou cerâmicos) este conjunto recebe o nome de *material híbrido*.

No processo de aplicação de filmes finos, qualquer carga aplicada no revestimento deve ser sustentada pela combinação filme e aço. Se o aço abaixo do revestimento sofrer uma extensa deformação plástica, pode entrar em colapso e falhar prematuramente. (32) Então, revestimentos duplex foram desenvolvidos combinando o tratamento de nitretação seguido da deposição de um revestimento duro (Figura 6).

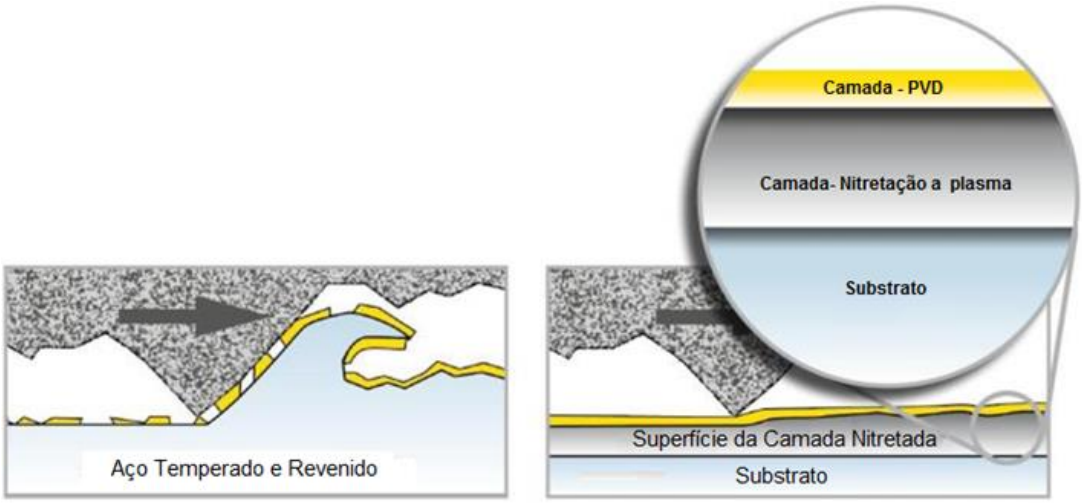


Figura 6 – Esquema de revestimento duplex – nitretação e deposição de um revestimento duro. Adaptado. (33)

A combinação cerâmica/metal confere ao material elevada dureza, melhora nas propriedades de desgaste do revestimento como a resistência à fadiga, e suporte de carregamento do substrato endurecido pelo tratamento de nitretação. (9,32) Um gradiente de dureza é formado entre a superfície do substrato e o núcleo do material, o que aumenta a adesão filme/substrato, melhorando o desempenho tribológico e mecânico. (34-38)

O revestimento duplex, feito a partir da combinação da nitretação a plasma seguido da deposição de um revestimento duro por PVD (*Physical Vapor Deposition* - Deposição Física de Vapor) é amplamente utilizado nos processos industriais que vão desde aços para construção mecânica a ferramentas de corte.

Entretanto, a efetividade desse revestimento pode ser prejudicada pela aderência insuficiente entre o filme e o substrato e/ou pela perda da dureza do substrato durante o processo de deposição do revestimento.

Essa má aderência pode ser causada pela porosidade da camada de nitretos ou por sua decomposição durante o processo de PVD devido às elevadas temperaturas, o que produz uma fase macia (α-Fe) abaixo do revestimento. (9-10)

A presença da camada de nitretos (camada branca) pode prejudicar a aderência do filme, e sua remoção antes do processo de deposição do revestimento apresenta melhorias no desempenho do revestimento duplex (34).

A aplicação de PVD a baixas temperaturas é muito difícil, pois reduz a mobilidade dos átomos adsorvidos, o que diminui a densidade do filme, levando-o a um desempenho mecânico inferior (39).

A Deposição Assistida por Feixe de Íons (IBAD – *Ion Beam Assisted Deposition*) permite a deposição do revestimento em temperaturas mais baixas, evitando assim, algumas das dificuldades envolvidas nos processos PVD em substratos nitretados. (35,38) Também é possível a formação de revestimentos mais densos em comparação com o PVD, com o controle independente de vários parâmetros do processo. (31, 40)

Em modificações de superfície, recentes estudos vêm demonstrando que o bombardeamento atômico com íons de xenônio melhora a difusão do nitrogênio durante o processo de nitretação. As mudanças microestruturais são atribuídas à limpeza superficial pela remoção de óxidos, geração de tensões, refinamento de grão, criação de defeitos, e abertura de canais de difusão, que permitem a penetração do nitrogênio sem modificar sua composição química. (4,41-42)

Este processo melhora as propriedades mecânicas da camada posteriormente nitretada se comparada a um processo sem tratamento. Também pode ser usado para modificar a superfície do substrato em nível atômico, o que leva ao aumento da rugosidade superficial, melhorando a adesão dos revestimentos duros nas regiões tratadas. (6-7) As mudanças microestruturais geradas pelo

bombardeamento iônico com Xe têm sido estudadas visando compreender seu efeito na adesão e resistência ao desgaste nos revestimentos duplex. (43-44)

3.3 Modificação de superfície: implantação via feixe de íons

O bombardeamento iônico, também conhecido como irradiação, implantação via feixe de íons ou implantação iônica, consiste no bombardeamento de um material sólido por partículas ionizadas com alta energia, o suficiente para penetrar além das camadas superficiais do substrato. (8, 45) Filmes finos são formados facilmente, desde centenas a milhares de angstroms de espessura, em função apenas da massa da espécie a ser implantada e da energia do feixe iônico (8). Esse filme superficial pode ser formado independente de critérios termodinâmicos, como o limite de solubilidade e difusividade.

Essas vantagens somadas à possibilidade de processamento a baixas temperaturas levaram a explorações e aplicações onde as alterações dimensionais e delaminação dos revestimentos convencionais são um desafio.

Durante a implantação, os íons encontram a superfície do substrato em um tempo menor que 10^{-12} s. Esta parada brusca produz uma taxa de resfriamento ultrarrápida durante o aprisionamento do íon no substrato. Esse rearranjo na superfície tem efeito na estrutura, nas propriedades, no crescimento de filmes finos pela transferência de energia dos íons incidentes, e alterações na composição devido à introdução de impurezas (dopagem).

Durante o bombardeamento iônico, um íon, ao incidir sobre um alvo sólido, pode penetrar no alvo ou ser retro-dispersado (Figura 7). Se o íon penetra na superfície, colidirá com outros átomos do alvo, perdendo energia até ficar aprisionado no sólido. A perda de energia pode ocorrer por colisões eletrônicas, onde a partícula em movimento excita ou ejeta elétrons de átomos do substrato, por colisões nucleares, onde a energia excita o núcleo ou é transferida como um movimento translacional para átomos do substrato, e por radiação eletromagnética. Também pode ocorrer a desgaiseficação, onde gases que foram aprisionados na matriz são liberados lentamente.

O impacto dos íons pode conduzir à ejeção de átomos da superfície (sputtering). À medida que o número de íons incidentes aumenta, a desordem de cada uma das regiões se acumula (4). O stress produzido pela implantação iônica dá se pela absorção de energia do íon incidente pela matriz, pela cascata de colisões, e pela deformação na matriz para ajustar o átomo implantado.

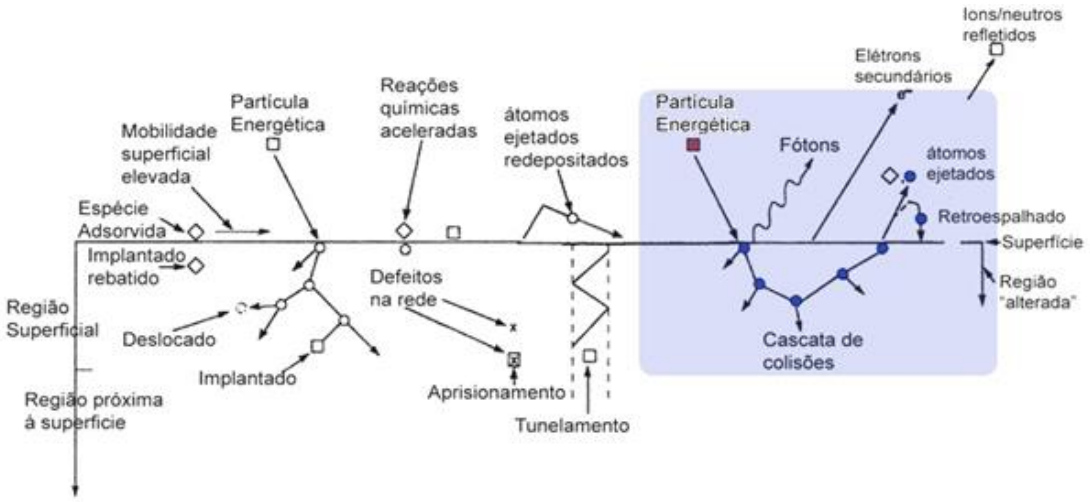


Figura 7 - Representação do efeito energético em um bombardeamento de partículas em superfícies com sputtering em destaque. (46)

O bombardeamento iônico pode liberar espécies neutras e carregadas a partir da superfície, bem como alterar as propriedades físicas, químicas, e elétricas da superfície do substrato, e as características finais do substrato dependem de várias variáveis, como características do feixe, energia de bombardeamento e composição (8).

Para a implantação via feixe de íons é comumente utilizado um canhão/fonte tipo *Kaufman*, que é composto por uma câmara de ionização, onde ocorre a formação do plasma, e por um acelerador de íons (47). A natureza do processo de implantação iônica permite que qualquer elemento seja introduzido na região superficial de qualquer substrato. E no caso dos gases nobres, esses podem ser facilmente removidos pelo aquecimento do material.

Uma fonte Kaufman pode ser usada de várias formas na fabricação de filmes finos nanoestruturados. Sendo assim, tem-se o uso do feixe de íons para:

- Nanoestruturação da superfície com a implantação de gases nobres sem interação química do material (*atomic attrition*);

- Incorporação de impurezas, como o nitrogênio (nitretação) ou carbono (carbonetação) para aumentar a dureza superficial do aço; e a dopagem em semicondutores;
- Formação de uma camada mista no substrato a partir do bombardeamento do revestimento (*ion beam mixing*);
- O uso do efeito de sputtering para deposição de revestimentos duros (IBAD e IBSD).

Droppa Jr e seus colaboradores. (43) estudaram a influência do bombardeamento com íons de Xe com baixa energia (< 1 keV) na superfície do aço 100Cr6.

Uma simulação realizada com o programa SRIM, aponta que a penetração média de átomos de xenônio neste aço é de aproximadamente entre 1 e 2 nm a partir da superfície para energias que variam entre 0,2 e 1,0 keV (Figura 8 (a)).

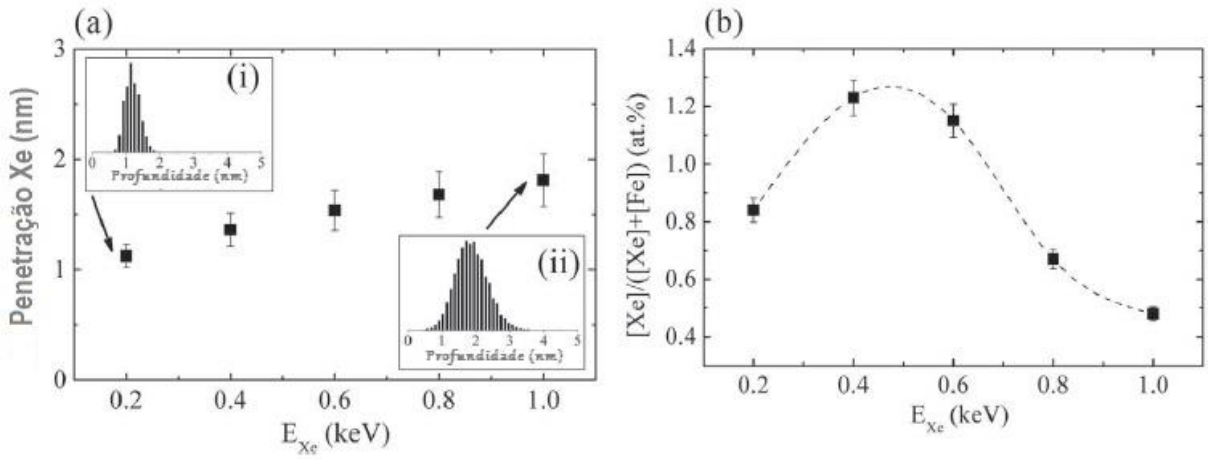


Figura 8 - (a) Distribuição de Xe^+ obtido por *SRIM code* em função da energia do projétil, (b) concentração de Xe^+ em função da energia cinética dos íons obtido por XPS. (43)

Entretanto, o efeito obtido pelo bombardeamento iônico (*atomic attrition*) vai além da média de profundidade do aprisionamento dos íons incidentes, fato reportado também no aço 4140 (6).

No aço 100Cr6, uma mudança da tensão residual de tração para compressão foi observada em aproximadamente 40 nm em uma profundidade maior que a média de aprisionamento dos átomos de Xe. E em energias acima de 0,6 keV mudanças na microestrutura foram observadas em ~ 0,1 µm (=100nm) a partir da superfície. (43)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS – X-ray Photoelectrons Spectroscopy) mostrou que concentração (at%) de Xe retido na matriz não apresenta um comportamento linear (Figura 8 (b)). Essa concentração varia sendo 0,5 at% para 1,0 keV e 1,2 at% para 0,4 keV.

A pequena concentração de átomos de Xe retido na matriz deve-se à baixa energia de bombardeamento, o que leva à baixa implantação. Por outro lado, a baixa concentração em altas energias deve-se ao efeito de sputtering.

Para a maior concentração de Xe observou-se uma redução da distância interplanar na matriz α-Fe e a maior tensão na estrutura. Esse efeito se deve ao aglomeramento do Xe em grupos formando pequenas bolhas que formam distorções na matriz α-Fe e encolhendo o parâmetro de rede.

A rugosidade superficial aumenta em função da energia do feixe, aumentando a área. Essas modificações microestruturais podem contribuir pra acelerar o processo de nitretação e melhorar a adesão do revestimento em um tratamento duplex. (41-42, 44)

3.3.1 Deposição por Pulverização Catódica via Feixe de Íons – IBSD (*Ion Beam Sputter. Deposition*)

Os processos de PVD abrangem uma ampla variedade de tecnologias em fase de vapor, e é um termo geral utilizado para descrever vários métodos utilizados para a deposição física de filmes finos. Neste processo, o material é ejetado de um alvo na forma de átomos ou moléculas e é condensado sobre um substrato. A fase de vapor pode ser constituída de íons (ou plasma), e frequentemente reage quimicamente com gases que são introduzidos no vapor, conhecida como deposição reativa, que forma um novo componente.

Os processos fundamentais para a aplicação de PVD podem ser classificados em: evaporação térmica, *sputtering* e metalização iônica (*ion plating*), e há um grande número de variações de PVD criados a partir desses processos fundamentais. Para maior compreensão, os processos de PVD são observados e classificados a partir desses em três estágios. (48):

- *Criação da fase de vapor* – há 3 métodos de colocar um material na forma de vapor: *sputtering*, vapores químicos e gases *(e.g: evaporation, electron beam evaporation, ion deposition);*
- *O tipo de transporte do material para o substrato* – o transporte das espécies de vapor da fonte para o substrato pode ocorrer sem colisões entre átomos e moléculas, e como alternativa a pressão é elevada o suficiente para ionizar as espécies (gerando um plasma), levando a muitas colisões na fase de vapor durante o transporte para o substrato *(e.g.: reactive evaporation, actived reactive evaporation*).
- *Deposição e crescimento do filme no substrato* – envolve a deposição do filme pela nucleação e o processo de crescimento. A microestrutura e composição do filme podem mudar durante a deposição pelos íons incidentes do vapor causando *sputtering* e recondensação dos átomos no filme e aumentando a mobilidade dos átomos da região superficial, tanto do substrato quanto do filme depositado;

Esses estágios são controlados pelos parâmetros do processo em termos de energia e densidade da partícula, temperatura e presença de outros gases (31). Na utilização de um canhão iônico é possível realizar os seguintes processos de deposição por PVD (8):

No processo IBSD, também conhecido por Deposição via Feixe de Íons (*IBD – Ion Beam Deposition*), um feixe de íons é direcionado para o alvo para ser pulverizado, a energia do feixe incidente é transferida para o alvo, e há ejeção dos átomos da superfície com energia suficiente para chegar ao substrato e formar o filme (Figura 9).

Já o IBAD é formado pela combinação de um processo de deposição e bombardeamento iônico. Duas versões são possíveis: com dois feixes de íons, onde um canhão está direcionado para o alvo e outro para a amostra bombardeando o filme durante seu crescimento para mudar a microestrutura e propriedades (Figura 9).

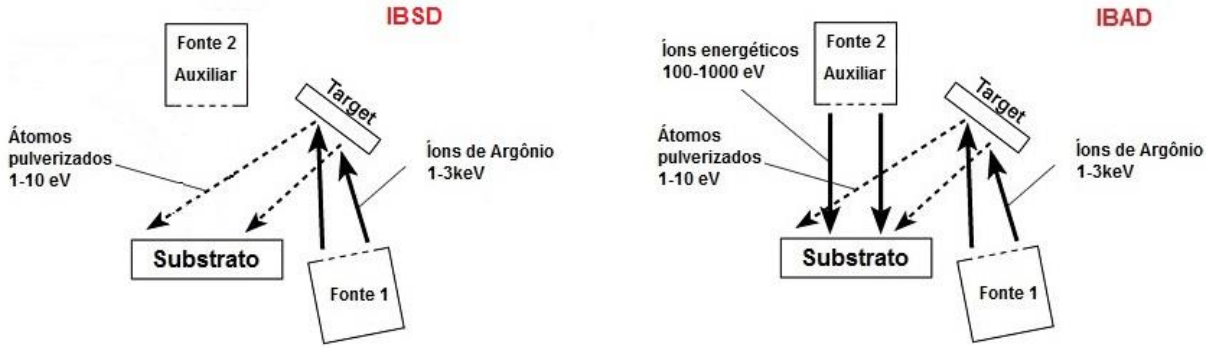


Figura 9 - Esquemas dos processos IBSD e IBAD - Adaptado. (8)

Outra versão é utilizar apenas um canhão para bombardear o filme durante a deposição, neste caso uma técnica de evaporação ou *sputtering* é usada para gerar o fluxo da espécie a ser depositada. Tanto o IBSD (ou IBD) quanto o IBAD pode ser realizado em uma atmosfera reativa.

As propriedades e a qualidade dos revestimentos depositados por feixe de íons estão atreladas aos vários parâmetros do processo, nele é possível controlar a textura, densidade e propriedades mecânicas do revestimento. Isto se dá pelo fato de que os parâmetros são mais independentes que no processo PVD. Dentre eles, os que mais influenciam as propriedades do filme depositado estão relacionados com o feixe de íons, como energia, relação de raios atômicos do íon incidente e da matriz, densidade de corrente e ângulo de incidência (40).

3.4 Nitretação

O processo de nitretação consiste em uma série de tratamentos termoquímicos que são amplamente utilizados na indústria com o objetivo de melhorar o desempenho dos aços por meio da incorporação de nitrogênio em sua superfície. Dureza superficial, resistência à corrosão, resistência à fadiga, e resistência ao desgaste são propriedades que podem ser melhoradas através da nitretação. (49-52)

A incorporação do N nos aços pode ser feita introduzindo a peça em um ambiente rico em nitrogênio e elevada temperatura podendo ser em um meio gasoso, líquido ou por plasma. De um modo geral, no processo de nitretação tem-

se: a formação do nitrogênio atômico gerado pelas diversas reações químicas; a adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça; e a difusão dos átomos adsorvidos desde a superfície para o interior do material.

A diferença entre a nitretação a gás e espécies ionizadas são os mecanismos usados na geração de nitrogênio na superfície do aço (53). Independente da técnica utilizada, a difusão dentro do volume ocorre dependendo das características do material para uma dada concentração de nitrogênio na interface, ou seja, o potencial químico (54).

A utilização do plasma no processo de nitretação obriga o controle de um grande número de parâmetros que podem ser convenientemente selecionados como: voltagem, corrente, temperatura, pressão total ou parcial dos gases. Além disso, as espécies ionizadas podem ser empregadas de duas formas (26):

- *Implantação iônica ou implantação por feixe de íons ou bombardeamento iônico:* onde é utilizado um pequeno fluxo iônico com alta energia média por íon e,
- *Deposição assistida por plasma*, o qual consiste num grande fluxo iônico com energia média por íon. Esse processo é conhecido como nitretação iônica, nitretação em descarga luminosa ou nitretação a plasma.

Considerando o diagrama de fases Fe-N (Figura 10), a estrutura comum de um aço nitretado é composta por núcleo seguido de uma zona de difusão que pode conter uma camada de compostos, também conhecida por camada branca.

Na zona de difusão tem-se a microestrutura original do aço (ferrita) e N em solução sólida em posições intersticiais ou em sítios na rede cristalina, e a precipitação fina e homogênea de nitretos ε-$Fe_{2-3}N$ e γ'-Fe_4N (36), responsáveis pelo aumento da dureza e resistência ao desgaste no aço nitretado, pois formam uma distorção na rede cristalina, bloqueando assim o movimento das discordâncias.

A presença ou não, e o tipo de nitretos que formam a camada de compósitos, também está relacionada com a composição química do aço, com o tipo e concentração dos elementos de liga, e com o tempo e temperatura a que o material foi exposto no meio nitretante.

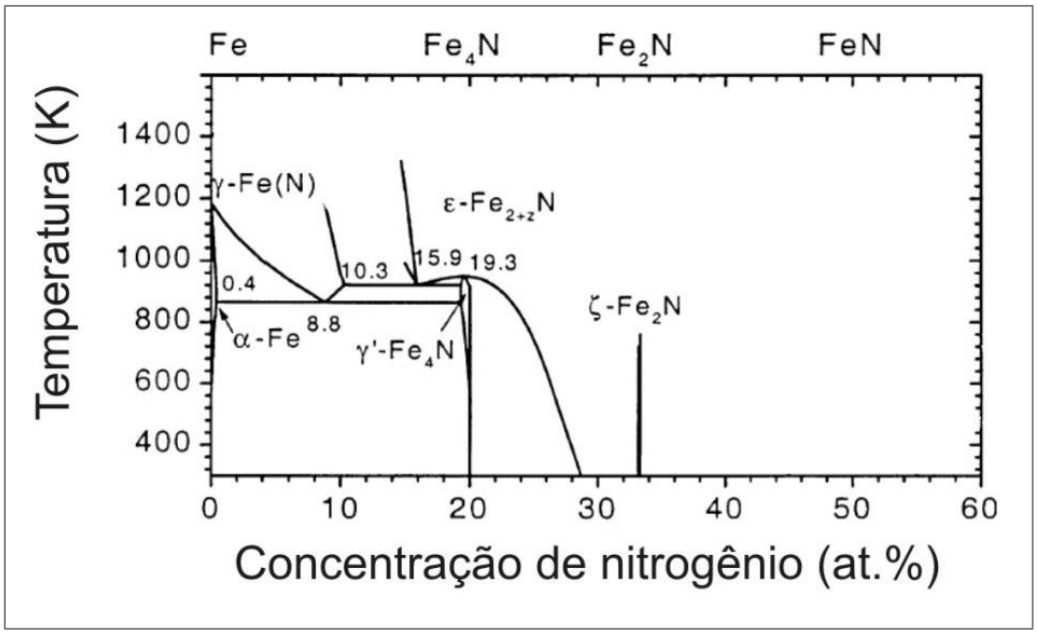


Figura 10 - Diagrama de fases Fe-N. (54)

3.4.1 Nitretação a gás

Pioneira e a mais utilizada atualmente, a nitretação a gás utiliza o gás amônia, que se dissocia na superfície dos aços de acordo com a seguinte equação (4):

$$NH_3 \rightleftharpoons N + \frac{3}{2}H_2 \tag{4}$$

E o átomo de nitrogênio resultante é absorvido na superfície do aço. As temperaturas relativamente elevadas (500 a 565°C), as quais são aplicadas no processo de nitretação gasosa, podem causar a deterioração do substrato em muitas famílias de aços, como por exemplo, naqueles processados termomecanicamente.

O tempo de tratamento pode ser muito elevado (de 10 a 130 horas), e os resíduos e efluentes são nocivos ao meio ambiente. Sendo assim, o uso crescente da nitretação no setor industrial está associado à aplicação de temperaturas mais baixas e tempos reduzidos de difusão. (16)

3.4.2 Nitretação via feixe de íons e plasma pulsado

A nitretação por plasma pulsado é um processo termoquímico que combina implantação iônica com difusão térmica, e reação química, o que resulta na formação de nitretos na rede cristalina e incorporação de nitrogênio intersticial. Neste processo, o gás nitrogênio é ionizado (massa de moléculas ou átomos) por campos elétricos em baixas pressões parciais com o objetivo de formar espécies altamente reativas de nitrogênio. (55)

A difusão dentro do material pode ser acrescida de uma aceleração do nitrogênio no estado ionizado, e a penetração de N na superfície do aço ocorre pela colisão dos íons com determinada energia cinética quebrando moléculas ionizadas, podendo inclusive implantá-las a determinada profundidade. (16)

O que permite a aceleração do processo ou a alta eficiência da difusão a temperaturas mais baixas (300 a 450°C) que a nitretação gasosa (500 a 565°C), resultando em uma camada de compostos quimicamente mais uniforme (56), e uma menor distorção da peça em relação à nitretação a gás. Vários sistemas podem ser desenvolvidos para gerar e tratar o plasma, entre eles: a nitretação por plasma pulsado e por feixe de íons.

Enquanto que na nitretação a gás a camada branca é composta por uma mistura dos nitretos, na nitretação a plasma é possível ter o controle das fases que a compõem. Por meio da composição química do gás ionizado no plasma nitretante tem-se a formação de uma zona de difusão contendo ou não uma camada monofásica de nitretos como a ilustrada na figura 11. Também é possível obter a combinação das duas camadas de nitretos, sendo assim, a camada mais externa será composta por ε-$Fe_{2-3}N$, seguida pela camada γ'-Fe_4N e a zona de difusão, onde o N está em solução sólida e poderá ou não conter os nitretos. (6)

Os nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$ que possuem alta dureza, baixo coeficiente de fricção, e boa resistência à corrosão, melhorando as propriedades mecânicas, químicas e tribológicas (3, 11, 14, 55, 57)

A fase γ'-Fe_4N possui um arranjo estrutural cúbico de face centrada, onde o N ocupa o centro do cubo, já na fase ε-$Fe_{2-3}N$ tem se uma estrutura cristalina hexagonal compacta. (16, 26, 58)

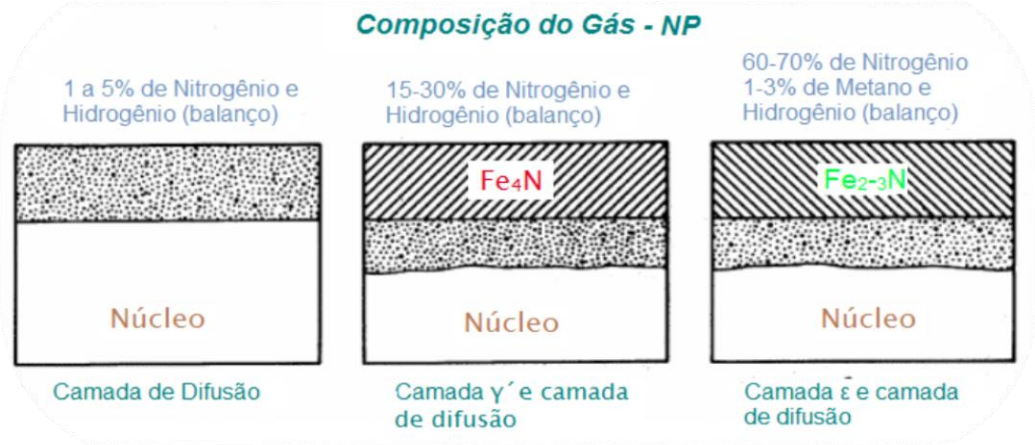


Figura 11 - Composição do gás na nitretação a plasma. (53)

O N quando incorporado na superfície do material seja por nitretação a plasma ou por feixe de íons, a difusão segue as Leis de Fick, podendo ser consideradas similares se a temperatura dos processos for igual. Entretanto há diferenças tanto nos processos quanto na modificação superficial criada por eles, de forma que essas modificações podem ser comparadas diretamente. (7, 59)

Um canhão de bombardeamento iônico pode acelerar íons de altas energias (0,2-500 keV) muito bem determinadas, enquanto que na implantação por plasma pulsado, os íons sofrem espalhamento inelástico em está relacionada com a pressão de trabalho, fazendo com que esses íons cheguem ao material com energia da ordem de 50-100 eV. (59)

No bombardeamento via feixe de íons o processo é realizado próximo à temperatura ambiente possibilitado pelo–alto vácuo (10^{-5} torr ou melhor). Também permite um controle maior dos parâmetros do processo, e pode ser aplicada a pequenas regiões expostas ao feixe; e para áreas maiores a amostra pode ser rotacionada, ou o feixe deslocado sobre a amostra. (16) Essas especificações são atendidas pelas fontes de íons Kaufman. (47)

A profundidade de penetração de N por feixe de íons é bem menor (~0,25 µm) se comparada com o processo a plasma ou gás (100 µm), entretanto a camada é mais uniforme e apresenta maior dureza. (16) Por essas características a modificação de superfícies via feixe de íons pode ser usado em aplicações especiais

onde apenas uma pequena região é modificada sem problemas com a adesão de revestimentos duros.

3.5 Revestimentos duros - TiN

A proteção dos materiais por meio da aplicação de revestimento duro é uma técnica importante e versátil que aprimora o desempenho do componente. A aplicação mais bem sucedida é de revestimentos cerâmicos em ferramentas de corte, que protegem contra a interação atômica e o desgaste abrasivo a altas temperaturas, aumentando sua vida útil em 10 vezes ou mais.

Atualmente, tem-se por material cerâmico a todo material inorgânico e não metálico que durante processamento e/ou uso estão sujeitos a tratamento térmico a altas temperaturas. Grande parte dessa classe é formada pela união de elementos metálicos e não metálicos.

A escolha do material depende da necessidade de utilização da peça. A seleção não é fácil, pois os requisitos desejáveis vêm da complexa junção entre substrato e revestimento. A figura 12 ilustra alguns critérios utilizados e as três zonas distintas que precisam ser consideradas na seleção do material para o revestimento. (29)

1) *A superfície do revestimento*: e suas possibilidades de interação com a superfície da peça ou com o ambiente.
2) *O revestimento*: sua composição e microestrutura, que determinarão suas propriedades, como, dureza, tensão residual, tenacidade à fratura, estabilidade e/ou condutividade térmica.
3) *A interface entre o substrato e o revestimento*: onde há aderência, interação (reação) do substrato com o revestimento, e tensão causada pela má adaptação ocorrida pela expansão térmica.

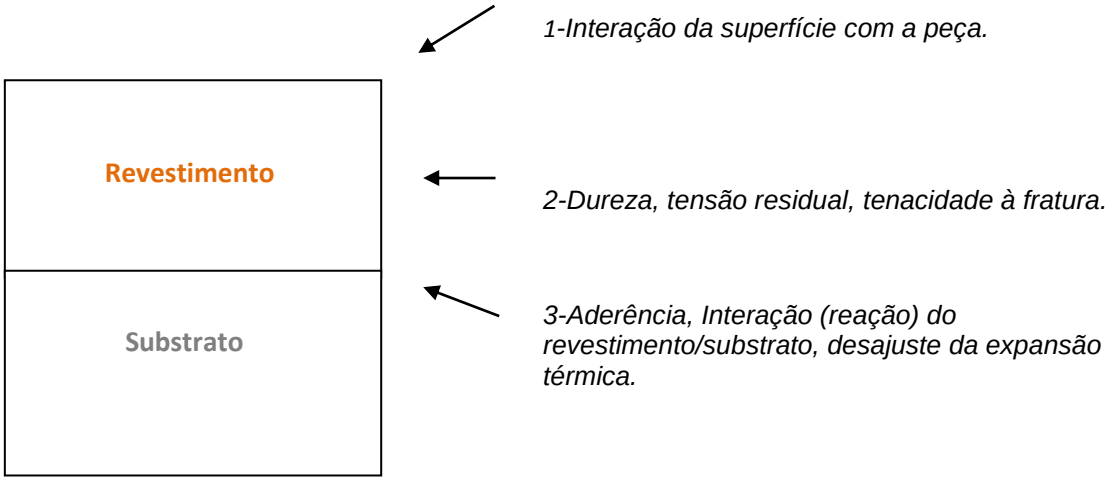


Figura 12 - Alguns critérios para a seleção dos revestimentos. (29)

Os problemas que envolvem a escolha do material surgem das propriedades desejadas no revestimento. Por exemplo, boa aderência na interface entre o revestimento e o substrato sem a interação da superfície, ou elevada dureza e tenacidade. Essas características não podem ser obtidas simultaneamente, pois o aumento da dureza e resistência causa o decréscimo da tenacidade e aderência. (29).

Os materiais cerâmicos que são utilizados para revestimentos protetores também são conhecidos como materiais duros (*hard materials*). Esse grupo apresenta uma variedade de composições atribuída a diferentes ligações químicas e estruturas. (28)

Os materiais duros para revestimentos apresentam dureza entre 20 a 40 Gpa (60), e podem ser divididos em três grupos de acordo com a predominância de sua ligação química: materiais duros metálicos (boretos, carbetos e nitretos de metais de transição), materiais duros covalentes (boretos, carbetos e nitretos de Al, Si e B) e materiais duros iônicos (cerâmicos) (óxidos de Al, Zr, Ti, e Be). (29) As propriedades físicas estão atreladas ao tipo de ligação química, como podemos observar na figura 13:

Os materiais com a predominância da ligação metálica apresentam baixa fragilidade, maior ponto de fusão, melhor aderência ao substrato, mas possuem uma tendência maior de interação. Os materiais de caráter covalente possuem menor expansão térmica e estabilidade. Já os materiais onde a predominância é o caráter

iônico exibem maior estabilidade, menor tendência a interação, entretanto possuem baixo ponto de fusão, maior fragilidade e expansão térmica.

Cada grupo apresenta vantagens e desvantagens em relação à aplicação do revestimento. Uma questão importante para o futuro dos materiais duros é, que propriedades podem ser atingidas, e com que custo de produção. Este é o lugar onde a necessidade de projeto microestrutural entra em campo.

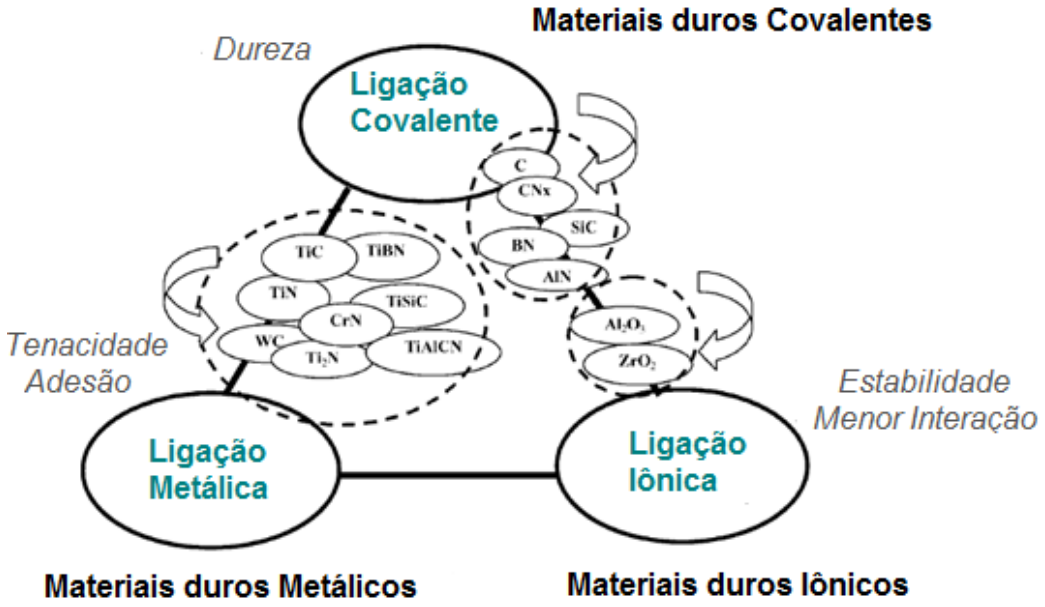


Figura 13 - Classificação dos materiais duros para revestimentos no triângulo das ligações e as mudanças nas propriedades relacionadas com as ligações químicas. (60)

O desenvolvimento de revestimentos em escala nanométrica apresenta possibilidades de sinterização de materiais com características físico-químicas únicas. É possível realizar uma vasta variedade de combinações na criação de materiais e aplicações graças às propriedades físico-químicas excepcionais, propriedades mecânica, magnéticas, eletrônicas e ópticas atribuídas ao efeito do tamanho de grão, e obter um revestimento com propriedades aprimoradas se comparada com um mesmo revestimento de tamanho de grão convencional. (31) (60) Para isso, leva-se em consideração vários fatores como, o volume na interface, o tamanho do grão, espessura da camada, energia na superfície e na interface, textura, tensão residual, etc, que influenciam na microestrutura do grão que será formado no processo de deposição. (60)

O nitreto de titânio (TiN) é o material para revestimento mais estudado desde os anos 70 e foi o primeiro revestimento comercial para ferramentas depositado pelo processo CVD (*Chemical Vapor Deposition* - Deposição Química a Vapor) e atualmente é um dos mais utilizados no processo PVD. (27, 31) Sua principal atuação é no recobrimento de ferramentas em aço com alta velocidade para corte de metal, mas possui outras aplicações tecnológicas, como vedações, proteção contra erosão e rolamentos. Sua coloração dourada faz com que seja utilizado também como revestimento decorativo. (1)

Por estar no centro do triângulo das ligações (Figura 13), possui excelentes propriedades como: dureza, resistência ao desgaste, alto coeficiente de expansão térmica, baixa tendência de interação com outros materiais (peça em trabalho). Além de condições favoráveis de fabricação, o que torna comum o seu uso. (28)

Comumente os revestimentos de TiN apresentam a fase δ-TiN que possui uma estrutura cristalina do tipo *Cristal de Rocha* – NaCl, baseada na estrutura CFC (Figura 2a), onde todos os sítios octaédricos são ocupados pelos cátions. Mas podem apresentar outras fases como ε-Ti_2N. (31, 61)

O filme de TiN quando depositado por CVD ou PVD exibe vários graus de orientação preferencial cristalográfica ou texturas.

No processo PVD, durante a deposição do filme, os átomos de Ti são primeiramente empilhados e compactados em função das condições da superfície, o N preencherá os interstícios octaédricos, e a quantidade de interstícios preenchidos em cada célula cristalina dependerá da energia com que eles possuem para atravessar a barreira potencial gerada pelos ânions de Ti chegam à superfície. (61) Para os processos de deposição por feixe de íons, os parâmetros mais importantes são fluxo de íons, energia do feixe e ângulo de incidência. (1)

O desenvolvimento de orientação preferencial no revestimento de TiN está relacionado a vários fatores, como mobilidade dos átomos, estequiometria e energia superficial que são influenciados pelos parâmetros do processo de deposição, como temperatura, energia do feixe, densidade de corrente e ângulo de incidência. (1, 61-62) Dentre as propriedades influenciadas podemos destacar a tensão residual, dureza e resistência ao desgaste. (62-63)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção apresentaremos o material, equipamentos, e procedimentos realizados neste estudo.

4.1 Modificação dos substratos e deposição

Os processos de bombardeamento de íons e deposição do filme de TiN foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies da UNICAMP em colaboração com o Prof. Dr. Fernando Alvarez do IFGW. Foi utilizado um sistema de deposição iônica e um forno de nitretação a plasma pulsado descrito brevemente a seguir:

.

4.1.1 Implantação via feixe de íons e IBSD

Canhão/Fonte Kaufman – implantação iônica (Xe e N) e deposição de revestimentos

As fontes de íons do tipo Kaufman (Figura 14), geram espécies excitadas e aceleradas formando um feixe com determinada energia. A fonte possui duas partes principais, uma câmara de geração de íons e uma ótica de aceleração por campo elétrico. A entrada de gás fica na fonte de geração de íons e possui uma pressão consideravelmente maior que a média da câmara de vácuo.

O feixe gerado pelo canhão de íons vem de um fluxo de gás ionizado e acelerado por um campo elétrico resultante da diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O plasma é gerado pelas colisões entre as moléculas gasosas e os elétrons acelerados durante o caminho percorrido, desde o filamento

de tungstênio (cátodo) onde são emitidos, até as paredes do compartimento (ânodo). (54, 64)

Em um sistema utilizado para o bombardeamento iônico, o feixe é extraído de uma fonte de íons e as partículas ionizadas são aceleradas e direcionadas para o alvo. As densidades de correntes são da ordem de 1 mA/cm^2; e a secção transversal do feixe é da ordem de 1 cm$^{2.}$. (54, 64)

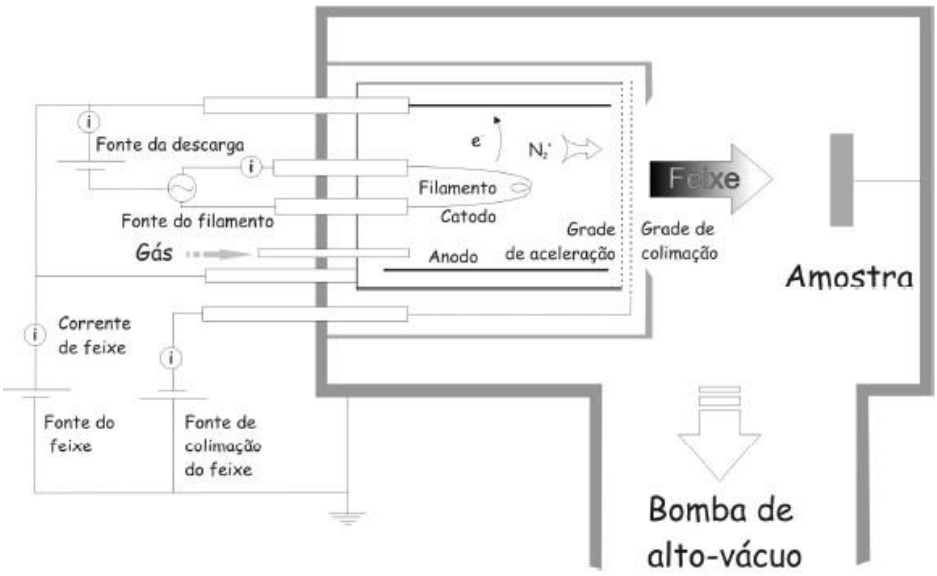


Figura 14 - Esquema da fonte de íons Kaufman em uma câmara modelo. **(54)**

4.1.2 Sistema de implantação/ deposição e análise

A figura 15 apresenta um esquema da câmara de implantação/deposição e análise. Esta é constituída de três partes principais: uma câmara para deposição, uma câmara de transferência e admissão de amostras e uma câmara para análise via XPS.

A câmara de transferência permite o transporte da amostra para dentro do sistema e também da câmara de deposição para a câmara de análise sem exposição para a atmosfera, tornando a técnica *in situ*. A câmara de análise contém

um espectrômetro de elétrons, um canhão de raios X de filamento duplo, alvos de Al e Mg, para XPS e uma lâmpada UV para UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*- Espectroscopia Foto Eletrônica Ultravioleta)

A câmara de implantação/deposição possui duas fontes de aceleração iônica do tipo Kaufman com 3 cm de diâmetro (47), que permite o controle da energia e da corrente de íons. Um dos canhões é utilizado para deposição de filmes por pulverização catódica (*sputtering*). O outro é direcionado na direção da amostra (*assisting*) e é utilizado para o processo de bombardeio iônico. Quando os dois canhões estão ligados simultaneamente tem-se o processo IBAD. O suporte para amostras é posicionado de forma perpendicular ao feixe incidente e possui um sistema de aquecimento controlado.

A câmara de implante/deposição utiliza alto vácuo (10^{-7} mbar), a energia dos íons é variável entre 50 e 1200 eV e a densidade de corrente é ajustável na faixa de 20 a 60 mA. (64-65)

Na câmara de implantação/deposição ocorrem os processos de nitretação ou qualquer outro de deposição assistida por íons.

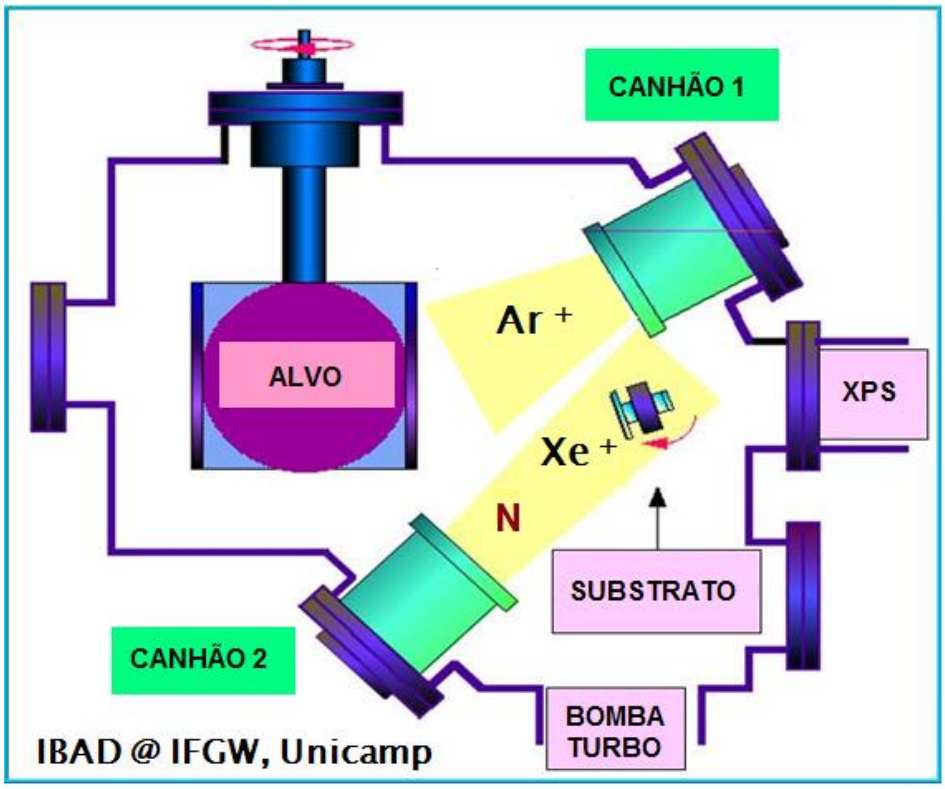


Figura 15 - Esquema da câmara de implantação iônica e deposição – IBAD. (66)

4.1.3 Nitretação por plasma pulsado

Um equipamento de nitretação iônica é constituído basicamente de um sistema de vácuo (uma fonte de potência e um reator) conectada à câmara (Figura 16).

A diferença de potencial entre o cátodo (peças) e o ânodo (carcaça do forno) é aplicada em uma atmosfera nitretante, uma mistura gasosa composta basicamente de N_2 e H_2. Com condições de temperatura e pressão específicas, tem se a geração de uma descarga brilhante, *glow discharge*, que determina a ocorrência do plasma. Há uma dissociação das moléculas gasosas, e os íons são acelerados para a superfície do alvo. A energia vinda da colisão entre os íons e a superfície limpa a superfície, aquece a peça e intensifica o processo de difusão.

Em um sistema de plasma pulsado a corrente contínua é decomposta entre curtos intervalos de liga e desliga. A fonte de potência pulsada é usada para excitar o plasma, com controle da amplitude, largura do pulso e frequência. Dessa forma é possível tratar peças de geometria complexa e evitar a formação de arcos elétricos (altas descargas de corrente carregada em plasma, não controladas sobre a superfície da peça) e altas densidades de corrente na superfície. (26)

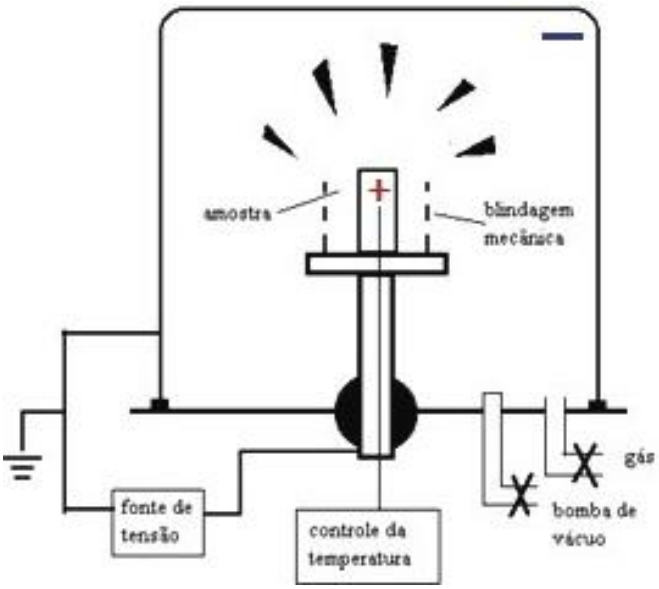


Figura 16 - Esquema básico para tratamento de nitretação iônica (+: cátodo, –: ânodo). (26)

4.1.4 Modificação superficial do substrato

4.1.4.1 Aço 100Cr6

Para esse estudo foram desenvolvidas 3 séries de amostras que serão descritas a seguir (Tabela 2-4):

A modificação superficial das séries 1 a 3 foi realizada no aço com a microestrutura recebida pelo fabricante (recozimento de esferoidização). Essa escolha tem por objetivo evitar as transformações de fases durante o tratamento de nitretação (380/520°C) o que poderia influenciar a difusão do N durante o processo.

Na preparação do substrato para o revestimento de filmes de TiN, todas as amostras foram obtidas da mesma peça de aço 100Cr6 usinadas em forma circular de 20 mm de diâmetro com 2 mm de espessura. A face do substrato tratada e revestida foi espelhada por lixamento e polimento mecânico no modo convencional usando lixas de SiC com granulometria de 220 a 4000, seguido de polimento com pasta de diamante de 6.0, 3.0 e 1.0 µm e no final com uma suspensão de sílica coloidal de 0.25 µm.

4.1.4.2 Bombardeamento iônico com Xe

Nas séries 1 a 3 os substratos receberam tratamentos individuais ou combinados usando de implantação iônica e nitretação.

Para o bombardeamento iônico *("atomic attrition")* foi introduzido um fluxo de gás de Xe em uma das fontes Kaufman. Os íons formados foram acelerados com energia nominal de 400 (ou 1000 eV) e feixe com densidade de corrente de 2,8 mA/cm^2 que incidiu perpendicularmente a superfície do substrato por 30 minutos. Durante o bombardeamento a temperatura do substrato foi mantida abaixo de 260°C e a pressão de trabalho foi de 1.5×10^{-1} Pa para todas as amostras bombardeadas.

4.1.4.3 Nitretação via feixe de íons e plasma pulsado

A nitretação foi realizada em dois processos diferentes, sendo nitretação por feixe de íons para as séries 1 e 2, e nitretação por plasma pulsado para a série 3.

Na nitretação por feixe de íons utilizou se um feixe de N^+ com energia nominal de 0.2 keV com densidade de corrente de 2,7 mA/cm^2 que impactou o substrato durante 30 minutos. A temperatura do processo manteve-se a 380°C e com pressão de trabalho de 1,5 x 10^{-2} Pa.

Um forno PLASMATEC 450 (modelo Plasma-LIITS) foi utilizado para a nitretação das amostras da série 3 via plasma pulsado. O tempo de nitretação foi de 8 horas e a temperatura foi mantida a 520°C. A composição química do gás foi variada para o controle de formação da camada de compostos sendo assim:

- Apenas zona de difusão: [H_2]/[N_2+H_2] com [0025]/[0,025+0,157] que corresponde a 14% e
- Com formação de camada branca: [H_2]/[N_2+H_2] com [0,28]/[0,28+0,06] que corresponde a 82%.

4.1.5 Deposição do revestimento de TiN por IBSD

Os filmes de TiN foram depositados por *sputtering* de alvo de Ti usando um feixe de Ar^+ de 1,45 keV (11,2 mA/cm^2) em uma atmosfera reativa de N_2. A pressão de deposição foi de 5,5 x 10^{-2} Pa.

Na série 2 a temperatura do substrato foi fixada em 400°C e o tempo de deposição das amostras foram de 120 minutos. E na série 3, a temperatura do substrato foi de 500°C, e o tempo de deposição de 240 minutos.

Os processos realizados seguiram a ordem: limpeza por pulverização catódica usando um feixe de 600 eV Ar+ por 5 min, bombardeamento com Xe^+ e/ou nitretação e finalmente deposição do revestimento de TiN formando as séries 2 e 3.

4.1.6 Amostras produzidas do aço 100Cr6

As três séries de amostras produzidas são apresentadas nas tabelas 2 a 4:

Tabela 2: Classificação da série 1. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos.

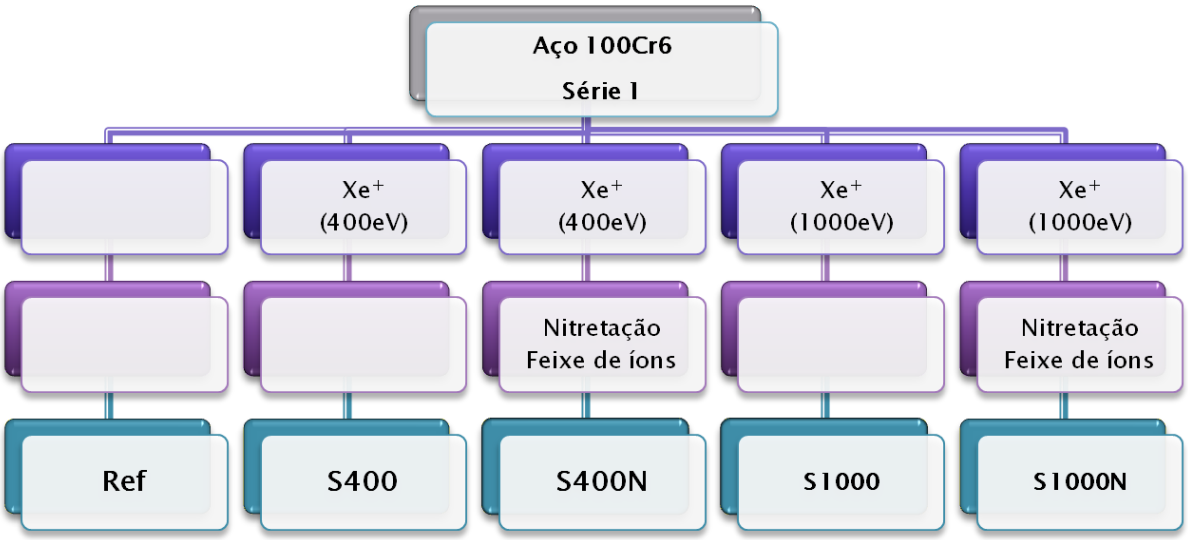


Tabela 3: Classificação da série 2. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos.

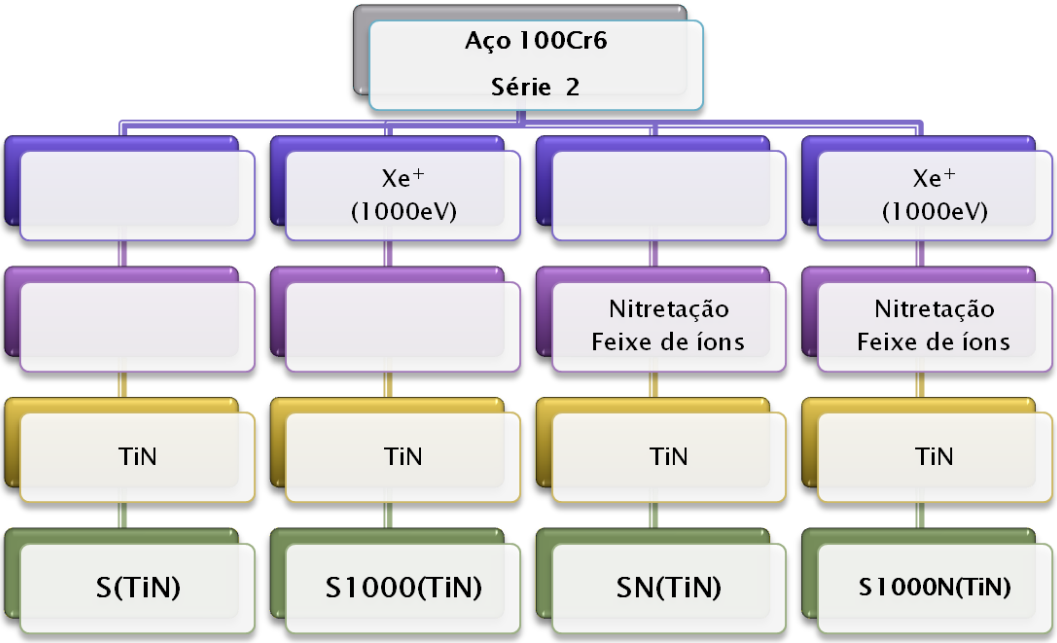
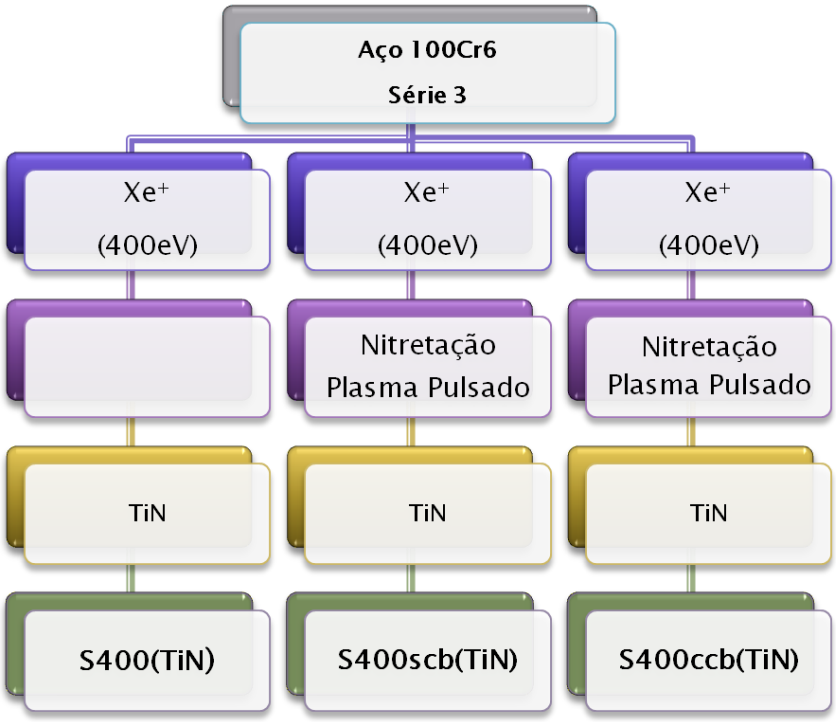


Tabela 4: Classificação da série 3. Amostras produzidas e seus respectivos tratamentos



Onde:

- *Série 1: energia do bombardeamento com Xe^+ utilizada 400 ou 1000 eV; nitretação via feixe de íons, sem a deposição de revestimento;*
- *Série 2: energia do bombardeamento com Xe^+ utilizada - 1000 eV; nitretação via feixe de íons e revestimento de TiN e,*
- *Série 3: o bombardeamento com energia de 400 eV; nitretação a plasma pulsado e revestimento de TiN.*

4.2 Análise microestrutural

4.2.1 Difração

Difração é uma característica de todas as ondas e pode ser definida como a modificação do comportamento da luz ou outras ondas eletromagnéticas quando elas interagem com um objeto, e descrita a partir de três princípios (67):

- Espalhamento: processo onde a radiação incidente é absorvida e então reemitida em diferentes direções.
- Interferência: é a superposição de duas ou mais ondas espalhadas, produzindo uma onda resultante que é a soma da sobreposição das ondas participantes.
- Difração: é a interferência construtiva de uma ou mais ondas espalhadas. Não há uma diferença física entre interferência construtiva e difração.

O fenômeno da difração é regido pela Lei de Bragg que é ilustrada geometricamente na figura 17. (15).

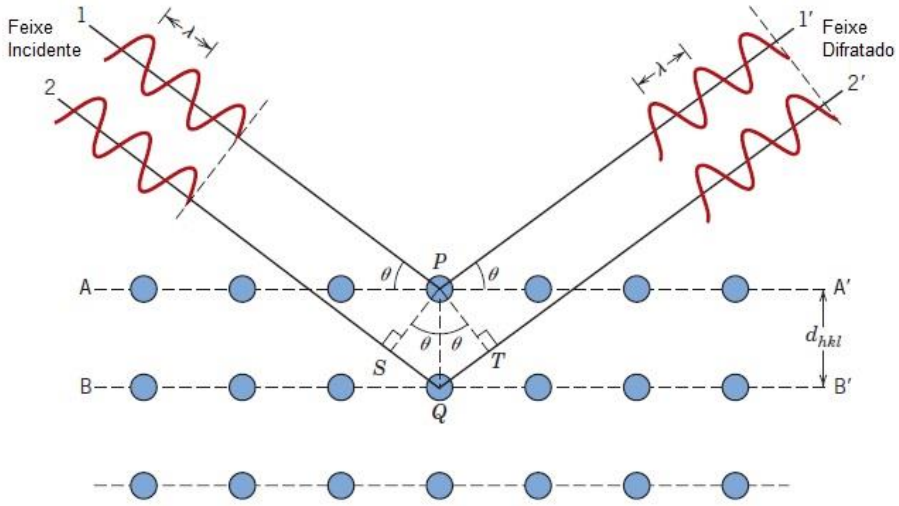


Figura 17 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A´e B-B´). (15)

A-A´ e B-B´ dois planos de átomos paralelos de mesmo índice de Miller h, k, l e separados por um espaçamento interplanar d_{hkl}.

Da figura 16 considera-se que um feixe de raios X paralelo e monocromático (λ) ao incidir sobre estes planos com um ângulo θ fará um espalhamento.

Dois raios desse feixe (1 e 2) são espalhados pelos átomos P e Q. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias $\overline{SQ}$ + $\overline{QT}$ (1-P-1´e 2-P-2´) for igual a um número inteiro, n, de comprimentos de onda, tem se uma interferência construtiva dos raios espalhados 1´e 2´que irá ocorrer segundo um ângulo θ em relação aos planos. Assim (equação 5):

$$n\,\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \text{ e}$$

Pode ser expresso em:

$$n\,\lambda = \mathrm{d_{hkl}} \sin\theta + \mathrm{d_{hkl}} \sin\theta,$$

E, portanto:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\,\theta \tag{5}$$

Onde

n = número inteiro, ordem da reflexão

λ = comprimento de onda do feixe de raio X incidente

d = distância interplanar

θ = ângulo de incidência do feixe em relação ao plano cristalino

h, k, l = índices de Miller

Dessa forma tem-se a relação do comprimento de onda e do espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Se satisfeita a Lei de Bragg tem-se uma interferência construtiva e as amplitudes das ondas são somadas. O padrão de difração pode ser observado pelos pontos mais claros em um padrão de Laue[2], ou através de um detector.

O espaçamento entre os planos interatômicos é uma função dos índices de Miller (h, k, e l) e dos parâmetros de rede. No caso da ferrita ou do TiN que possuem uma estrutura cúbica a relação entre o espaçamento interplanar e o parâmetro de rede é dada pela equação 6:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{6}$$

Onde:

d = distância

[2] *Laue em seu experimento posicionou um cristal entre fonte de raios X e uma chapa fotográfica. O feixe incidente ao passar pelo cristal formou um padrão de difração na chapa fotográfica, comprovando a natureza ondulatória dos raios X.*

a = parâmetro de rede (comprimento da aresta da célula unitária)

h, k, l = índices de Miller

4.2.1.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX)é baseada na intensidade da radiação difratada por um material (cristalino) em função da sua posição angular em relação ao feixe incidente. Os picos de interferência construtiva com alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por alguma família de planos cristalinos. Esse padrão de intensidade difratada em função do ângulo de espalhamento é conhecido por difratograma. Importantes aplicações da difração de raios X incluem as identificações de fase qualitativas e quantitativas e a determinação de tensões residuais, da orientação preferencial e dos tamanhos dos cristais. (15)

Um difratômetro de raios X com a geometria Bragg-Brentano com um goniômetro horizontal θ-2θ é ilustrado na figura 18. (15)

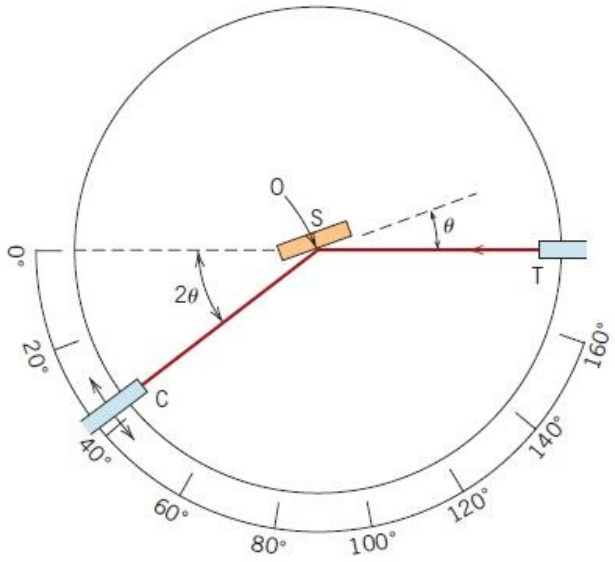


Figura 18 – Difratograma esquemático de raios X: T = fonte de raios x; S = amostra; C = detector; O = o eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram. (15)

Todos os componentes estão sobre um mesmo plano. O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T, e as intensidades dos feixes difratados são detectadas por meio de um contador (C), que está montado sobre uma plataforma móvel que pode girar ao redor do eixo O. Sua posição está marcada sobre uma escala angular graduada. Em um goniômetro convencional do tipo θ-2θ, a amostra e a plataforma estão acopladas mecanicamente de modo que uma rotação da amostra em um ângulo θ implica na rotação do contador equivalente a 2θ. Durante o movimento do contador com velocidade angular constante e igual ao dobro da velocidade de rotação da amostra, a intensidade do feixe difratado é medida experimentalmente em função do valor de 2θ, o ângulo de difração. Entretanto em uma medição convencional do tipo θ-2θ, a informação estrutural é obtida apenas com respeito à direção normal à superfície da amostra. Isso não é suficiente, por exemplo, para obter a textura cristalográfica ou a função de distribuição das orientações (ODF) dos grãos no material. Para a análise de textura é necessário acessar as frequências de ocorrência das famílias de planos difratantes, através. do monitoramento da área dos picos de difração, em diferentes direções da amostra.

A figura 19 ilustra um difratômetro não convencional de quatro círculos, utilizado neste trabalho, contendo um goniômetro euleriano, que permite realizar tanto a rotação quanto a inclinação da amostra. Neste tipo de difratômetro, o círculo θ é desacoplado do círculo 2θ e ambas as posições angulares podem ser variadas independentemente. Em vez de θ, esse grau de rotação é chamado de ω, e os quatro círculos deste tipo de difratômetro são atribuídos aos seus quatro ângulos variáveis ω, 2θ, ϕ e ψ. Para ψ = ± 90 ° os eixos de rotação dos três círculos ω, 2θ e φ coincidem. (68) Este goniômetro euleriano permite realizar a medição de difractogramas em diferentes direções do material ao rotacionar e inclinar a amostra em torno dos ângulos ω, ϕ e ψ. O acesso à informação estrutural em diferentes direções da amostra são necessárias para as análises de textura cristalográfica e tensão residual.

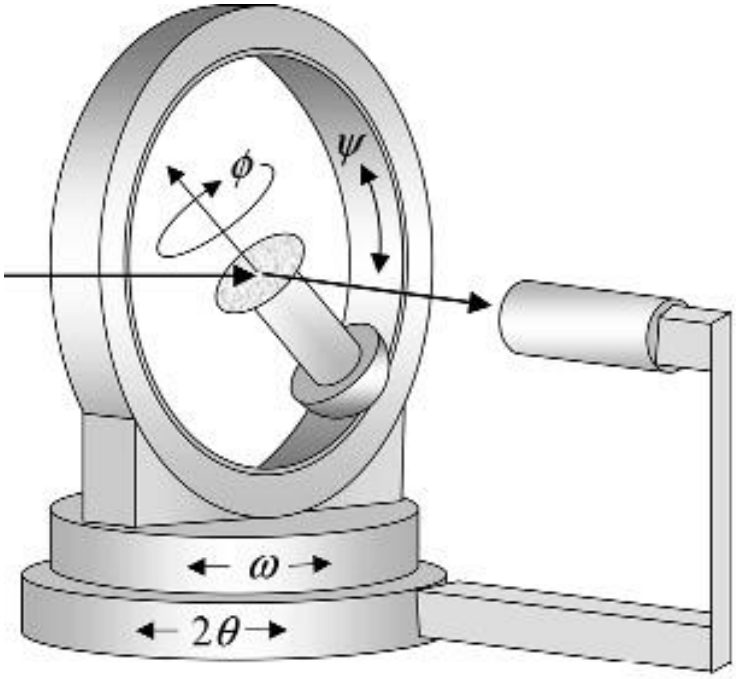


Figura 19 - Esquema difratômetro 4 círculos com a variável azimutal ϕ e o ângulo de inclinação ψ. (68)

4.2.1.2 Análise das fases

As medidas de difração de raios X da série 2 foram realizadas na estação experimental XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS).

Para as análises de fases e tensão residual utilizou-se energia da radiação de 10,5 keV (λ = 1,1823 Å) evitando assim, a excitação dos átomos de Fe e obtendo a magnitude da distância interatômica. O feixe incidente foi de 4,0 mm de largura e 1,0 mm de altura.

As séries 1 e 3 foram caracterizadas no Departamento de Engenharia de Materiais – SMM da EESC-USP.

O equipamento utilizado foi um Difratômetro MRD-XL (PANalytical, Holanda) equipado com um tubo de Cobalto que produz um raio X com energia de 6,9 keV(λ = 1,7889 Å). O feixe incidente teve uma seção de 2,0 x 2,0 mm.

Todos os difratogramas foram obtidos sob um ângulo de incidência rasante (ω) de 1°. A base de dados cristalográficos PCPFWIN 2.1 foi usado para a identificação das fases.

4.2.1.3 Análise da tensão residual por DRX - Método sen$^2\Psi$

A análise de tensão residual por DRX pela técnica de sen$^2\Psi$ ou múltipla exposição, tem por base a variação das distâncias interplanares d(hkl) geradas pela deformação elástica contida no material para um conjunto particular de planos cristalográficos {hkl}. Dessa forma, tem-se o registro de um conjunto de distâncias interplanares para uma família {h k l} como função da inclinação Ψ da amostra com respeito à direção de medição ou vetor de difração Q. A direção do vetor Q é definida pela bissetriz do ângulo entre os vetores correspondentes aos feixes incidente (k0) e difratante (k). Vetorialmente, Q = k – k0, conforme ilustra a figura XX. Na inclinação Ψ = 0° da amostra, a direção de medição Q corresponde à normal à superfície da amostra.

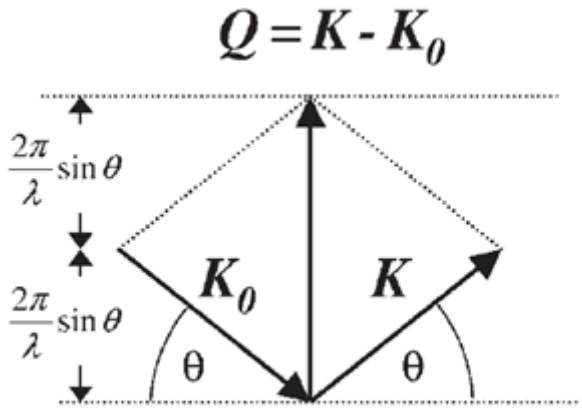


Figura 20 - Geometria da construção do vetor de difração ou direção de medição Q.(68)

Essa técnica pode ser usada para materiais que apresentam uma distribuição de orientação dos grãos aleatória ou quase aleatória, que justifique um quase isotrópico ou isotrópico das propriedades elásticas (módulo de Young e coeficiente de Poisson) do material.

As alterações no parâmetro de rede representam a deformação elástica induzida por um esforço mecânico interno ou externo. A presença de tensão trativa leva à expansão da distância interplanar de uma família de planos {h k l}, enquanto que as tensões compressivas a reduzem as distâncias interplanares na direção de

atuação da força. Sendo assim, a deformação ε medida no reticulado cristalino será dada por (equação 7) (69):

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{7}$$

Onde

d_0 = é a distância interplanar do material livre de tensões.

d = é a distância interplanar após a deformação elástica.

Derivando-se a lei de Bragg (equação 5), podemos obter :

$$\Delta\theta = -\varepsilon \tan\theta \tag{8}$$

Assim, a análise da variação das distâncias interplanares permite a determinação dos valores de deformação. Devido às características de tensão e deformação pode ser necessário realizar as medições em várias direções na amostra, e para isso, a definição de pelo menos dois sistemas de coordenadas cartesianas. Os dois sistemas cartesianos, e assim como o ângulo azimutal ψ e o ângulo polar ϕ são ilustrados na figura 21:

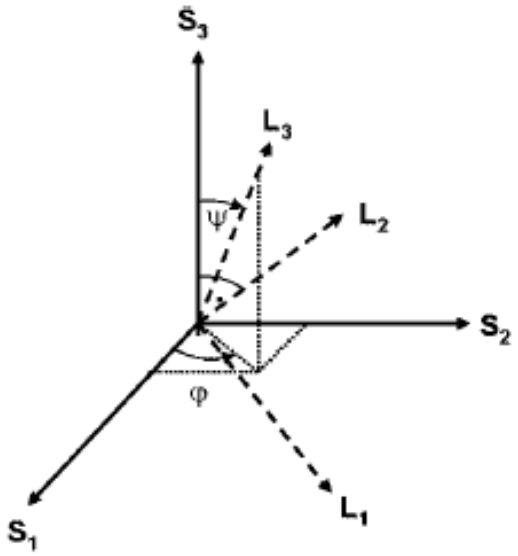


Figura 21 – Orientação do sistema de laboratório em relação ao sistema da amostra. (69):

Onde, tem-se:

- Sistema de coordenadas da amostra S: o eixo S_3 é a normal à superfície da amostra enquanto que S_1 e S_2 são direções muitas vezes dadas pela própria amostra, por exemplo, paralela e perpendicular a uma solda.
- Sistema de coordenadas do laboratório L: o eixo L_3 é definido como a direção da medição Q, que é a normal aos planos hkl refletidos. O eixo L_2 é paralelo à superfície da amostra e o eixo L_1 é dado pelo produto dos vetores $\overrightarrow{L_2}\ x\ \overrightarrow{L_3}$.

A matriz de transformação ω_{ij} para os sistemas de coordenadas da amostra e de laboratório é dada por (69):

$$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\psi & \operatorname{sen}\phi\cos\psi & -\operatorname{sen}\psi \\ -\operatorname{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ \cos\phi\sin\psi & \operatorname{sen}\phi\sin\psi & \cos\psi \end{pmatrix} \tag{9}$$

Uma vez que o eixo L_3 é definido pelos ângulos de medição ϕ e ψ, define-se a componente de deformação ε'_{33} medida no sistema de coordenadas do laboratório e, que está relacionada com as componentes do tensor $\vec{\varepsilon}$ de deformações na amostra e da matriz de transformação ω conforme a Equação 10:.

$$\varepsilon'_{33} = \varepsilon'_{\phi,\psi} = \omega_{3k}\omega_{3l}\varepsilon_{kl}$$

$$= \varepsilon_{11}cos^2\phi\ sen^2\psi + \varepsilon_{22}sen^2\phi\ sen^2\psi + \varepsilon_{33}cos^2\psi$$

$$+ \varepsilon_{12}sen\ 2\phi\ sen^2\psi + \varepsilon_{13}\cos\phi\operatorname{sen}2\psi + \varepsilon_{23}sen\phi\ sen\ 2\psi \tag{10}$$

Assim, um mínimo de seis medições em direções diferentes para ϕ e ψ permitem a determinação do tensor de deformação triaxial. Uma vez que o tensor de deformações $\vec{\varepsilon}$ é determinado, pode-se calcular as componentes do tensor de tensões $\vec{\sigma}$ aplicando-se a Lei de Hooke. Entretanto, substitui-se usualmente o módulo de elasticidade E e o coeficiente de Poisson ν macroscópicos pelas constantes elásticas de difração s_1 e ½ s_2 que para materiais não isotrópicos dependem da família de planos {hkl} usada na medição das deformações (69):

$$s_1(hkl) = \frac{-v^{hkl}}{E^{hkl}} \tag{11}$$

$$\frac{1}{2} S_2\ (hkl) = \frac{1+v^{hkl}}{E^{hkl}} \tag{12}$$

Dessa forma, a equação básica para a análise da tensão residual usando a DRX é obtida (69):

$$\varepsilon'_{33} = \varepsilon'_{\phi,\psi}$$

$$= s_1(hkl)\ (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1}{2} S_2\ (hkl)\sigma_{33}$$

$$+\frac{1}{2} S_2\ (hkl)[(\sigma_{11} - \sigma_{33})cos^2\phi sen^2\psi + (\sigma_{22} - \sigma_{33})sen^2\phi sin^2\psi]$$

$$+\frac{1}{2} S_2\ (hkl)[\sigma_{12}\,\mathrm{sen}\,2\,\phi\ sen^2\psi + \sigma_{13}\,cos\,\phi\ \mathrm{sen}\,2\,\psi + \sigma_{23}\,sen\,\phi\ sen\,2\,\psi] \tag{13}$$

Quando as deformações $\varepsilon'_{\phi,\psi}$ medidas em várias direções da amostra, definidas pelos ângulos ϕ e ψ, não são afetadas por gradientes de tensão próximos à superfície. Logo, o estado de tensão médio é o mesmo para cada medição. Além disso, frequentemente as componentes de cisalhamento σ_{13} e σ_{23} podem ser desprezadas. Cumprindo-se razoavelmente estes requisitos a equação 13 reduz-se para:

$$\varepsilon'_{33} = \varepsilon'_{\phi,\psi}$$

$$= s_1(hkl)\ [(\sigma_{11} - \sigma_{33}) + (\sigma_{22} - \sigma_{33})] + \left(3s_1(hkl) + \frac{1}{2} S_2\ (hkl)\right)\sigma_{33}$$

$$+\frac{1}{2} S_2\ (hkl)[(\sigma_{11} - \sigma_{33})\ \ cos^2\phi + (\sigma_{22} - \sigma_{33})\ sen^2\phi + \sigma_{12}\sin 2\phi]sen^2\psi \tag{14}$$

Com $\sigma_\phi = \sigma_{11} cos^2\phi + \sigma_{22} sen^2\phi + \ \sigma_{12}\,\mathrm{sen}\,2\phi$ e a diferenciação $\frac{d\varepsilon'_{\phi\psi}}{d\ sen^2\psi}$, e

$$\frac{d\varepsilon'_{\phi\psi}}{d\ sen^2\psi} \ = \ +\frac{1}{2}\ S_2\ (hkl)\left(\sigma_\phi - \sigma_{33}\right) \tag{15}$$

Já para medições próximas a superfície ou no caso de amostras finas (estado de tensão plana), pode-se assumir que $\sigma_{33}\ = 0$. Assim, o valor da tensão residual σ_ϕ é obtido diretamente a partir da inclinação *m* de $\frac{d\varepsilon'_{\phi\psi}}{d\ sen^2\psi}$

$$\sigma_\phi \ = \frac{m}{\frac{1}{2} S_2\ (hkl)} \tag{16}$$

A figura 22 ilustra a relação linear para uma série de medidas de difração para diferentes ângulos ψ, obtendo assim uma curva da deformação interplanar versus $sen^2\psi$.

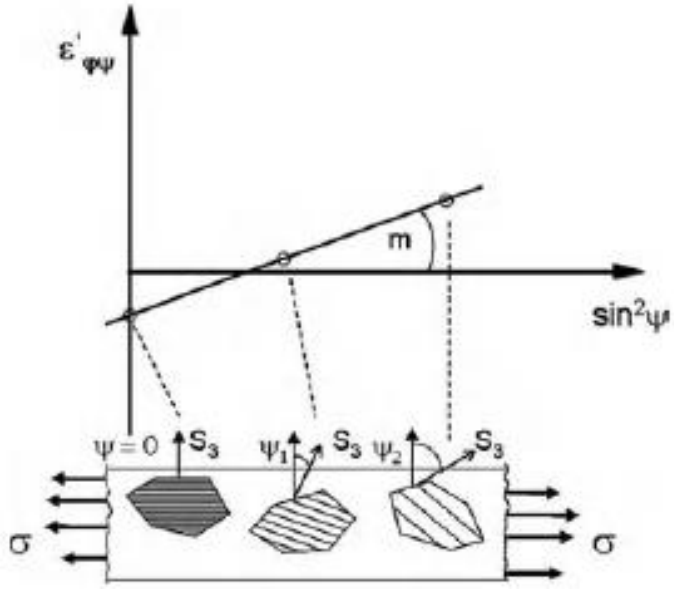


Figura 22 – Técnica $sen^2\psi$. (69)

Realizando medições em diferentes direções ϕ (por exemplo, $\phi = 0°, \phi = 90°\ \phi = 45°$), o tensor de tensão bidimensional é obtido. Observa-se que não é necessário o conhecimento de d_0 do material livre de tensões e o valor de σ_ϕ é

obtido pela inclinação *m* no diagrama ε'_{33} por $sen^2\psi$. Já d_0 pode ser obtido pelas direções de ψ* livre de tensões, que é dada por:

$$sen^2\psi = \frac{-S_1\,(hkl)}{\frac{1}{2}S_2\,(hkl)}\left[1 + \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{11}}\right] \tag{17}$$

A figura 23 mostra as possíveis distribuições não lineares para o gráfico de $\varepsilon'_{\phi,\psi}$ por $sen^2\psi$. Na figura 23(a) tem-se o comportamento que indica a anisotropia (propriedades físicas que variam com a direção) do material. E pode ocorrer por diferentes razões:

- Efeitos da granulometria grosseira - quando o número de cristalitos no volume medido é pequeno para cumprir a exigência do estado quase isotrópico do material, então a anisotropia da tensão deformação dos cristalitos individuais que contribuem para a intensidade da difração causa as oscilações no gráfico de $\varepsilon'_{\phi,\psi}$ por $sen^2\psi$. Neste caso o número de cristalitos analisados deve ser aumentado, seja pelo volume de grãos analisados, ou por oscilação (rotação e/ou translação) da amostra durante a medição, aumentando dessa forma o número de cristalitos refletores.
- Textura: no caso de amostra com cristalitos com direção preferencial, a anisotropia elástica e/ou plástica do material leva a não linearidade no gráfico de $\varepsilon'_{\phi,\psi}$ por $sen^2\psi$.

A curvatura obtida na distribuição da deformação interplanar (Figura 23(b)) ocorre quando o volume estudado depende da medida na direção para ϕ e ψ, e tensão ou gradientes de d_0 estão presentes. Então cada medida representa outro estado de tensão média ou médio d_0.

A distribuição da deformação interplanar com uma divisão entre positivo e negativo de ψ (Figura 23(c)) ocorre pela presença dos componentes de tensor em σ_{13} e σ_{23} .Esse tipo de distribuição é característico de um estado de tensão após usinagem intensa na superfície.

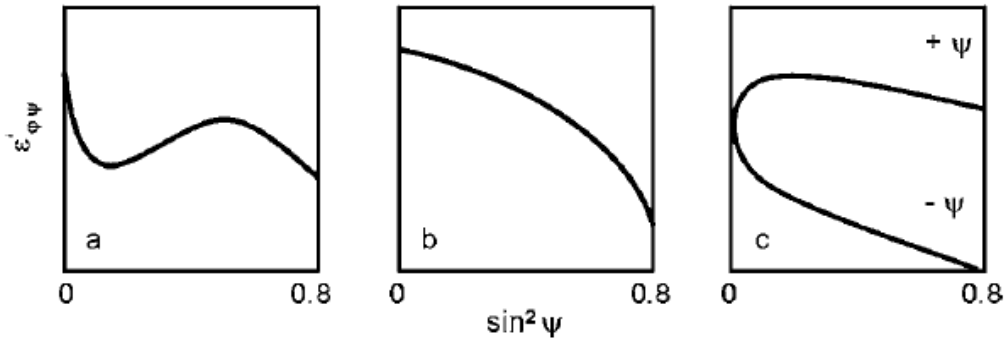


Figura 23 – Tipos de distribuição não linear. (69)

4.2.1.3.1 Método sen²Ψ com profundidade de penetração fixa

A tensão residual média nos filmes finos (bombardeamento como Xe, nitretação e TiN) foram determinadas pelo método sen²Ψ com a profundidade de penetração fixa, sendo utilizados difratômetros do tipo euleriano (Figura 19).

A profundidade de penetração constante tende a suprimir a influência dos gradientes de tensão, que ocorrem tipicamente na superfície dos filmes finos no processo de avaliação da tensão. A tensão foi medida para a linha de difração {211} do α-Fe e {220} do TiN. Essas reflexões foram escolhidas de forma a manter uma relação entre a separação das linhas vizinhas, maior intensidade e maior ângulo 2θ possível.

A medida de tensão residual foi realizada em função da penetração do feixe para as seguintes profundidades: 100, 300, 500, 750, 1000, 2000 e 3000 nm.

Devido a fraca textura macroscópica nos filmes finos de TiN depositado por IBSD, não há restrição nas medições do espaçamento interplanar e estas podem ser realizadas em todas as direções da amostra, pelo o ângulo de inclinação Ψ e o azimutal ϕ.

A profundidade de penetração τ de raios X depende dos ângulos de incidência (α) e saída (β) (relativos a superfície) e dos raios X difratados, respectivamente. Este pode ser expresso em função do ângulo do difratômetro de acordo com a equação (18):

$$\tau = \frac{\operatorname{sen}\alpha\,.\,\operatorname{sen}\beta}{\mu[\operatorname{sen}\alpha+\operatorname{sen}\beta]} = \frac{\operatorname{sen}\alpha\,.\,\operatorname{sen}(2\theta-\omega)\,.\,\cos\chi}{\mu[\operatorname{sen}\omega+\operatorname{sen}(2\theta-\omega)]} \tag{18}$$

Onde μ é o coeficiente linear de absorção do TiN e ω, 2θ e χ representa os ângulos instrumentais do difratômetro de quatro ciclos. O azimutal ϕ e o ângulo de inclinação Ψ, definem a direções da amostra, que pode ser expressa nos termos dos ângulos do difratômetro de acordo com as equações (19) e (20):

$$\psi = \phi \arccos[\cos\chi\,.\cos(\omega - \theta)] \tag{19}$$

$$\varphi = \phi + arc\tan\left[\frac{-\operatorname{sen}\chi}{\tan(\omega-\theta)}\right] \tag{20}$$

Considerando as equações (18) a (20), a análise de tensão residual por $\operatorname{sen}^2\psi$ pode ser realizada com profundidade de penetração constante, aplicando o seguinte procedimento:

(I) A profundidade de penetração τ é escolhida levando em consideração a espessura do filme, por exemplo;

(II) Uma linha de difração (hkl) do material em questão é escolhida, fixando assim o ângulo de difração $2\theta = 2\theta_{hkl}$;

(III) A lista dos ângulos azimutal ϕ e inclinação Ψ deve ser definida, tendo em conta a simetria do estado de tensão, a textura cristalográfica do material e a precisão requerida.

(IV) Uma lista das configurações do difratômetro (ω,χ,ϕ) necessita ser determinada para cada direção da amostra (φ,ψ) usando as equações. (18) a (20).

Assim, de modo a manter uma profundidade de penetração constante durante a análise, o tradicional χ ou ω é utilizado individualmente numa determinada φ-azimutal que precisa ser substituído por um movimento coordenado dos ângulos ω, χ e ϕ do difratômetro. Como consequência do controle da profundidade de penetração, apenas uma região limitada dentro do $\sin^2\psi$ é acessível para um certo reflexo hkl. Maiores detalhes sobre essa técnica está disponível em: (70-71). Para o

tratamento dos dados foram utilizados os programas *Gradient_Graph* no *MatLab*. A Constante Elástica de Difração (DEC) é calculada com base no modelo de Eshelby-Kröner utilizando as constantes elásticas para um monocristal de TiN. (72)

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microestrutura do substrato dos aços 100Cr6 e do revestimento de TiN foram investigados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução utilizando-se os microscópios: Philips XL-30, Hélios NanoLab 600 - *Dual beam*, Hélios 650 - *Dual beam*.

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas com suspensões de alumina seguindo o procedimento metalográfico padrão. Para a revelação da microestrutura foi realizado o ataque metalográfico com Nital 3%.
Para as amostras apenas bombardeadas com Xe e sem o recobrimento de TiN foi realizada previamente a eletrodeposição de níquel para proteção durante o corte.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV/SEM) utiliza um feixe de elétrons colimado que incide sobre a superfície da amostra fazendo uma varredura ponto a ponto por linhas sucessivas.

A interação (feixe de elétrons/amostra) gera vários sinais, tais como, a emissão de elétrons (retroespalhados, secundários e Auger), raios X com uma faixa de distribuição de energia e radiação cátodoluminescente, os quais são coletados por detectores e amplificadores. Para cada sinal produzido é necessário um detector apropriado que coleta e transforma-o em sinais elétricos.

Os sinais mais utilizados para obtenção da imagem são elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários resultam da interação do feixe de elétrons com o material da amostra e possuem baixa energia (<50 eV) e formarão imagens de alta resolução (3-5 nm). E para os MEV comerciais, serão detectados somente os elétrons secundários produzidos à superfície. O contraste da imagem é dado pelo relevo da amostra. (73-74)

Já os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia acima de 50 eV até o valor da energia próxima à dos elétrons primários. São os elétrons re-

emitidos através da superfície do material e sofreram espalhamentos elásticos com alto ângulo do material, fazendo com que se aproximem da superfície com suficiente energia para escapar. O sinal dos elétrons retroespalhados é resultante das interações ocorridas no interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior que do feixe primário. A intensidade do espalhamento depende do número atômico do átomo, quanto maior o número atômico do material, maior coeficiente de retroespalhamento, e maior rendimento. A imagem topográfica é gerada pelo contraste em função do relevo, já a imagem de composição pelo contraste dos tons de cinza em razão do número atômico médio dos elementos presentes na amostra. (73-74)

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET/TEM – *transmission eletronic microscopy*) foi utilizado para a visualização dos defeitos gerados pelo impacto do bombardeamento atômico e da nitretação sobre a microestrutura superficial do aço nas amostras S1000N(TiN) e S400Nccb(TiN). Os microscópios utilizados nesse trabalho foram: JEOL 2100 e Titan^3 60-300 (FEI Company).

A amostra S1000N(TiN) foi preparada em forma de cunha, com uma fatia fina de silício (em paralelo) para o controle da espessura.

Realizou-se o polimento abrasivo por suave fricção com uma ligeira inclinação (0,3-0,7°) com um *tripod polisher* até a espessura de 20 µm (quando o silício apresenta uma cor vermelha através da luz transmitida no microscópio ótico). Seguido de polimento iônico em um *PIPS (Precicions Ion Polishing System) – Gatan* de baixa energia até obter a área transparente aos elétrons (< 200 nm).

A amostra S400Nccb(TiN) foi preparada com o FIB (*Focus Ion Beam*) obtendo uma fatia. Neste método é feito uma deposição de metal (Pt) na superfície da área de interesse para a proteção durante a operação. Em seguida é realizado o desbaste por íons de Ga^+ de duas áreas paralelas formando uma fatia fina até obter a transparência aos elétrons.

Observou-se a morfologia da amostra, estruturas das discordâncias, e a caracterização dos nanonitretos de ferro formados durante a nitretação. Imagens

com resolução atômica (amostra S400ccb) foram analisadas com a Transformada Rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform* - FFT) pelo programa *DigitalMicrograph.* Para a indexação dos padrões utilizou o programa *PCPDFWin*.

Em um microscópio de transmissão, um feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes magnéticas e atravessa a amostra, os elétrons transmitidos e difratados são detectados. (75) A figura 24 ilustra o esquema de raios em um MET com lentes magnéticas.

A lente objetiva fornece uma imagem inicial ampliada do objeto no plano da imagem intermediária1; uma segunda imagem ampliada é fornecida pela lente intermediária, no plano da imagem intermediária 2;a lente projetora fornece a imagem final ampliada na tela fluorescente, numa chapa fotográfica ou na placa CCD de uma câmera digital. Dois aspectos fundamentais de operação do MET são apresentados ainda na figura 24, a obtenção de uma imagem ampliada do objeto, e a obtenção de um padrão de difração a partir de uma área selecionada.

A imagem observada em um MET é uma projeção de determinada espessura do material, tendo uma diferença com relação ao observado numa superfície; havendo uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição. (76) Ao passar por uma lâmina de material cristalino, um feixe de elétrons será difratado apenas pelos planos quase paralelos ao feixe incidente, sendo esses que contribuirão para a figura de difração. (76)

As imagens denominadas de campo claro são formadas pelos elétrons transmitidos do feixe direto, o contraste dessa imagem é causado pelas características locais de massa-espessura, uma vez que são excluídos os elétrons elásticos espalhados a partir de certo ângulo (definido pela abertura da lente objetiva); enquanto que a imagem de campo escuro que é formada por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material; e somente a região de onde provem o raio difratado selecionado, que se mostrará brilhante e as demais regiões da amostra ficará escuras. (75)

A primeira aplicação do MET no estudo dos materiais foi a observação de discordâncias e defeitos de empilhamento não observáveis por microscopia óptica ou MEV.

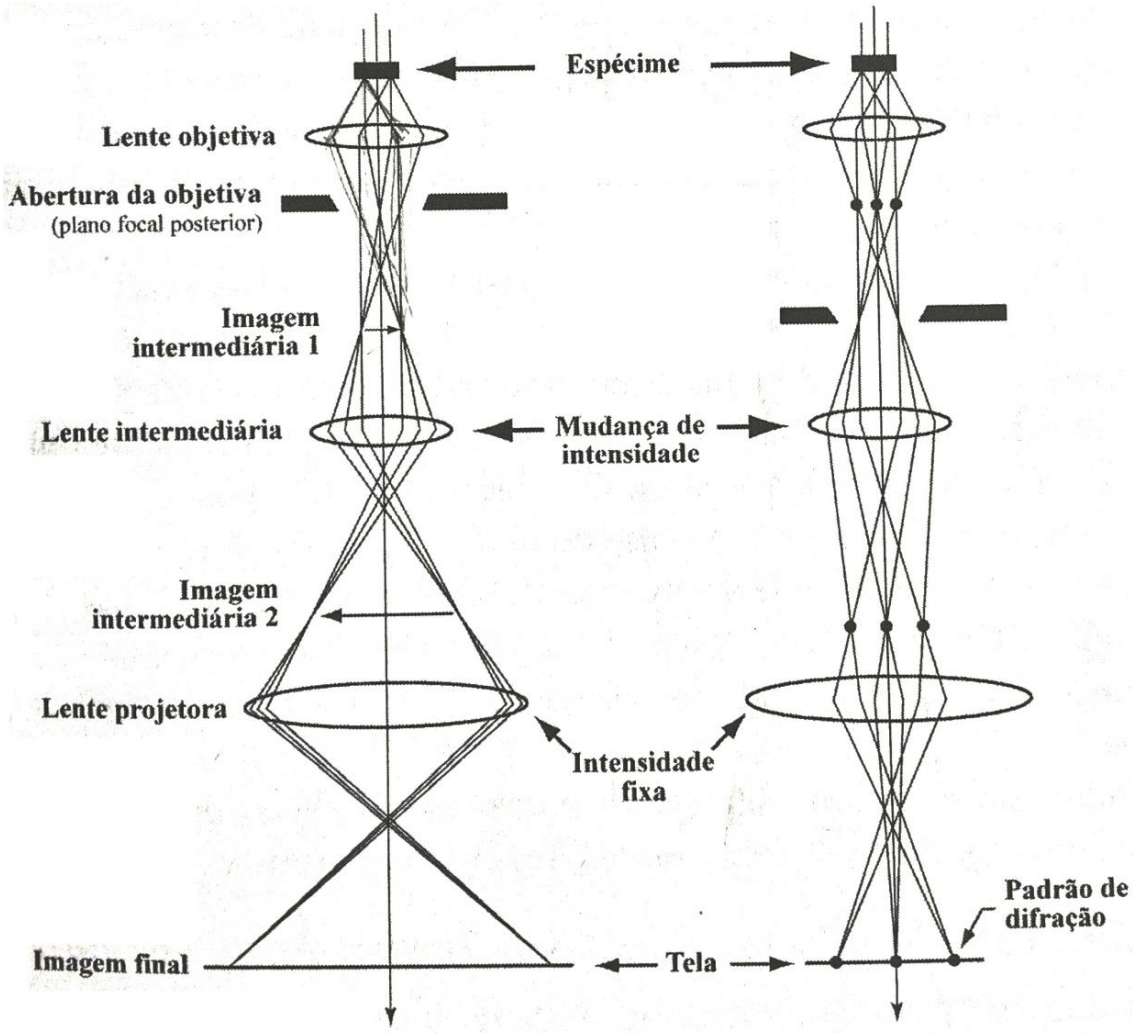


Figura 24 – Representação esquemática do traçado dos raios para a formação de imagens no MET nos modos de operação imagem à esquerda e (b) difração à direita. (75)

A figura 25 mostra as distribuições de discordâncias em Co policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração realizado a temperatura ambiente - 25ºC (a) e 500 ºC (b). Na figura 24 (a) as discordâncias formam emaranhados arranjados em uma subestrutura celular, com muitas discordâncias nas paredes de célula e com densidade de discordâncias mais baixa no interior das células. Enquanto na figura (b) o arranjo de discordâncias levou à formação de subcontornos que subdividiram os grãos (cristais) em subgrãos. Enquanto a diferença de orientação entre grãos vizinhos é da ordem de dezenas de graus, a diferença de orientação entre subgrãos é em geral menor que 5º. A comparação entre as duas micrografias da figura 10 permite-se afirmar que a densidade de discordâncias da amostra deformada a quente é mais baixa. (76)

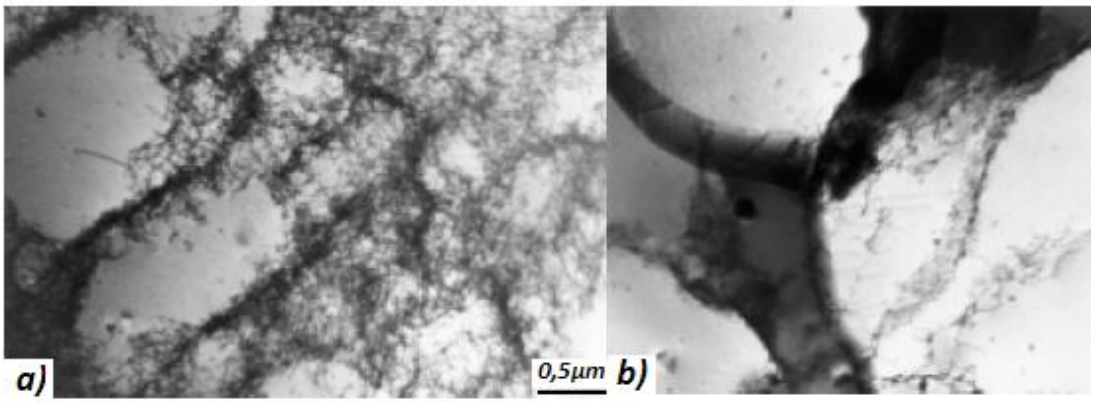


Figura 25 - Cobre policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração, em duas temperaturas diferentes: a) 25 ºC e b) 500 ºC. (76)

O MET também é utilizado para a observação e análise de defeitos de empilhamento e precipitados muito finos, de dimensões nanométricas, dispersos em uma matriz de outra fase.

Na microscopia eletrônica de alta resolução, a resolução atômica na observação dos cristais é atribuída às lentes objetivas, que permitem minimizar significativamente a aberração esférica. A obtenção da imagem, a lente objetiva permite a passagem de vários feixes difratados além do transmitido, sendo a imagem formada pela interferência de vários feixes. (75)

A operação do MET em alta resolução frequentemente envolve o uso de uma câmera CCD e a análise da imagem online com a FFT por software, que permite a interpretação dos planos presentes, identificando a direção cristalográfica relativa ao feixe. Dessa forma é possível operar em condições de alta resolução e análise em tempo real. (75)

4.2.3.1 Difração de elétrons

A análise da difração de elétrons permite a determinação da estrutura cristalina, os respectivos parâmetros de rede e orientação cristalográfica (para amostras que apresentam tamanho de grão micro/nanométricos). No MET, o modo de difração de elétrons (Figura 24) é comumente realizado em uma área selecionada na imagem e o diagrama de difração de um cristal corresponde

aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. (75-76)

Se essa região tiver duas fases, por exemplo, um precipitado disperso em uma matriz, a figura de difração será formada pela superposição dos diagramas de difração das duas fases. É possível determinar as relações de orientação (epitáxie) entre os planos cristalinos das duas fases e concluir se o precipitado é coerente ou não com a matriz. (76)

Em uma imagem de difração (Figura 26), toda mancha ou marca ("*spot*") representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, correspondente a um plano (hkl) no espaço real.

A indexação do padrão segue procedimentos semelhantes ao da indexação das figuras de Laue para raios X; um ponto (h, k, l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. (76)

Também é possível a partir de uma imagem com resolução atômica gerar o FFT de programas como o *Image J* e *DigitalMicrograph.* A análise do padrão gerado permite a identificação da fase, comumente realizado como o programa *PCPDFWin.* (75)

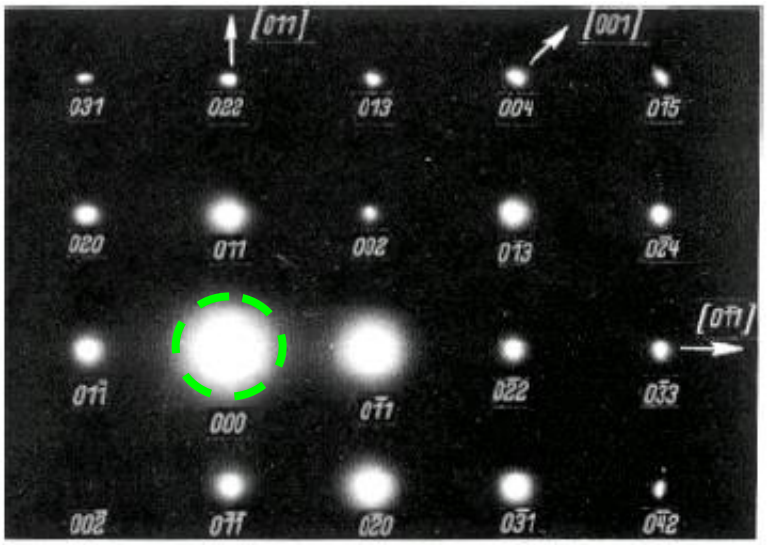


Figura 26 – Difração de elétrons do Fe α(estrutura cristalina CCC), indexada. Em destaque o spot que indica o feixe incidente (feixe primário). (76).

4.2.4 Microanálise química de Raios X

Um material bombardeado com um feixe de elétrons no MEV e no MET emitirá raios X característicos que são específicos para cada elemento químico com sua respectiva estrutura eletrônica e número atômico, presente em uma amostra.
Sendo assim, a determinação dos comprimentos de onda ou das energias dos fótons emitidos permitem a determinação da composição química do material. Estes fótons característicos são emitidos de regiões microscópicas de uma amostra, correspondentes ao volume de interação do feixe de elétrons com a superfície do material (73), conforme ilustra a figura 27. Apesar do feixe poder ser condensado até um diâmetro da ordem de 10nm, a geração de raios-X estará ocorrendo sobre um volume aproximadamente 100 vezes maior. Quanto maior a voltagem de aceleração e menos densa a amostra, maior será a penetração do feixe. Entretanto, devido ao formato do espalhamento, com a diminuição da voltagem de aceleração ou com o aumento da densidade pior será a resolução.

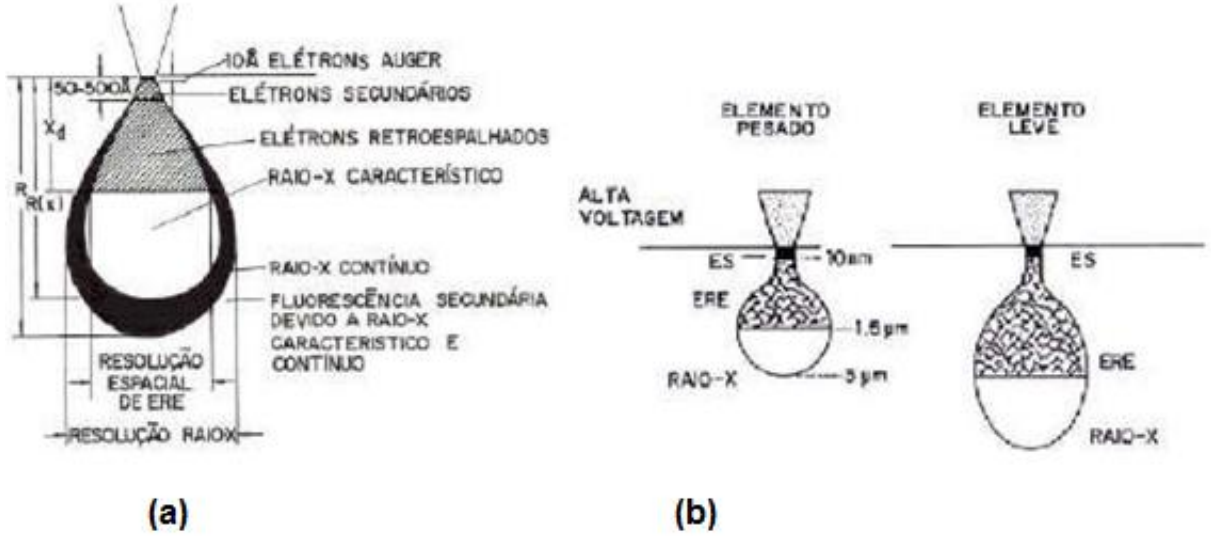


Figura 27 – (a) Volume envolvido na interação feixe de elétrons-amostra. (b) Efeito da voltagem de aceleração e do número atômico sobre o volume de interação. (74).

Por meio da análise dos picos obtidos em espectros de dispersão de energia (EDS) ou de comprimento de onda (WDS), determina-se a composição química da amostra ou pode-se mesmo analisar variações locais de composição no interior do material.

Na espectroscopia EDS utilizada neste trabalho, fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector do EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagens são transferidos a um analisador multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos.

4.2.5 Microscopia de força atômica - AFM

A influência de cada pré-tratamento na topografia superficial (rugosidade) das amostras foram estudadas por microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) em *TappingMode* em um microscópio FlexAFM 3 – Nanosurf

No modo contato através da varredura da superfície da amostra, e a força repulsiva experimentada pela ponta é medida pelo registro de deflexão do cantilever no diodo fotodetector. (77) Essa deflexão é controlada pela constante da mola e pela magnitude dessa força e é medida pelo sistema óptico do microscópio, onde a luz de um laser focado na parte de trás do cantilever e é posteriormente refletida em um fotodetector (Figura 28). O sinal de deflexão do cantilever é utilizado pelo computador para gerar um mapa topográfico da superfície da amostra.

No modo contato do AFM, comumente é determinado um valor da força que será aplicada na amostra ou um sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. Dessa forma o computador ajusta a posição vertical da amostra por meio de um scanner piezoelétrico. Essa variação de altura no scanner corresponde exatamente a variação topográfica na amostra revelando sua morfologia.

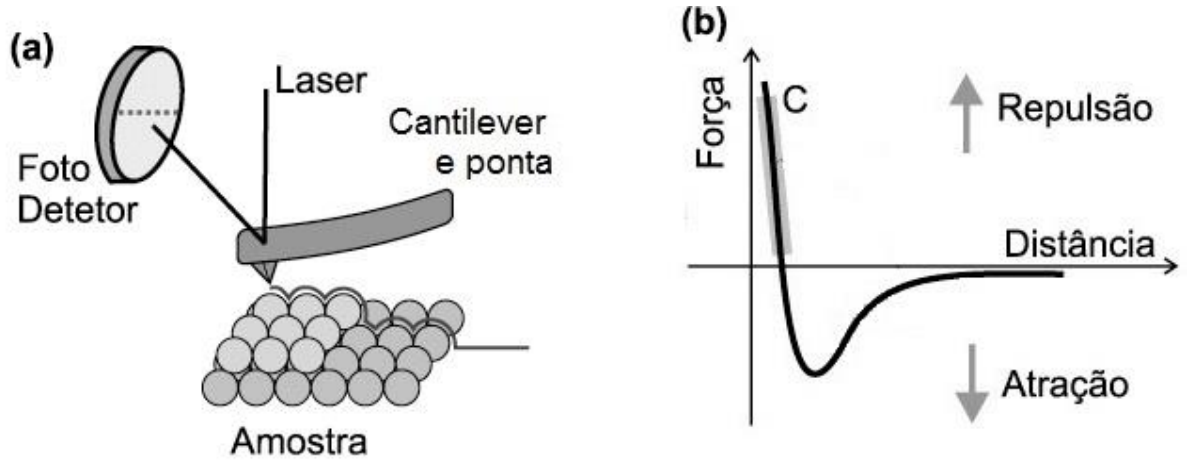


Figura 28 - Esquema do princípio de funcionamento de um AFM com deflexão ótica (a). Curva esquemática: Força de interação(C) sonda-amostra em função da separação entre elas; no modo de operação contato do AFM (b). (77)

Neste trabalho, utilizou-se o *tappingmode* que é o modo contato intermitente (oscilação da ponta). Neste modo as forças laterais de fricção e desgaste entre a ponta e a amostra são eliminadas, o que permite o imageamento de superfícies com alta resolução sem induzir forças de atrito destrutivas. Dessa forma, danifica-se menos a amostra se comparada ao modo contato, e é mais efetivo para a obtenção de imagens com grande variação de topografia na amostra[3].

4.3 Ensaios Mecânicos

4.3.1 Desgaste

A resistência ao desgaste do revestimento de TiN e foram avaliadas através do ensaio de esfera sobre disco de acordo com a norma ASTM G99-90. (78)

Os abrasômetros utilizados foram *Anton Paar Nanoscratch test* - Ruhr University Bochum e *Microtribometer CSM Instruments* – University Saarlandes ambos na Alemanha.

[3] Notas de aula, disciplina Microscopia de Força Atômica- UFSCar.

Utilizou-se uma esfera de metal duro (WC-Co) com raio de 3.0 mm, carga de 5N velocidade de 10 cm/s para uma distância total percorrida de 1000 m (31832 laps). O ensaio foi realizado em CNTP – ar. Buscou-se comparar a resistência ao desgaste das amostras revestidas com TiN (séries 2 e 3)

Neste método observa-se o desgaste por deslizamento e abrasão de 2 corpos. São utilizados dois materiais diferentes, uma bola (que também pode ser um pino) é posicionada perpendicular ao disco. A máquina de ensaio faz com que a bola ou o disco girem sobre o centro do disco e o plano de desgaste pode ser orientado horizontal ou verticalmente. A esfera é pressionada contra o disco com uma carga específica geralmente por um braço ou alavanca (Figura 29).

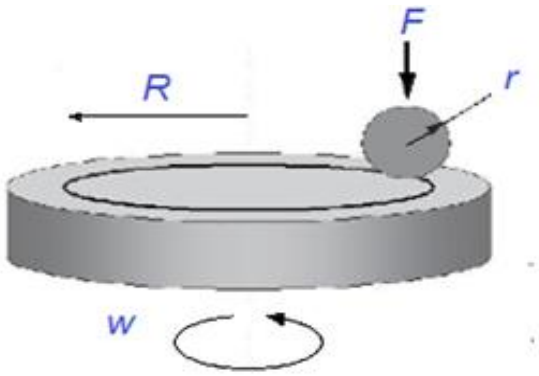


Figura 29 - Configuração bola-disco típica onde F é a força normal aplicada sobre a bola, r é o diâmetro da esfera, R é o raio da pista de desgaste e w é a velocidade de rotação do disco. (79)

O resultado é uma trilha circular de desgaste. Dependendo da resistência dos materiais utilizados na fabricação da bola e do disco o desgaste poderá ocorrer em 3 situações como ilustrada na figura 30. A avaliação é feita pela perda de material em mm^3 tanto da bola quanto do disco, para certa distância percorrida.

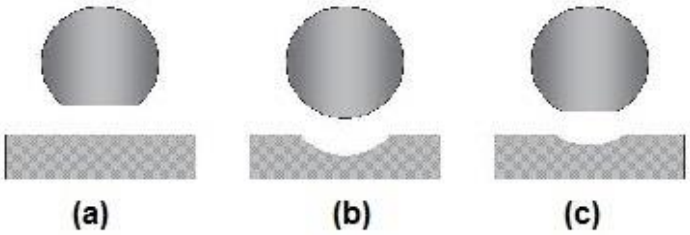


Figura 30 - Possíveis situações para diferentes situações de resistência ao desgaste da bola e do disco; (a) apenas a bola desgasta, (b) apenas o disco desgasta; (c) bola e disco desgastam. (79)

A perda volumétrica da esfera é realizada medindo a geometria da cratera, e com base nesses valores é calculado o volume desgastado que vai corresponder à parte hachurada da esfera que foi desgastada durante o ensaio (Figura 31). As relações geométricas para o cálculo são apresentadas a seguir (Equações 21-24) (78) [4]:

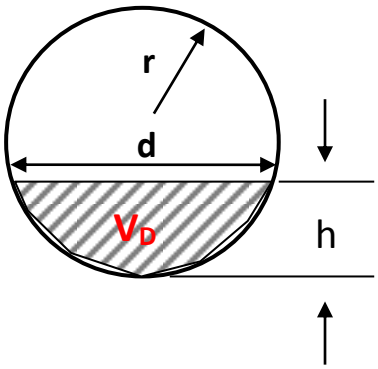


Figura 31 - Esquema da esfera para o cálculo de desgaste.

Onde:

d = diâmetro da área desgastada

V_D = volume desgastado

r = raio da esfera

h = altura da região desgastada.

$$V = \frac{\pi}{6} h \left(3\frac{d^2}{4} + h^2\right) = \frac{1}{3}\pi h^2 (3r - h) \tag{21}$$

$$h = r - \sqrt{r^2 - d^{2/4}} \tag{22}$$

$Para\ h/r \ll 1$

$$h = \frac{d^2}{8r} \tag{23}$$

$$V = \frac{\pi d^4}{64r} \tag{24}$$

[4] *Assumindo que não há desgaste significativo no disco*

Neste estudo o desgaste foi quantificado pela medida do volume desgastado a partir da impressão na esfera por ser mais preciso, uma vez que durante o ensaio algumas partículas de Co podem ser depositadas por adesão na trilha de desgaste.

Além disso, a medida da trilha pode apresentar algum erro em razão das variações na vizinhança da trilha devido ao acúmulo de débris (partículas) e deformação plástica.

4.3.2 Nanoindentação

Para a observação dos efeitos do pré-tratamento na dureza superficial do aço 100Cr6 (série1) e do revestimento de TiN (série 2 e 3) foi utilizado o equipamento NANOVEA Mechanical Tester PB1000. Com ponta de diamante Berkovich, seguindo a norma ASTM E2546-07, no modo *multiload.* (80) Para as medidas de dureza realizou-se 10 ciclos com carga de até 50 mN, obtendo-se cada curva a partir da média de 5 medidas.

O conceito de dureza é atribuído à medida de resistência do material à deformação plástica localizada, frequentemente feita por indentação, mas também pode ser aplicada a resistência ao riscamento. (15) Sem uma definição precisa, dureza pode ser expressa quantitativamente apenas dentro da técnica de medição escolhida.

Muitos métodos para a medição de dureza apresentam geometrias diferentes para o indentador como dureza Rockwell, Brinell e Vickers. Nesses ensaios, uma carga é aplicada a um indentador e dirigida para a superfície da amostra sendo introduzido no material. Por meio da impressão no material é feito o cálculo do valor de dureza. Os ensaios de dureza são largamente utilizados na indústria devido a sua simplicidade de reprodução e baixo custo. (15)

O avanço da tecnologia trouxe o desenvolvimento de novos equipamentos que tornaram possíveis a medição de dureza em escalas micro e nanométricas sem a necessidade da imagem da impressão. (81)

Em uma medida de nanoindentação, o processo é comumente realizado em três etapas: inicialmente uma carga é aplicada de forma crescente sobre o indentador até atingir um valor máximo ou uma profundidade pré-definida; em

seguida, a força é mantida constante por um intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material (*creep*); e finalmente, esta é reduzida e o indentador é removido da amostra (Figura 32). Durante a medição, têm-se o registro simultâneo da força aplicada e a profundidade de indentação atingida.

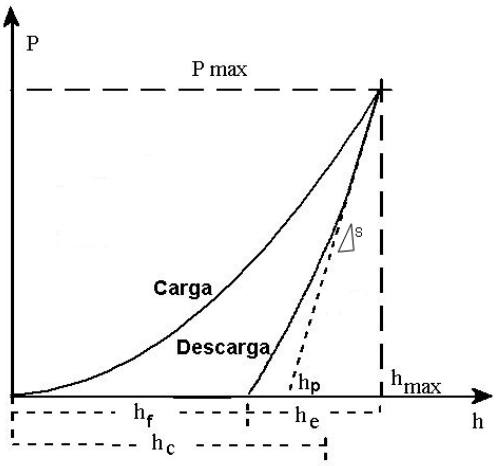


Figura 32 - Ilustração esquemática de uma curva de carga e descarga em função do deslocamento do indentador. (82)

Para cada ciclo de carga e descarga obtém se uma curva da carga aplicada em função da profundidade do indentador. Por meio dessas curvas, é possível calcular o valor da dureza utilizando um modelo de interação ponta-superfície. Para os resultados obtidos com o indentador Berkovich (diamante em forma de pirâmide) é comumente utilizado o método de Oliver e Pharr (83). A figura 33 apresenta a seção transversal de uma indentação e os parâmetros usados para a análise.

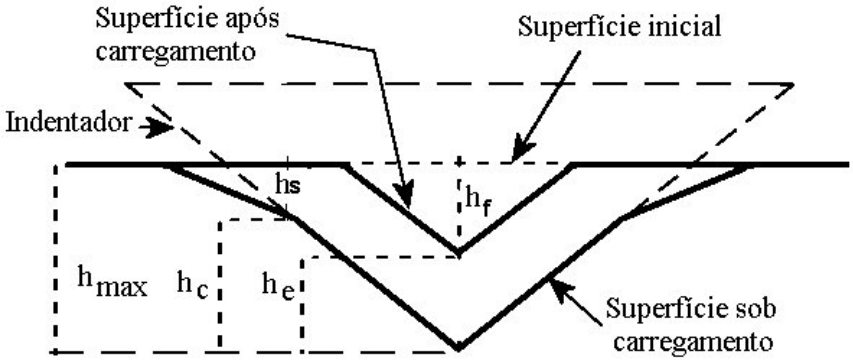


Figura 33 - Representação esquemática da deformação elasto-plástica induzida por um indentador e os parâmetros usados para a análise. (64)

Onde:

h_c= profundidade de contato (também conhecida como profundidade plástica)

h_{max} = profundidade de contato quando a carga é máxima

h_r= impressão residual e

h_e= deslocamento elástico durante a descarga

Segundo Oliver e Pharr, a rigidez do material S é dada a partir da inclinação da porção da curva inicial quando $h=h_{max}$:

$$S = \frac{dP}{dh} \tag{25}$$

A profundidade de contato h_c pode ser calculada por:

$$h_c = h_{max} - k\frac{P_{max}}{S} \tag{26}$$

As propriedades mecânicas da amostra que podem ser obtidas a partir de um ciclo de carga e descarga são dureza e módulo de elasticidade. A dureza é definida por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{27}$$

Onde P_{max} é o pico de carga máxima durante a indentação e A é a área projetada do contato elástico (quando $P = P_{max}$) calculado por $A = f(h_c)$ dependente da geometria do indentador. Tendo em consideração as influências de um indentador não rígido, pode-se definir o módulo de elasticidade reduzido E_r através da equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-v^2)}{E} + \frac{(v_i{}^2)}{E_i} \tag{28}$$

Onde E é o módulo de Young e ν as razões de Poisson para a amostra, E_i e ν_i são os mesmos parâmetros para o indentador[5]. O módulo de elasticidade reduzido também pode se obtido experimentalmente com o valor da rigidez do material S para a retirada da carga:

---

[5] *Para um indentador Berkovich temos: $A=24{,}5h_c^2$*
E_i = 1141 GPa e ν_i = 0,07

$$Er = \frac{1}{\beta} . \frac{\sqrt{\pi}}{2} . \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{29}$$

Sendo β o fator de correção decorrente do fato que a forma do indentador não tem a simetria rotacional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão, optou-se por apresentar os resultados obtidos agrupados para cada série proposta.

5.1 Modificação de Superfícies: Influência da energia de bombardeamento dos íons de Xe^{+} no aço 100Cr6

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As imagens de micrografia obtida por MEV para as amostras da série 1 (sem revestimento) em seção transversal são apresentadas na figura 34.

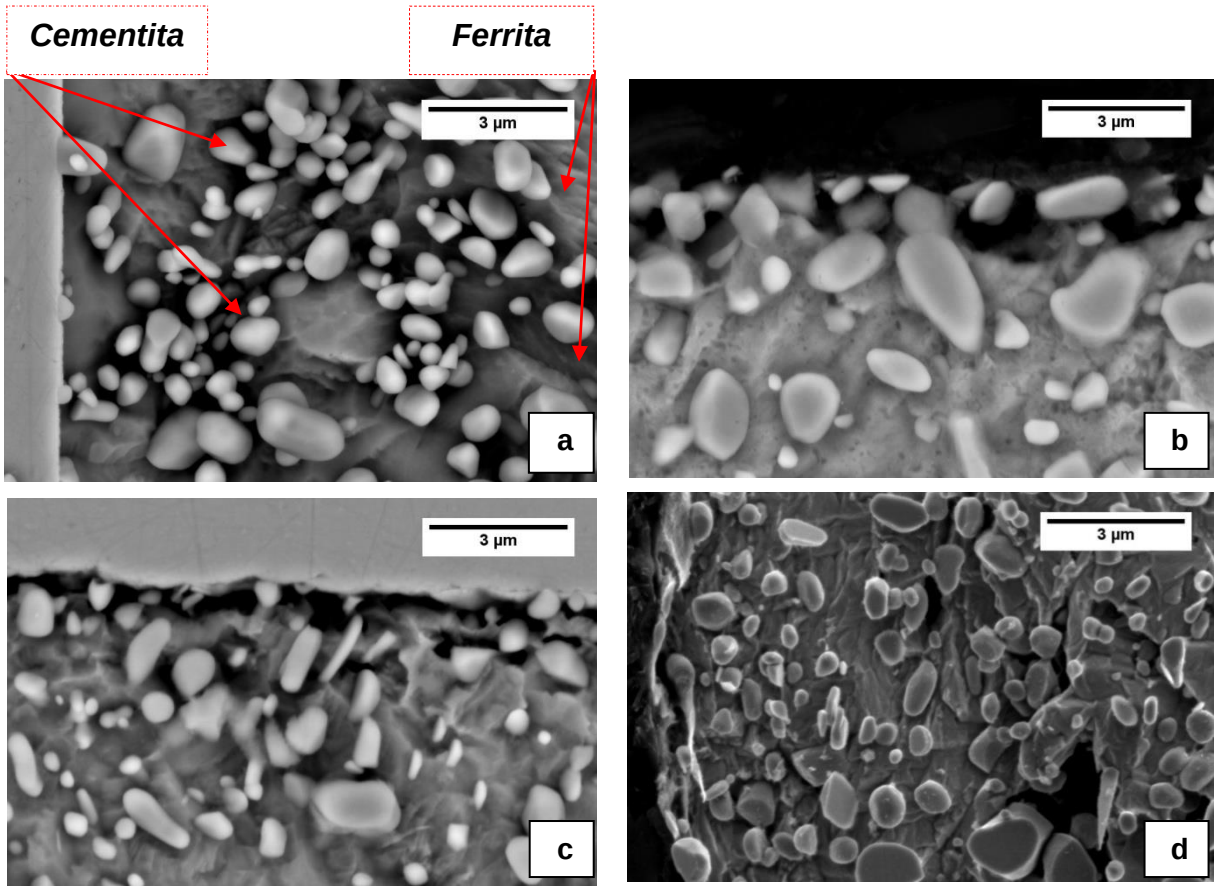


Figura 34 - Micrografia MEV - Amostras S400(a), S400N(b), S1000(c) e S1000N(d) sem revestimento; seção transversal. Ataque com nital 3%.

O filme observado na figura 34 (a) e (c) refere-se ao níquel depositado para proteção no processo de corte e para a revelação da microestrutura foi utilizada uma solução de Nital. É possível visualizar a matriz ferrítica com a presença de cementita esferoidizada que indica o estado recozido do aço hipereutetóide. A nitretação via feixe de íons com temperatura mantida em 380°C não leva a formação de camada branca, mas apenas a uma zona restrita de difusão. As mudanças na microestrutura resultante do bombardeamento com Xe^+ e/ou nitretação, como a zona de difusão não pôde ser visualizada por MEV.

5.1.2 Topografia – AFM

A figura 35 apresenta as imagens da topografia das amostras obtidas por AFM, e a evolução da rugosidade média (R_a) em função do pré-tratamento superficial é apresentada na figura 36. Nestas imagens é possível observar diferenças significativas na rugosidade para as diferentes modalidades de pré-tratamento superficial.

A amostra REF (referência) não passou por nenhum pré-tratamento e apresenta os menores níveis de rugosidade, que são compatíveis com o acabamento de polimento metalográfico ao qual foi submetida, sendo assim o padrão para as comparações.

A energia de aceleração dos íons tem grande influência nos níveis de rugosidade superficial das amostras. Uma vez que os efeitos do bombardeamento na superfície estão relacionados com a energia cinética com que os *pesados* íons de Xe^+ possuem ao colidir com a superfície do material (*atomic attrition*). Dessa forma, os maiores níveis de rugosidade são para as amostras bombardeadas com 1000 eV, sendo S1000 e S1000N respectivamente. Comparando se as amostras REF, S400 e S1000, há uma evolução da rugosidade em função da energia de bombardeamento com íons de Xe^+ em concordância com outros autores. (41-43). Na amostra S1000, a energia com que os íons chegaram à superfície causou a remoção de material nas regiões mais próximas a superfícies – *sputtering*; exibindo depressões (*vales)*.

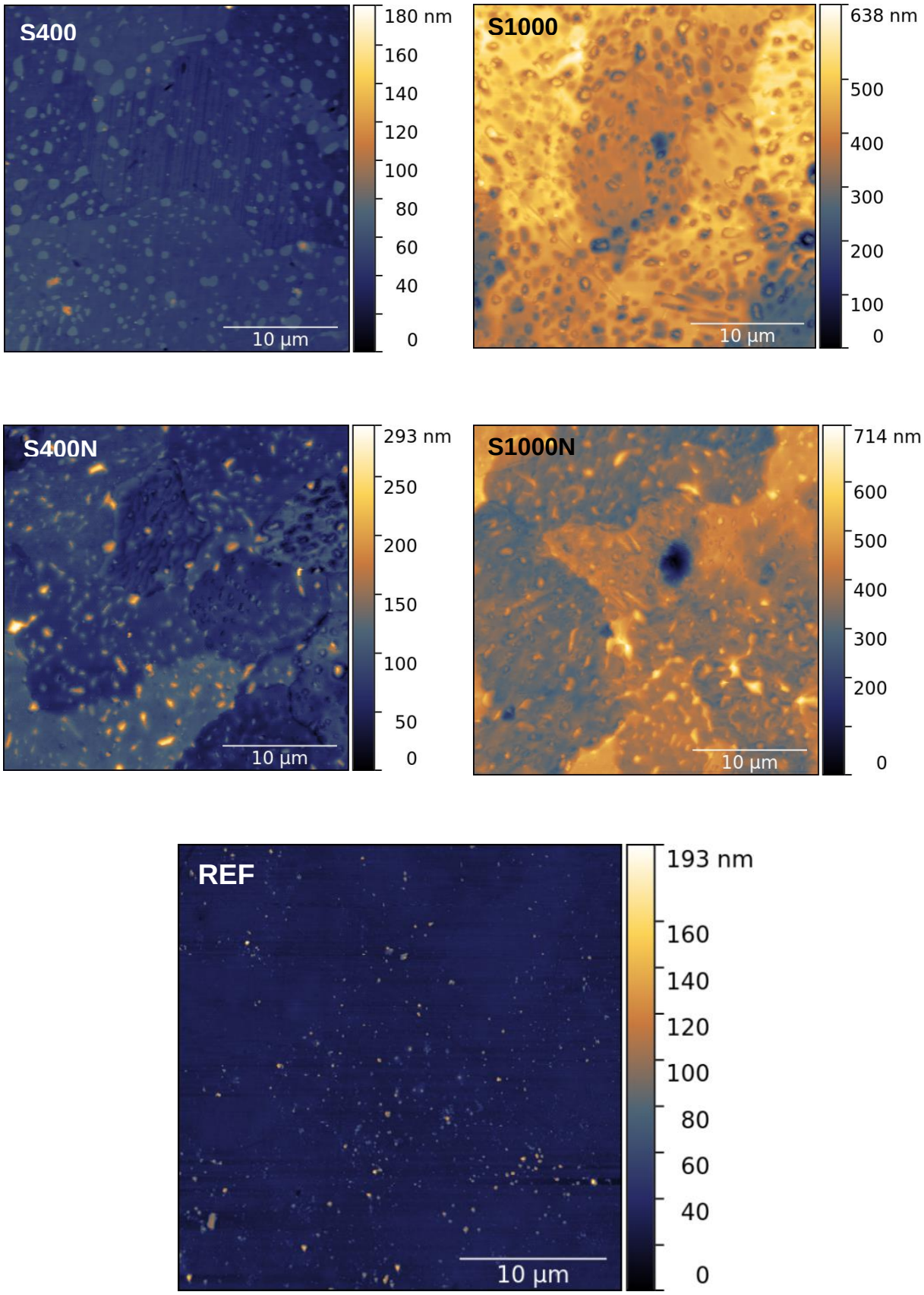


Figura 35 - Perfis de topografia superficial obtidas por AFM – série 1**.**

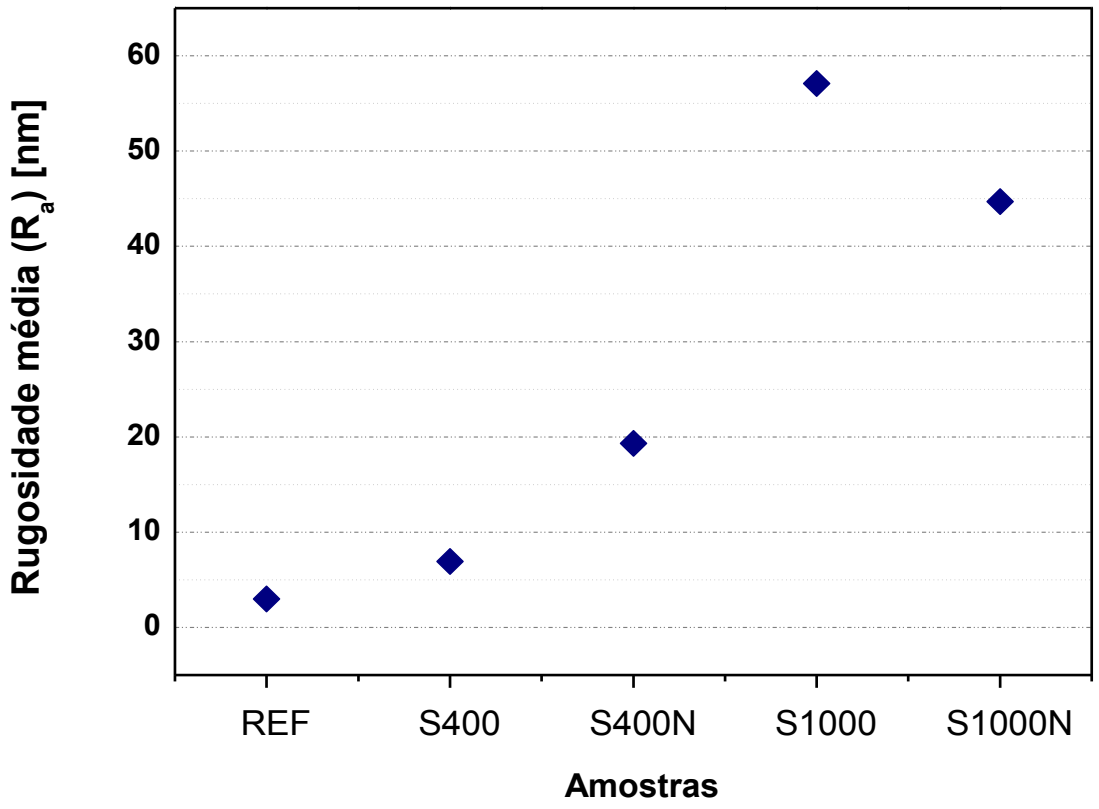


Figura 36: Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial.

O tratamento de nitretação via feixe de íons leva a um pequeno aumento na rugosidade, que pode ser explicado pelos diferentes mecanismos que ocorrem durante o processo, como expansão volumétrica da rede cristalina pela incorporação dos íons de N^+, a formação de nitretos, e *sputtering* da superfície gerado pelo impacto dos íons, e a redeposição desse material. (84-85) Fatores que possivelmente contribuíram para a redução da rugosidade na soma dos dois pré-tratamentos para a amostra S1000N.

5.1.3 Fases

A análise dos padrões de raios X exibe as diferenças em relação à composição das fases e é apresentada no difratograma a seguir (Figura 37).

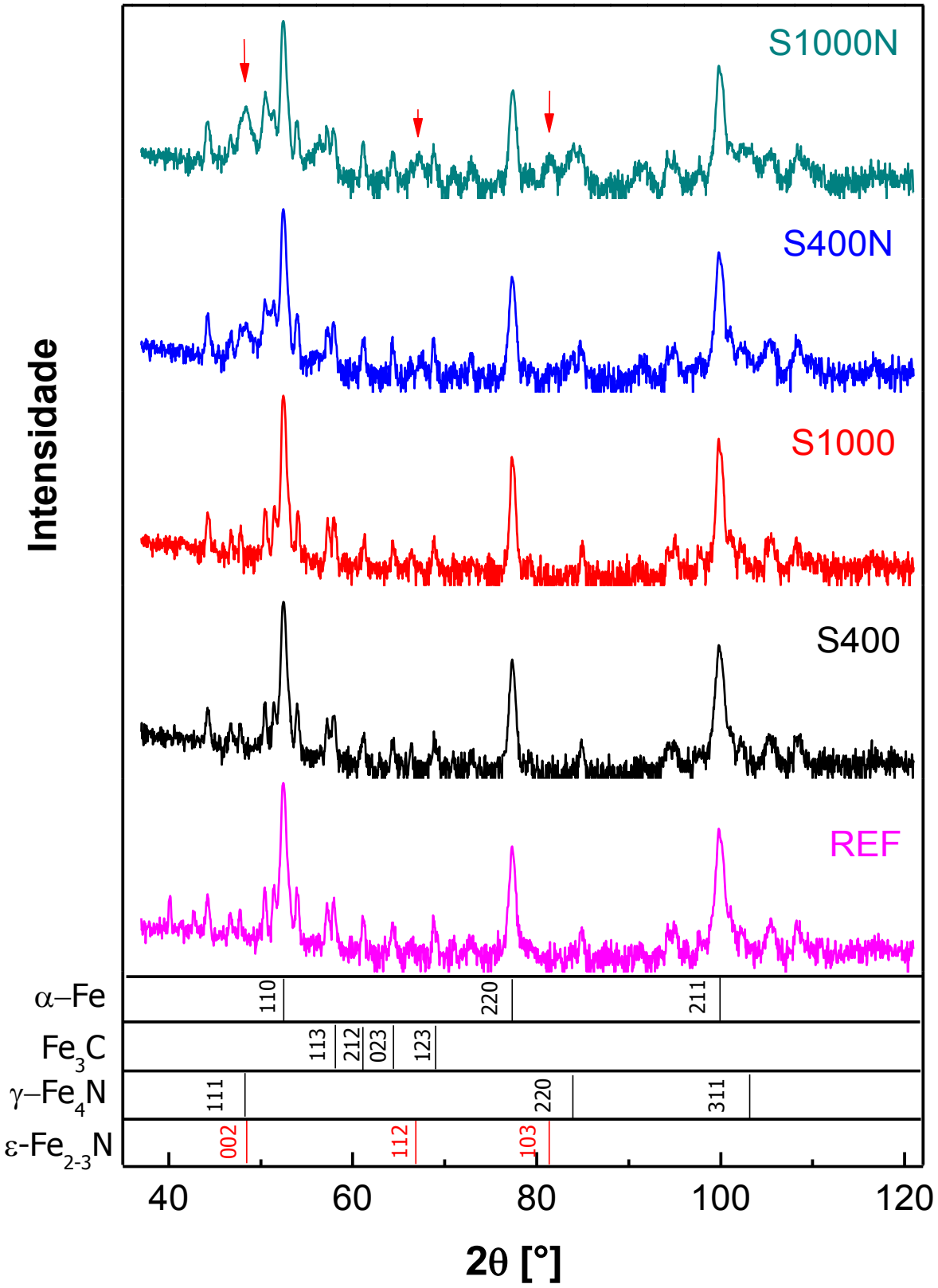


Figura 37 - Difração de raios X. Amostras sem revestimento de TiN (série 1).

A partir das fases cristalográficas é possível obter de uma forma qualitativa a concentração de N presente nas amostras com base no diagrama de fase Fe-N e considerando a quantidade de N que pode estar ligada com os elementos de liga. Na maior concentração de N tem-se a formação da fase ε-$Fe_{2-3}N$, seguida pela γ'-Fe_4N, e para concentrações menores, o N estará na matriz ferrítica em solução sólida. (7, 42) Dessa forma, os picos de difração associados à ferrita são mais largos nas amostras nitretadas, e está relacionado com a desordem na rede cristalina causada pela presença de N em grandes concentrações e pela formação dos precipitados. (86)

As amostras REF, S400 e S1000 são compostas pelas fases ferrita e cementita (aço 100Cr6). A amostra S400N apresenta a formação do nitreto γ'-Fe_4N enquanto que a S1000N é composta pelos dois nitretos. A formação do nitreto ε-$Fe_{2-3}N$, indicado pelas setas no difratograma, confirma que o bombardeamento com Xe a 1000 eV contribui para uma maior concentração de N no aço durante a nitretação, pela a geração de defeitos na rede cristalina. A diferença na intensidade relativa dos picos de difração fase γ'-Fe_4N, sugere maior quantidade desses nitretos nas amostras bombardeadas com Xe^+ com energia de 1000 eV. Provavelmente, pela geração de defeitos e tensão, o que acelera a difusão do nitrogênio para as primeiras camadas atômicas da superfície. (6) Comparando-se os perfis de rugosidade e os difratogramas das amostras S400N e S1000N (figuras 35 e 37), é possível sugerir que a rugosidade superficial inicial possa também contribuir pra modificar o fator de aderência dos átomos de N que colidem durante o processo de nitretação devido a vários efeitos, tais como colisões múltiplas que aumentam a área efetiva, e defeitos nos parâmetros de rede que agem como armadilhas para o N na superfície. (41-43) O aumento na difusão de N pelo pré-bombardeamento com Xe já foi observado em trabalhos anteriores nos aços 4140 e 316L. (41-42, 44)

5.1.4 Tensão residual

A tensão residual média em função da profundidade é apresentada na figura 38. Segundo Droppa Jr, as amostras inicialmente apresentam uma tensão residual gerada no processo de preparação metalográfica (corte e polimento), e depois a

tensão está relacionada ao tratamento recebido. (43) É possível observar pelas variações das tensões residuais que as mudanças mais significativas nas propriedades mecânicas do material se estendem até 1000 nm.

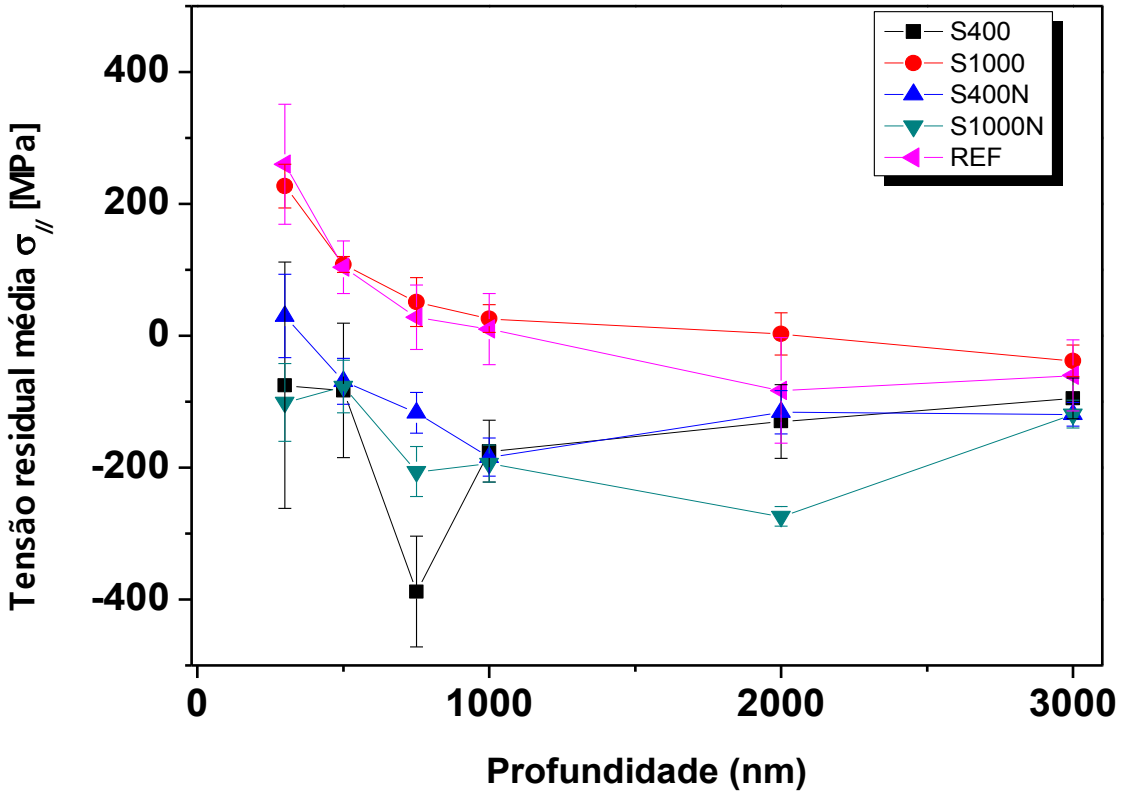


Figura 38 - Média da tensão residual nas amostras sem revestimento de TiN em função da profundidade de penetração – série 1(+φ: tração, -φ: compressão).

Em 300 nm a S400 exibe valores negativos que indicam uma tensão residual de compressão, possivelmente gerada pelo bombardeamento e aprisionamento dos íons de Xe^+ no material distorcendo a rede cristalina. (43, 87) Em 500 nm de profundidade ela continua com uma tensão residual compressiva, porém menor. É possível que uma maior concentração de Xe nas camadas superficiais ainda esteja influenciado as tensões dentro do material, pela formação de bolhas de Xe na estrutura cristalina. (43) Para as outras profundidades, observa-se a redução das tensões tendendo a 0.

Enquanto que a amostra S1000 exibe valores positivos que indicam uma tensão residual de tração juntamente com a amostra REF, e as amostras S400N e S1000N estão mudando para compressiva. Segundo Ochoa, a zona de implantação

dos íons de Xe^+ apresenta uma tensão compressiva e a tensão abaixo da zona de implantação muda de compressiva pra trativa para equilibrar a tensão gerada pelo bombardeamento com Xe. (42) O comportamento sugere que as amostras S400N e S1000N estejam com tensão residual de tração antes de 300nm logo abaixo da zona de implantação. O comportamento das tensões residuais está em concordância com trabalhos anteriores. (40-41).

5.1.5 Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação mostraram um alto desvio padrão para o conjunto de medidas, o que impossibilita conclusões mais precisas acerca dos pré-tratamentos (Figura 39). Os valores dos erros estatísticos estão relacionados com a microestrutura do material, a matriz ferrítica que é dúctil e a cementita que é dura. Para as amostras nitretadas, a presença dos nitretos duros em relação à solução sólida de N na zona de difusão e a presença da cementita da matriz. Esses fatores levaram a uma grande variação nos valores de dureza. Como observado no estudo das tensões residuais, as variações significativas na dureza, neste caso estendem-se até 1000 nm.

Observando-se as amostras sem o tratamento de nitretação (REF, S400 e S1000) é possível verificar que a energia de aceleração utilizada no bombardeamento tem influência na dureza do material.

A energia com que os íons de Xe^+ colidem com a superfície do material pode aumentar a dureza em consequência da multiplicação das discordâncias ou formação de novas. Na média às interações de deformação discordância-discordância são repulsivas e à medida que a densidade das discordâncias aumenta, o movimento de uma discordância é dificultado pela presença de outras, aumentando a tensão imposta necessária para a deformação do material (15). Dessa forma, é possível visualizar os efeitos do bombardeamento na amostra S1000 que apresentou a maior tensão residual trativa (em resposta a tensão compressiva superficial (Figura 38)) e maior dureza superficial que a amostra bombardeada com 400 eV (S400).

As amostras nitretadas, S400N e S1000N a dureza superficial é significativamente maior que a amostra REF. Esse aumento está relacionado à incorporação de N no material, levando ao endurecimento por solução sólida e pela formação dos nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$. (7, 42)

No modo *multiload* cada ponto apresentado no gráfico dureza em função da profundidade, a carga utilizada é fixada para cada indentação que cresce linearmente até 50 mN. Sendo assim, para a mesma carga aplicada em cada ciclo, obtêm-se a dureza e profundidade de indentação.

A dureza inicial da amostra S1000N é sistematicamente maior que a amostra S400N, para a mesma carga aplicada em concordância com a indicação de maior concentração de N observada no difratograma apresentado na figura 37 pela presença do nitreto ε-$Fe_{2-3}N$ em sua composição, embora de forma enfraquecida devido o alto desvio padrão.

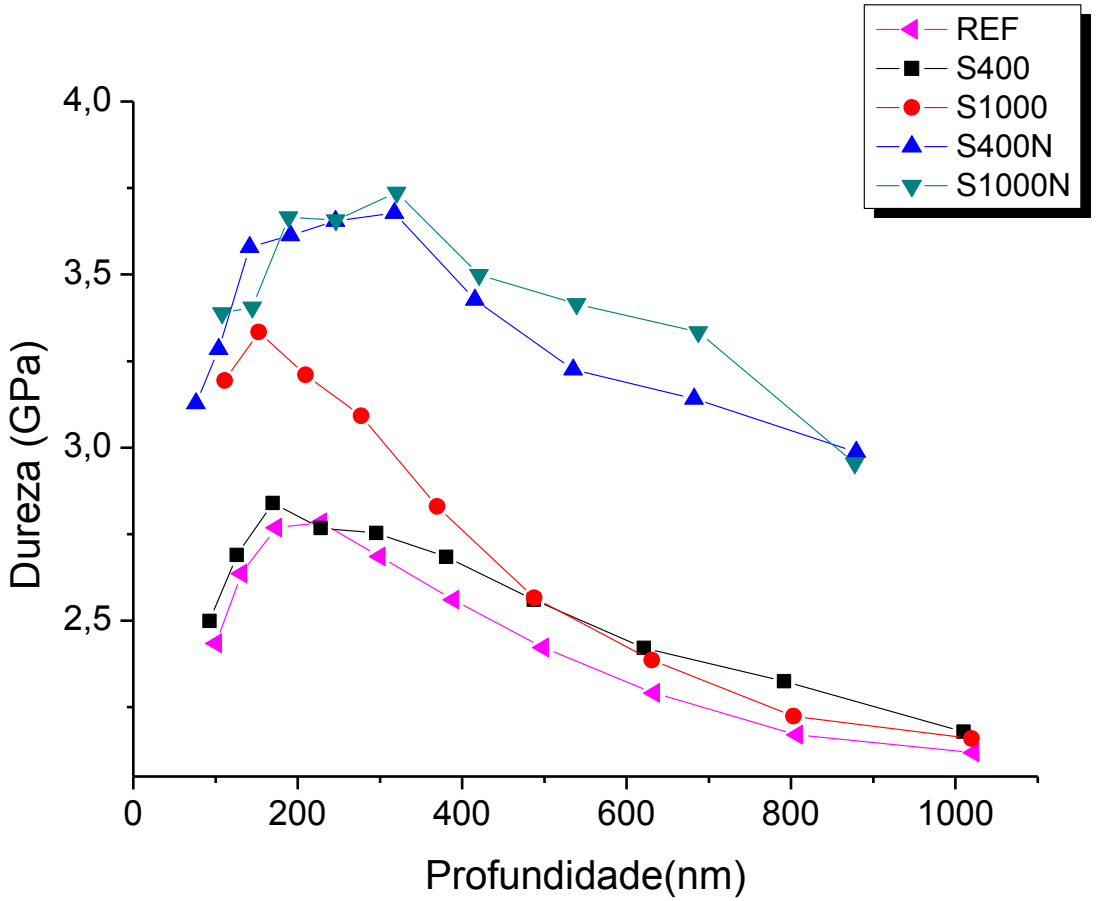


Figura 39 – Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade[6].

[6] As barras de erro foram ocultadas para melhor visualização. Medidas em Anexo

5.2 Utilização de Revestimento - Influência dos pré-tratamentos via feixe de íons no aço 100Cr6

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As amostras da série 2 em corte transversal é ilustrada na figura 40, observa-se a ferrita, cementita e o revestimento de TiN com espessura média de 400nm. Análogo a série 1, a nitretação via feixe de íons não levou a formação de camada branca.

O bombardeamento com íon de Xe^+ com energia de 1000 eV não causou a delaminação do filme de TiN no aço 100Cr6, como foi observado no aço 4140 depositado com as mesmas condições. (44)

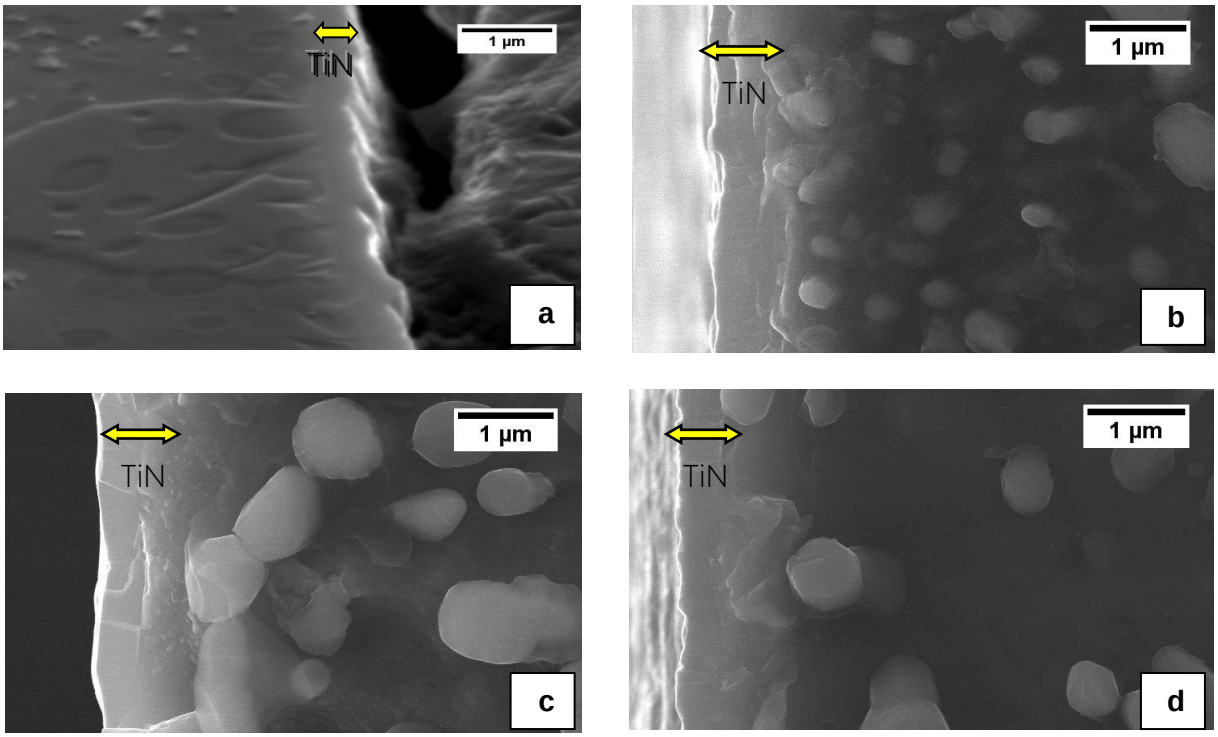


Figura 40 - Micrografia MEV - Amostras bombardeadas com (1000eV) Xe e revestidas com TiN . Seção transversal: S1000N(TiN) (a e b); S1000(TiN) (c) e SN(TiN) (d).

5.2.1.1 Análise química

O mapeamento químico da amostra S1000N(TiN) é apresentada na figura 41. E confirma a presença dos elementos Ti, Fe, e Cr (regiões coloridas - pelos filtros utilizados). A região do filme de TiN, o substrato e o Cr como elemento de liga no material são destacados pelos filtros utilizados.

O nitrogênio não foi detectado pelo EDS em razão do seu peso molecular (menor que o sódio), outra limitação desta técnica é a detecção de pequenas concentrações (< 2%).

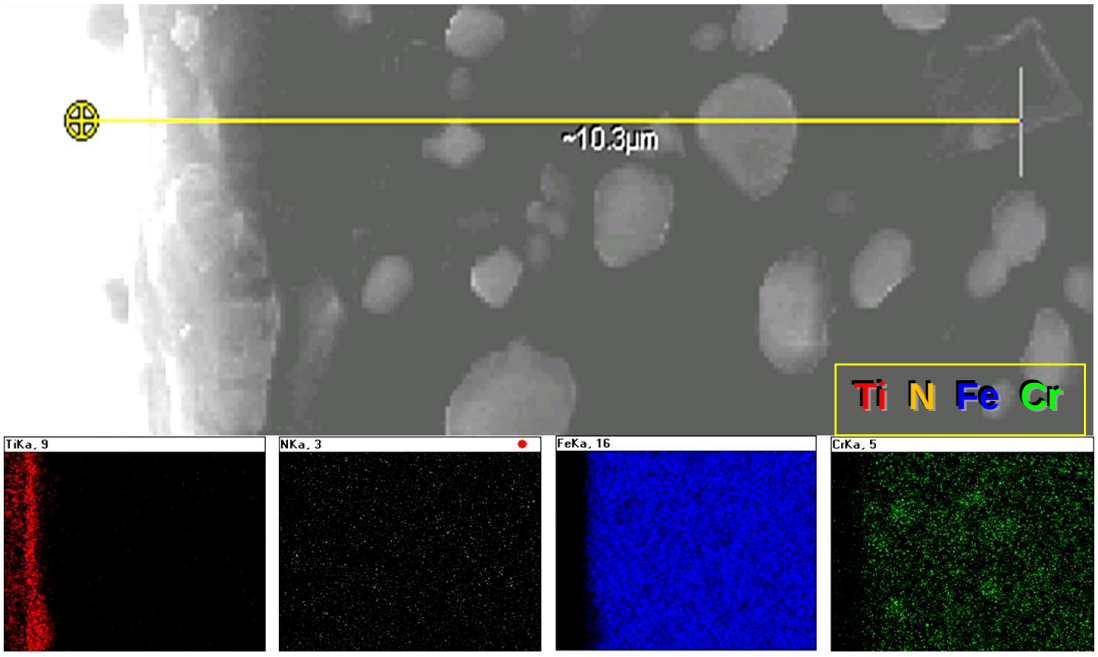


Figura 41 - Micrografia MEV e Mapeamento químico-EDS. Amostra S1000N(TiN).

5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Com o intuito de observar mudanças na microestrutura gerados pelos pré-tratamentos, e a formação dos nanonitretos por meio do processo de nitretação foram realizados estudos com TEM para a amostras SN(TiN) e S1000N(TiN), e são apresentados nas figuras 42-44.

A amostra SN(TiN) (figura 42) passou apenas pelo processo de nitretação via feixe de íons. Observa-se em detalhe a o filme de TiN com destaque para a sua estrutura granular, e uma densidade de discordâncias próximo ao grão de cementita, possivelmente gerado pelo processo de nitretação e pela deposição via feixe de íons,

Comparando-se as imagens das amostras SN e S1000N(TiN) (Figuras 42 e 43), observa-se uma elevada densidade de discordâncias com aproximadamente 0,5 µm de espessura na região superficial do substrato na amostra S1000N(TiN).

Esse aumento pode ser atribuído à deformação plástica associada ao bombardeamento com íons de Xe^{+}, que pode causar mudanças microestruturais como: a formação de bolhas, transformações de fases e o efeito de *shot-peening* formado pela colisão dos íons com a superfície bombardeada. (4, 43, 87)

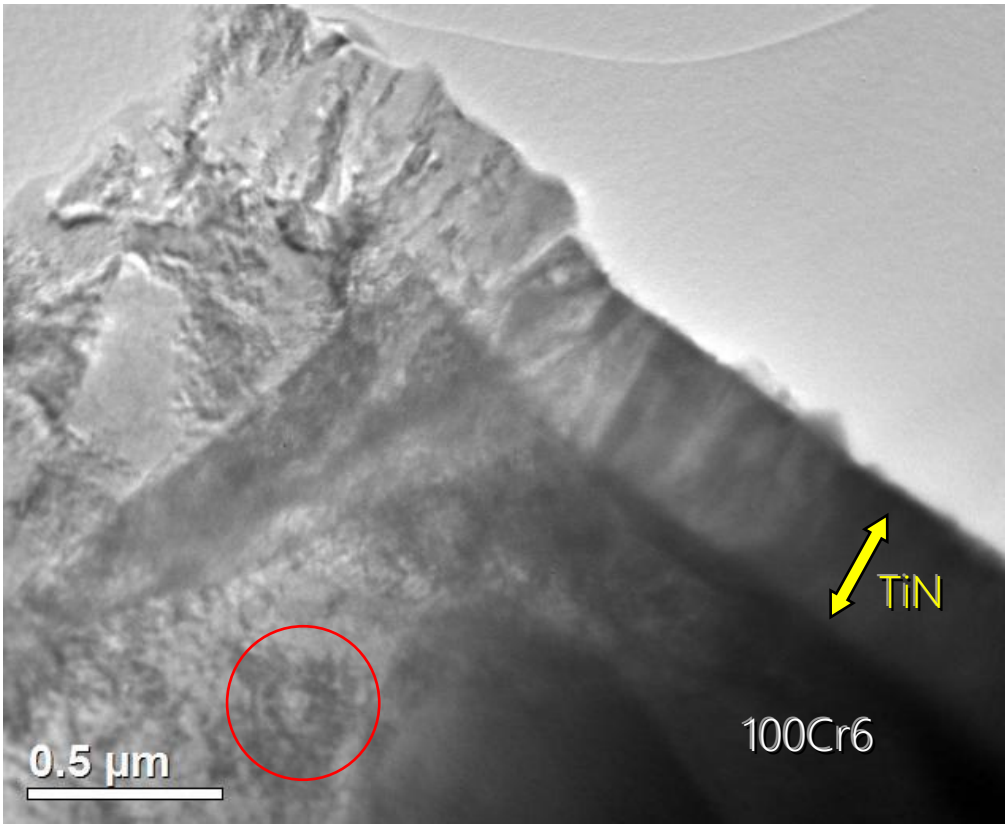


Figura 42 - Micrografia TEM - SN(TiN).

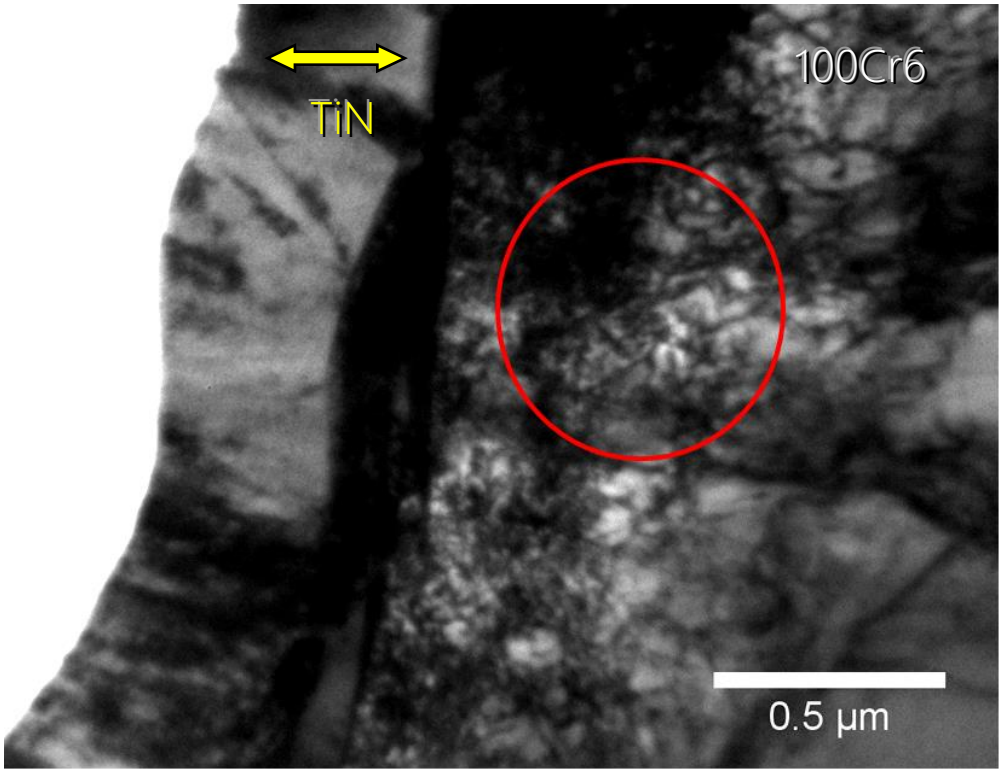


Figura 43 - Micrografia TEM - S1000N(TiN): região de discordâncias próxima a interface.

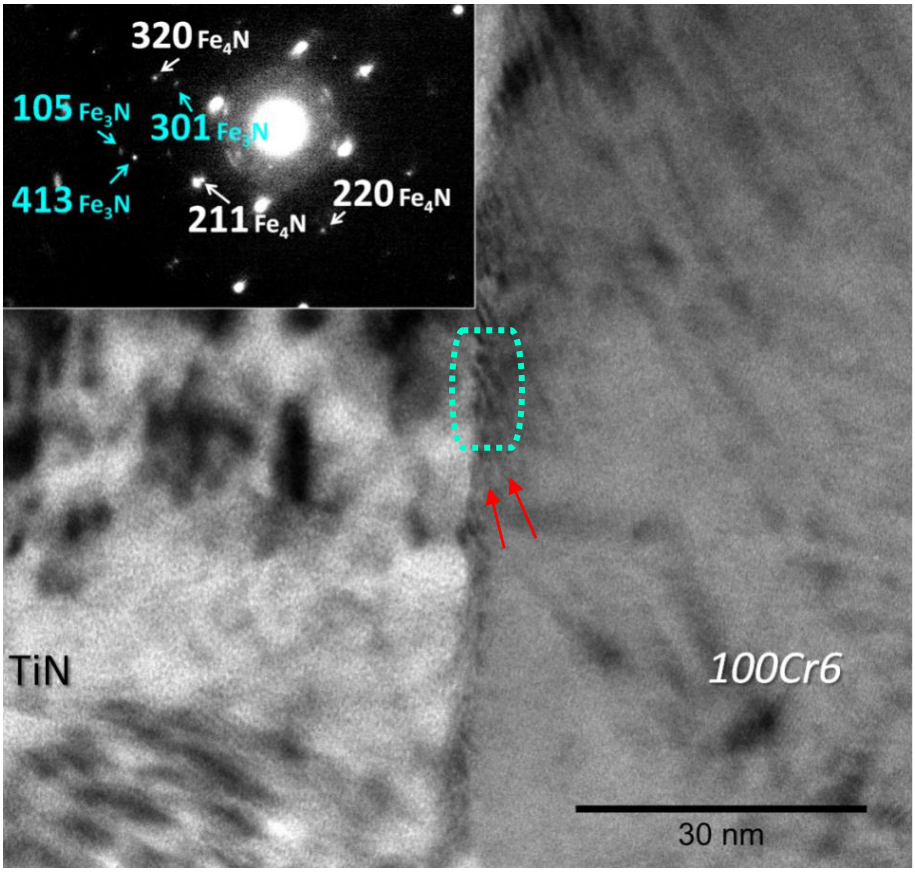


Figura 44 - Micrografia TEM - S1000N(TiN) e padrão de difração de elétrons mostrando a presença dos nitretos ε-$Fe_{2\text{-}3}N$ e γ'-Fe_4N**.**

A presença desses defeitos na rede é responsável pela maior difusividade necessária para a formação de nitretos ε-$Fe_{2-3}N$ que são mais ricos N. (41-42)

A região da interface revestimento de TiN/substrato é mostrado em detalhe na figura 44 (S1000N(TiN)). Em destaque (retângulo), a presença de franjas que foram formadas por consequência da incompatibilidade dos parâmetros de rede entre o revestimento e o substrato. A análise da difração de elétrons na região da interface revelou dois conjuntos de padrões de difração, correspondentes a ε-$Fe_{2-3}N$ e γ'-Fe_4N (indicadas pelas setas e indexação acima à esquerda). (88)

5.2.3 Topografia – AFM

As imagens da topografia dos revestimentos de TiN é apresentada na figura 45. A rugosidade final no filme é resultante da rugosidade inicial do substrato (discutido na série 1) e do processo de deposição (IBSD).

A amostra S(TiN) que não passou por pré-tratamento antes da deposição do filme, apresenta um substrato com menor nível de rugosidade resultante do polimento da preparação metalográfica, e em consequência o filme depositado também apresenta o menor índice, sendo o nosso padrão para as comparações.

O processo de nitretação via feixe de íons gera um pequeno aumento na rugosidade do material, que pode ser explicados pelos diferentes mecanismos que ocorrem durante a incorporação de N no processo de nitretação (expansão volumétrica, formação de nitretos e *sputtering*). (84-85) Dessa forma o filme depositado na amostra apenas nitretada SN(TiN) apresenta um pequeno aumento na rugosidade.

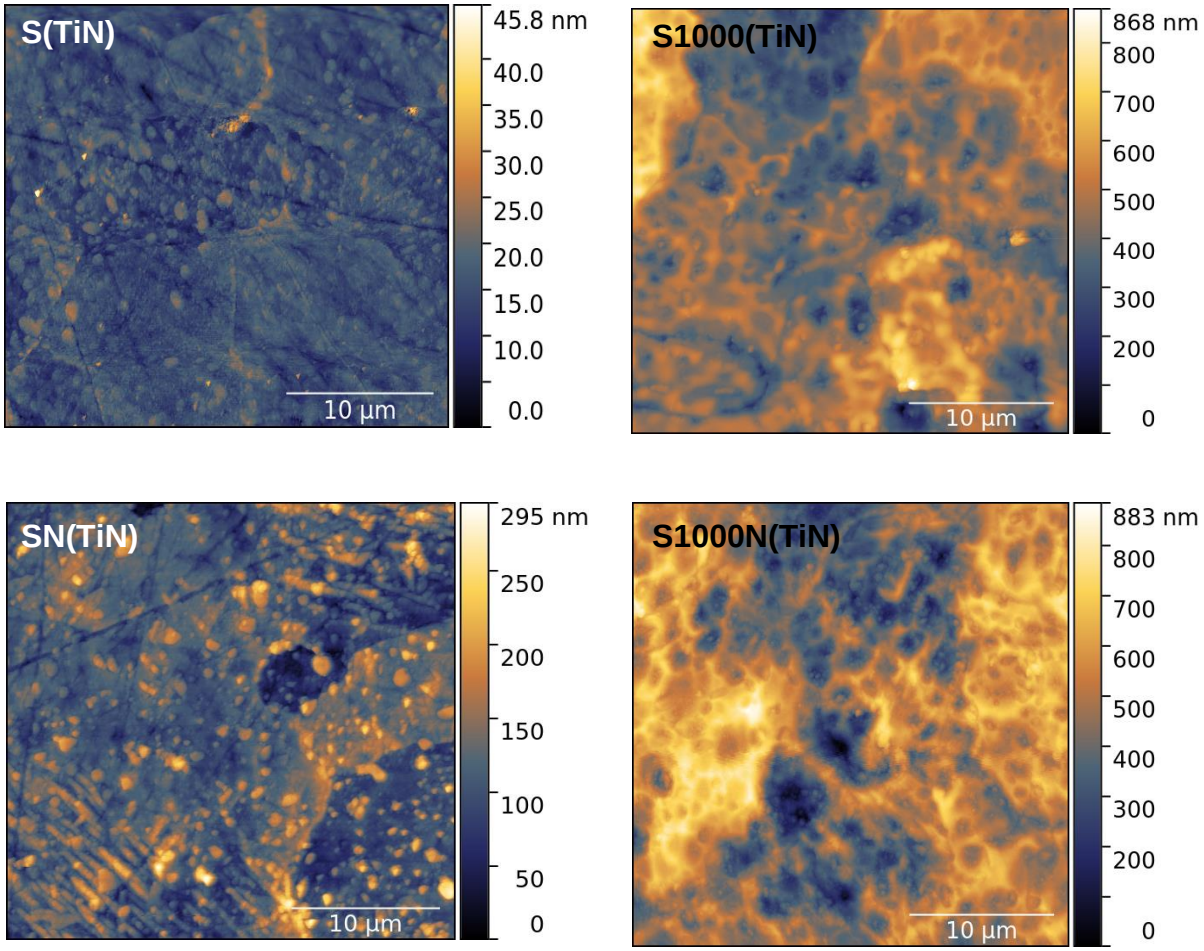


Figura 45 - Perfis de topografia superficial do revestimento de TiN obtidas por AFM – série 2.

O bombardeamento com íons de Xe^+ com energia 1000 eV causa um aumento na rugosidade do filme de TiN graças as mudanças na superfície do substrato geradas pelo impacto dos íons de Xe^+ durante o bombardeamento.(41, 43) Finalmente a combinação do bombardeamento e nitretação contribuíram para um maior aumento da rugosidade do filme de TiN. A evolução da rugosidade média superficial (R_a) em função do pré-tratamento que é apresentada na figura 46.

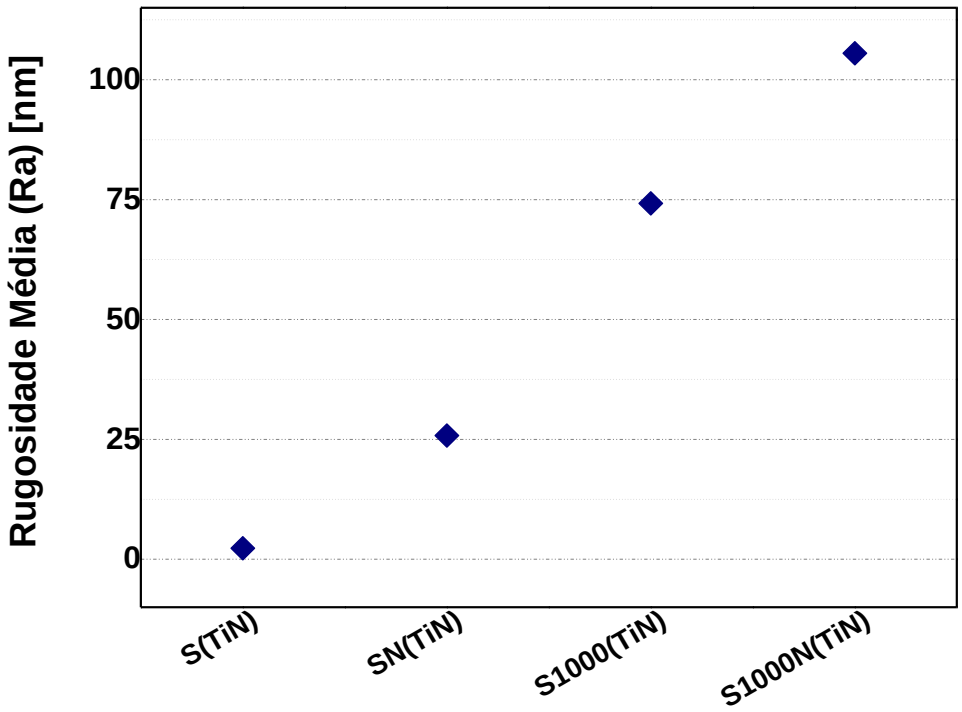


Figura 46 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.**

5.2.4 Fases

Na série 2 (figura 47), a amostra S(TiN), sem pré-tratamento e a S1000(TiN), somente bombardeada com Xe, são compostas pelas fases ferrita e Fe_3C que derivam do substrato 100Cr6 e TiN que corresponde ao revestimento. Nas amostras nitretadas via feixe de íons, a SN(TiN), apresenta a formação do nitreto de ferro rico em γ'-Fe_4N. Já a amostra S1000N(TiN) bombardeada e nitretada, apresenta na sua composição os nitretos em γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$ (seta no difratograma), e é complementada com a imagem de MET(setas) e a indexação do padrão de difração de elétrons apresentada na figura 44.

Observa-se um alargamento nos picos relacionado ao TiN no DRX em comparação com os picos da ferrita, o que sugere uma nanoestruturação (desordem) do filme. O revestimento é composto pela fase δ-TiN e os reflexos observados são (111), (220), (311), (222) e (200).

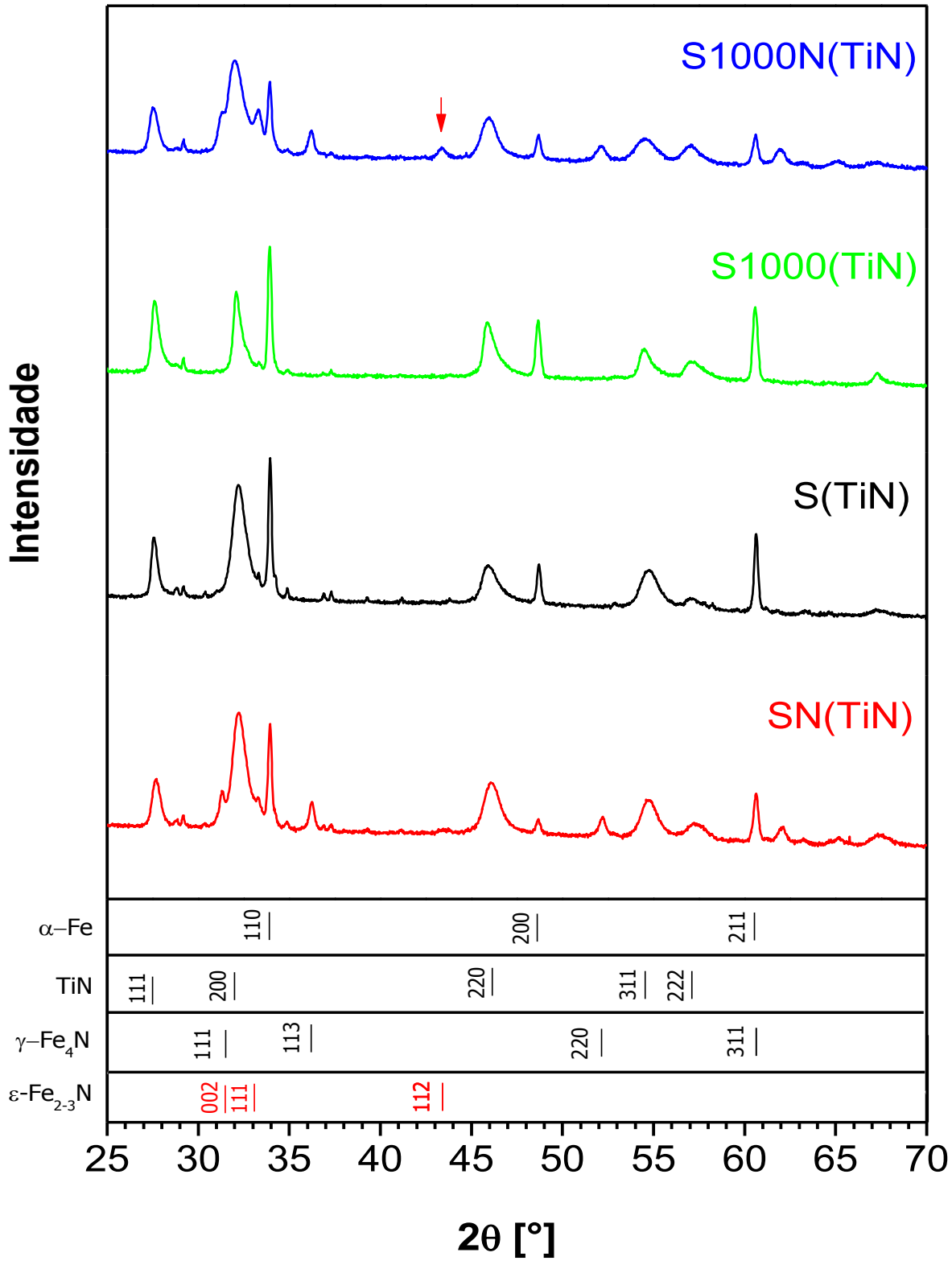


Figura 47 - Difração de raios X. Amostras série 2**.**

A estrutura cristalina do TiN é do tipo NaCl, sendo assim, o plano (111) é composto por apenas por átomos de Ti e o plano (200) por Ti e N. O plano (111) é o mais compacto e possui a menor energia superficial. A formação da orientação preferencial dos grãos em um plano vai depender da mobilidade dos átomos de Ti e N durante a formação do filme. A orientação preferencial (111) é comumente observada em PVD, enquanto (200) é frequentemente encontrada em CVD, mas pode ocorrer em IBAD. (1, 31, 61-63)

A presença dos vários picos de difração nos diferentes substratos sugerem que não há uma orientação preferencial do filme de TiN, também observado em PVD no aço 4140. (44)

5.2.5 Tensão residual

Os valores de tensão residual nos revestimentos de TiN são apresentados na figura 48.

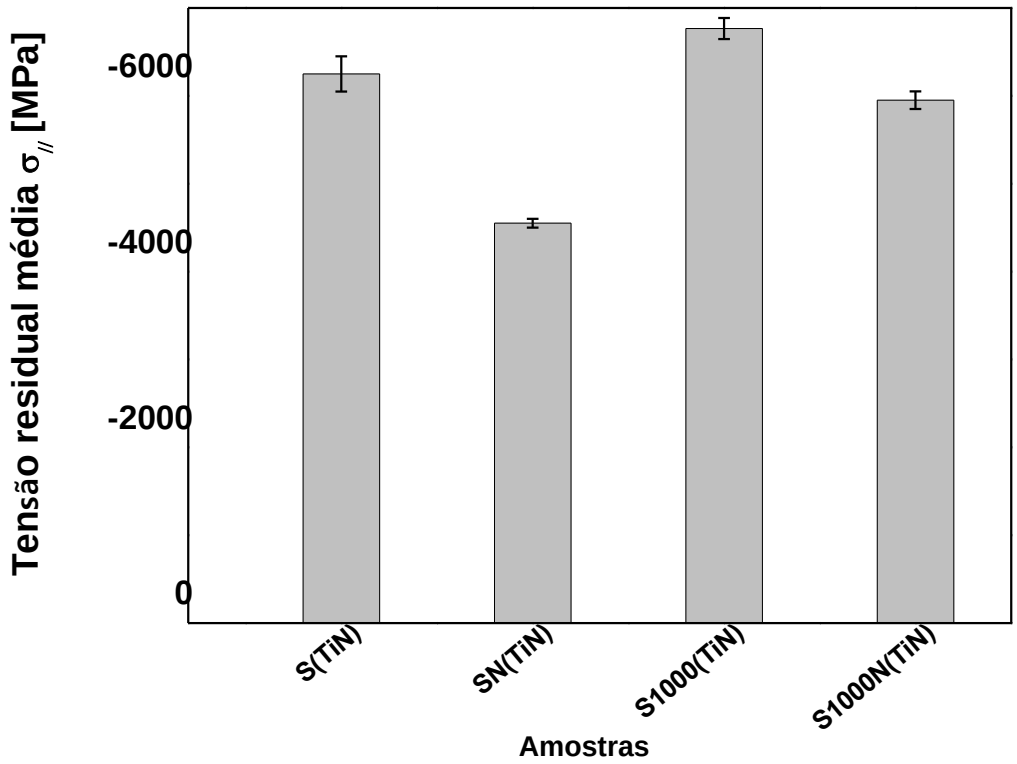


Figura 48 – Tensão residual média do filme de TiN (série 2).

Todos os filmes exibem uma alta tensão compressiva (- 6,25 ±0,2), (- 4,55 ±0,05), (- 6,77 ±0,12) e (- 5,95 ±0,1) GPa, para as amostras S(TiN), SN(TiN), S1000(TiN) e S1000N(TiN) respectivamente. Comparando-se os resultados, é possível observar que somente o bombardeamento com íons de Xe^+ não tem uma influência significante na tensão residual do filme de TiN.

Entretanto a nitretação causa uma redução significativa na tensão residual do revestimento de TiN. E o menor valor de tensão residual é observado na amostra apenas nitretada SN(TiN), possivelmente por apresentar em sua composição somente o nitreto γ'-Fe_4N que reduz o coeficiente de expansão térmica, CET, e aumenta a compatibilidade química entre o revestimento e o substrato.

Já o bombardeamento com íons de Xe^+ antes da nitretação a plasma causa um aumento nos valores de tensão no filme de TiN, tornando – o similar a amostra não tratada (S(TiN)), em razão da diferença no CET das fases presentes na interface com o revestimento: CET(γ'-Fe_4N) < CET (ε-$Fe_{2-3}N$) < CET (α-Fe) .

Nos revestimentos por IBSD pode ocorrer por três tipos de tensões: intrínseca, térmica e extrínseca.

A entrada de íons na superfície ou a colisão de átomos que deslocam outros da sua posição na rede cristalina, o que produz uma tensão intersticial, também classificada como tensão intrínseca. E por consequência, haverá uma expansão do filme para fora do substrato (nas laterais), e neste plano a camada não poderá expandir, e os átomos aprisionados causarão uma elevada tensão compressiva. (89)

A tensão térmica, que ocorre durante o processo de deposição, como resultado de diferenças nos coeficientes de expansão térmica do material do substrato e do revestimento. (68-90) Essa tensão gerada no resfriamento é influenciada pelos pré-tratamentos superficiais que podem alterar a composição das fases e consequentemente a média do coeficiente de expansão térmica (CET) nas proximidades da interface com o revestimento.

E a tensão extrínseca, advém por meio da interação química entre os componentes depositados e agentes químicos presentes nas regiões do filme durante ou depois da deposição. (88)

A figura 49 apresenta a curva da deformação interplanar -d hkl versus $\sin^2 \Psi$, obtida por várias medidas de difração para diferentes ângulos. É possível observar, então, que todas as amostras possuem tensão residual de compressão (m<0) e a distância interplanar para o plano {200} varia linearmente com $\sin^2 \Psi$, de acordo com

trabalhos anteriores. (63,90) As medições de DRX para a tensão residual foram realizadas em uma grande variedade de inclinações (da amostra em relação a sua normal original), confirmando que não há orientação preferencial como sugerido na análise dos difratogramas apresentado na figura 47.

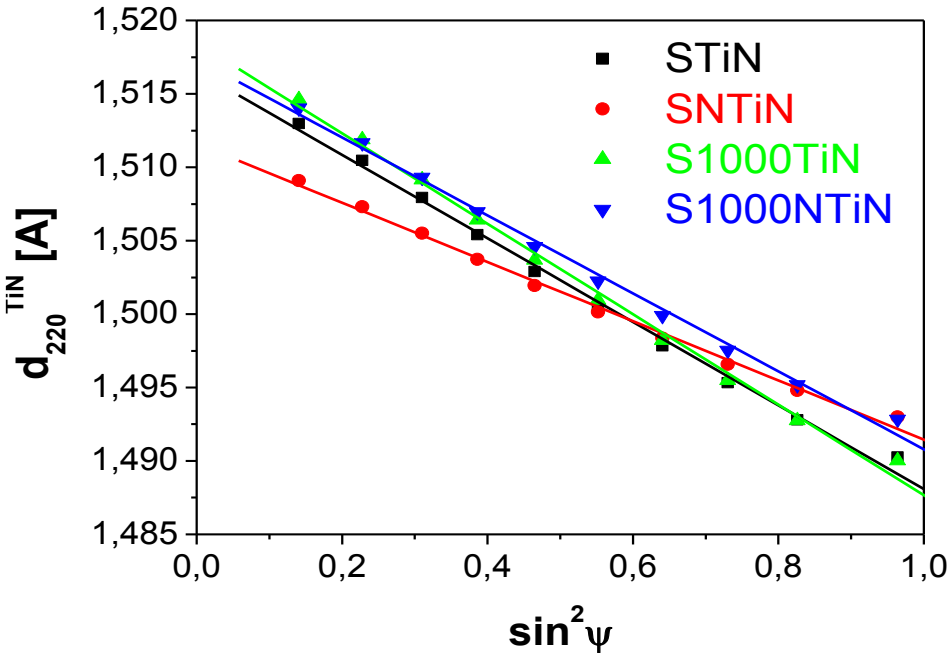


Figura 49 - Distribuição linear de d ^{hkl} versus sin² Ψ

5.2.6 Nanoindentação

A figura 50 apresenta os valores de dureza obtidas pelo modo *multiload* para as amostras da série 2. As medições são sensíveis a rugosidade da superfície contribuindo para a variação da medida em virtude da pela baixa carga utilizada nos primeiros ciclos. Outro fator é a microestrutura do material, dessa forma os valores dos erros estatísticos foram mais acentuados nas amostras nitretadas.

Os valores de dureza no filme de TiN estão em torno 24 GPa para as amostras S(TiN), SN(TiN) e S1000(TiN), e 18 GPa para a S1000N(TiN). É possível que a rugosidade excessiva no filme de TiN observada na figura 45, tenha contribuído para a diminuição da dureza no filme de TiN da amostra S1000N(TiN).

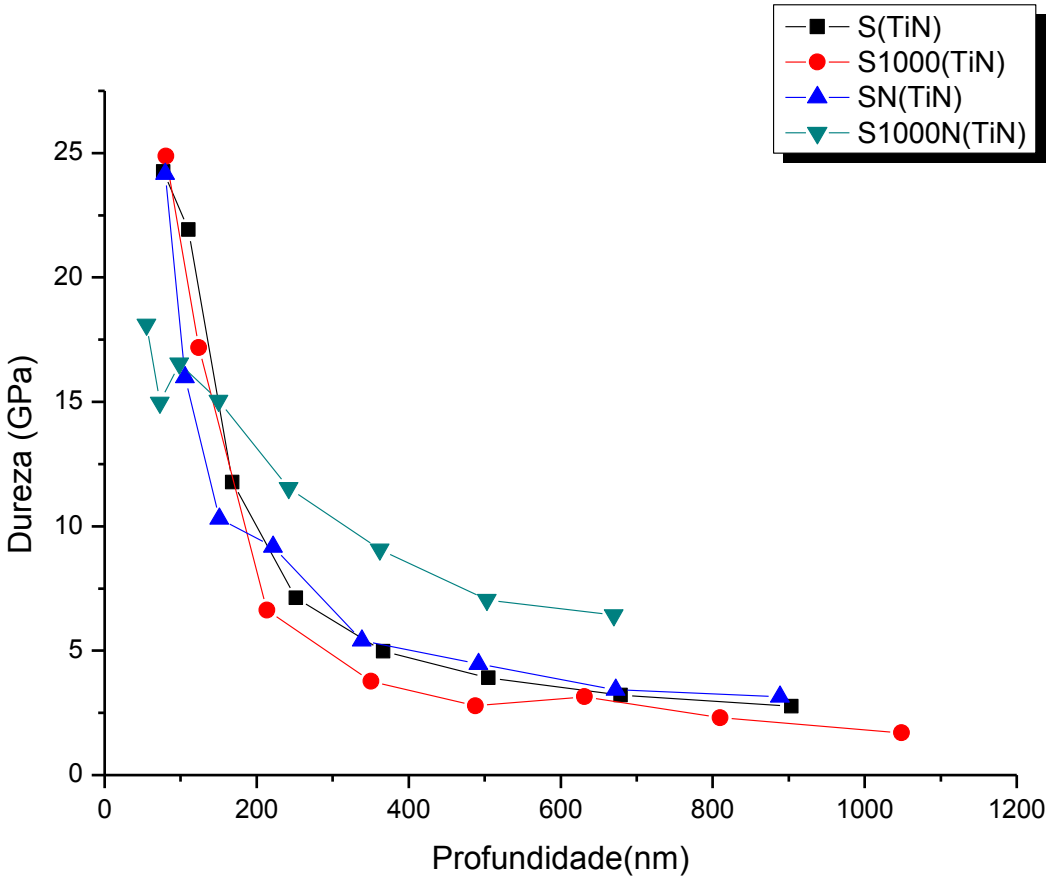


Figura 50 - Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade.

5.2.7 Desgaste

O volume médio desgastado no ensaio de desgaste para a série 2 é apresentada na figura 51. As amostras SN(TiN) e S1000(TiN), que receberam os pré-tratamentos individuais, apresentam melhor desempenho (menor volume desgastado) que para combinação dos pré-tratamentos, S1000N(TiN). O que comprova que o bombardeamento com íons de Xe^+ aumentou a dureza superficial do substrato de ordem similar à obtida pela nitretação (figura 50), possivelmente pelo aumento das tensões geradas. Também é a possível considerar a combinação de endurecimento e aumento da rugosidade (ambos superficial) que contribuíram para uma melhor adesão revestimento/substrato, uma vez que o revestimento foi removido durante o ensaio (trilha de desgaste).

A amostra S1000N(TiN) apresentou um desempenho no ensaio de desgaste similar a amostra sem tratamento (S(TiN)), neste caso,a baixa dureza do filme de TiN (Figura 50) e a rugosidade excessiva (Figura 45) pode ter contribuído para a má adesão do revestimento. A amostra SN(TiN) é a que apresenta o melhor resultado, possivelmente devido a sua baixa tensão residual e alta dureza.

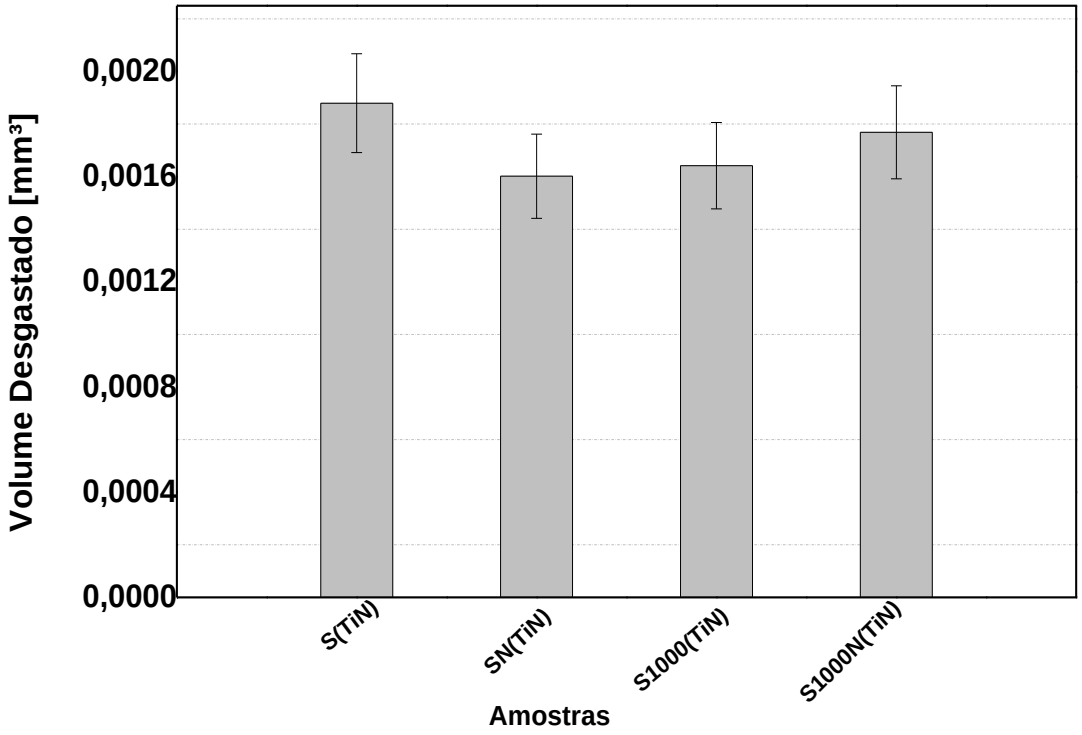


Figura 51 - Volume médio desgastado do filme de TiN (série 2)

5.3 Influência do bombardeamento de Xe^+ e nitretação a plasma pulsado no aço 100Cr6

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A figura 52 apresenta as amostras da série 3 (corte transversal). Os diferentes parâmetros da nitretação a plasma pulsado utilizados na preparação desta série levou à formação de uma zona de difusão na S400scb (Figura 52 (c) e (d)) enquanto

que na S400ccb tem-se a zona de difusão e nela tem-se formação de uma camada de nitretos (camada branca) (Figura 52 (e) e (f)).

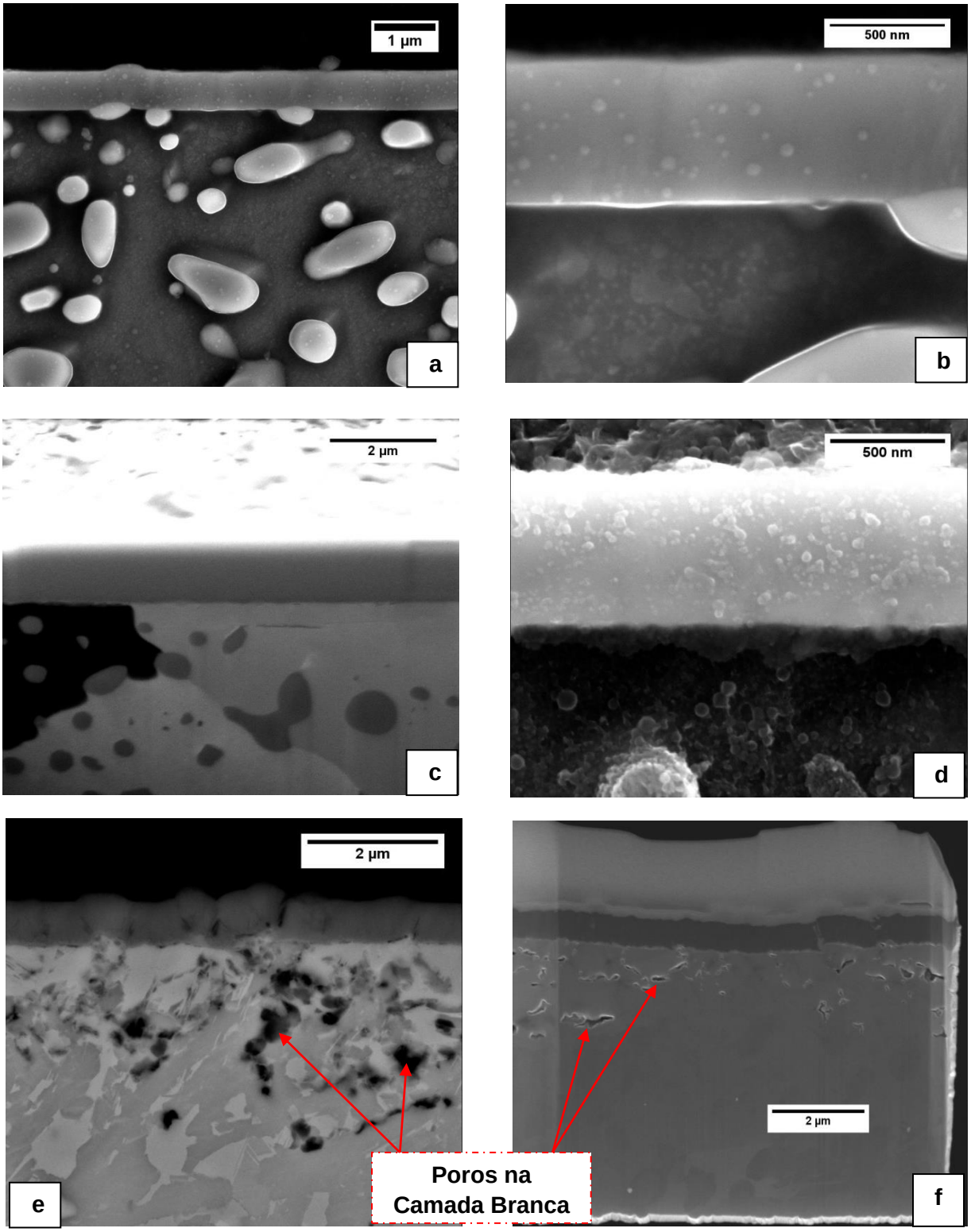


Figura 52 - Micrografia MEV - Amostras S400(TiN) (a) e (b); S400scb(c-Ga^+) e (d); S400ccb(e) e (f).

Detalhes do revestimento de TiN com espessura de ± 600 nm e a região da interface pode ser observadas na figura 52 (b) e (d).

A utilização de um microscópio *dual beam* possibilitou a realização de uma imagem com íons de Ga^+ da amostra S400scb(TiN) apresentada na figura 50 (c). Observa-se em detalhe o contorno de grão, a cementita globulizada, o filme de TiN e um filme de platina (depositado para a proteção durante a operação de desbaste). Como na figura 34 (série 1) não foi observado alguma mudança na microestrutura resultado dos pré-tratamentos (bombardeamento com Xe e/ou nitretação) nas amostras S400 e S400scb (Figuras 52 (a-d)).

Já a amostra S400ccb possui uma camada de nitretos porosa de aproximadamente 5 µm. Os poros observados são resultantes da formação de N_2 dentro do sólido durante a nitretação. Sua presença na camada de nitretos ε-$Fe_{2-3}N$ é reportada na literatura e sua origem está relacionada à formação das estruturas fora do equilíbrio no sistema Fe-N. Dentro do material a pressão interna é maior que na superfície (onde a pressão parcial e a atividade do nitrogênio são controladas) aumentando o potencial químico para a formação do "precipitado N_2" que é uma fase mais estável. (91-92) No caso do aço estudado a concentração de C presente também contribui para a formação de N_2, seja como aumentando a força motriz ou pela presença de carbonetos que facilita a nucleação dos poros. (92)

5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A figura 53 representa a amostra S400ccb(TiN). Com a fatia fina feita por FIB, é possível observar em detalhes o filme de TiN, a região da interface e a camada de nitretos. É possível confirmar que a formação dos poros ocorre abaixo da superfície e nos contornos de grãos. Um maior aumento da região da interface revestimento/substrato é ilustrado na figura 54.

A imagem de resolução atômica foi realizada na área em destaque (quadrado amarelo). Logo abaixo, têm-se a imagem de alta resolução. Em destaque as áreas onde foram gerados os padrões pela FFT. A indexação dos padrões (ao lado da imagem de alta resolução) correspondem às fases ε-$Fe_{2-3}N$ e γ'-Fe_4N, e complementam o difratograma apresentado a seguir (Figura. 58).

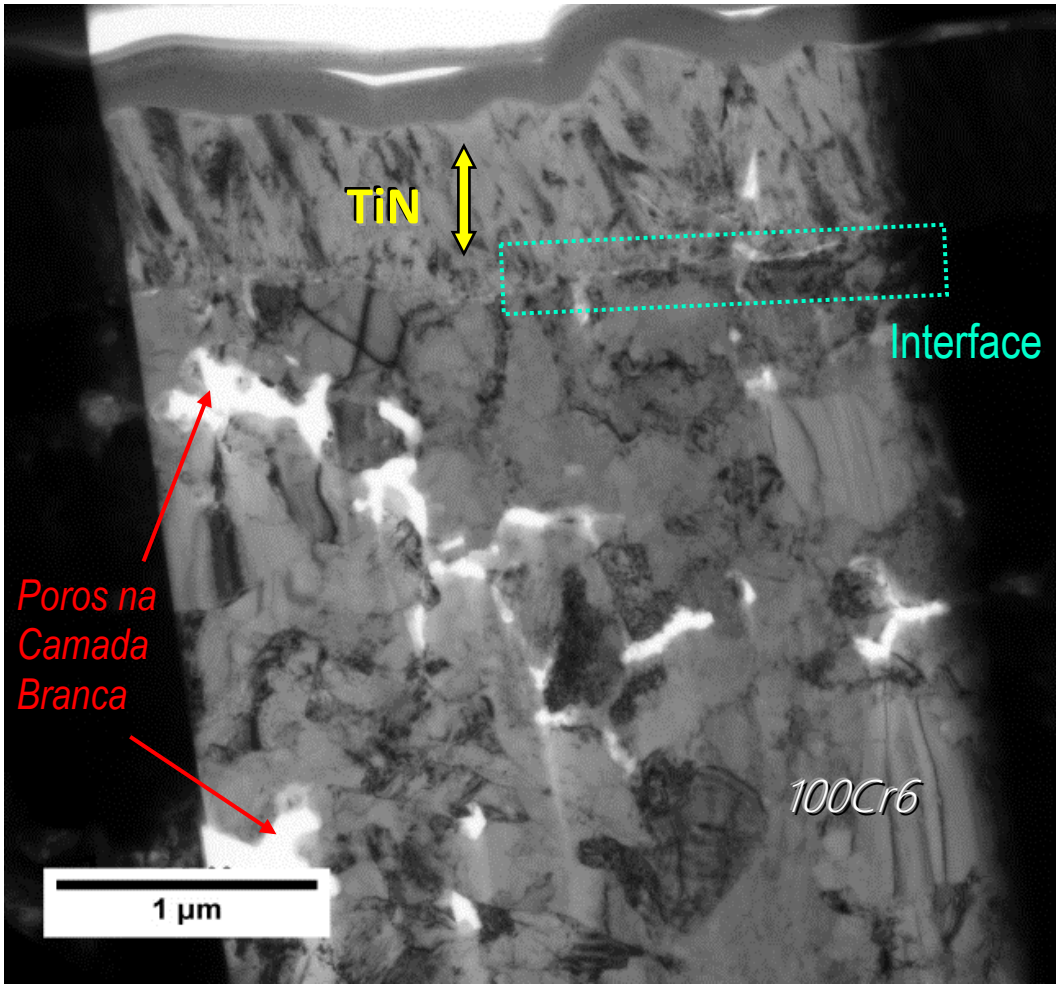


Figura 53 - Micrografia TEM: Amostra S400ccb(TiN).

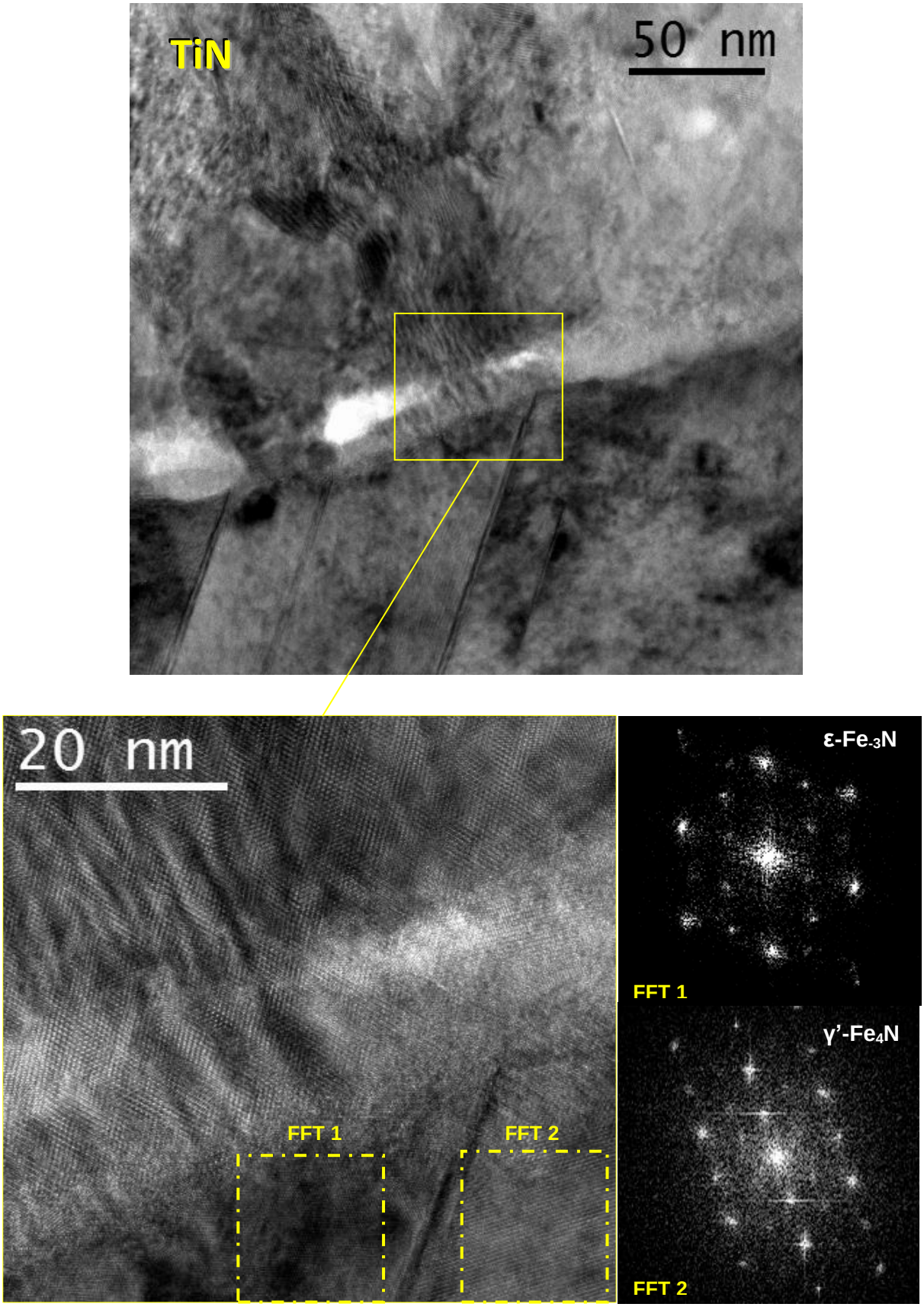


Figura 54 - Micrografia TEM- da amostra S400ccb(TiN) e FFT gerado pelo programa DigitalMicrograph -Gatan.Indexação dos padrões FFT 1 - ε-$Fe_{-3}N$ eixo de zona [0001]; FFT 2 - γ'-Fe_4N eixo de zona [001]

5.3.2.1 Análise química

As figura 55 apresenta o mapeamento químico da amostra S400ccb(TiN), observa-se o filme de TiN e o substrato, nessa análise, foi possível detectar a presença de N que juntamente com o Ti formam o revestimento, e O que indica uma contaminação na região analisada.

Mesmo com a limpeza realizada com o bombardeamento de Ar, a contaminação na nitretação por plasma é comum, já que uma pequena concentração O pode vir dos canais do vácuo, vapor de água adsorvido na câmara, contaminação dos gases ou no carregamento destes. (92)

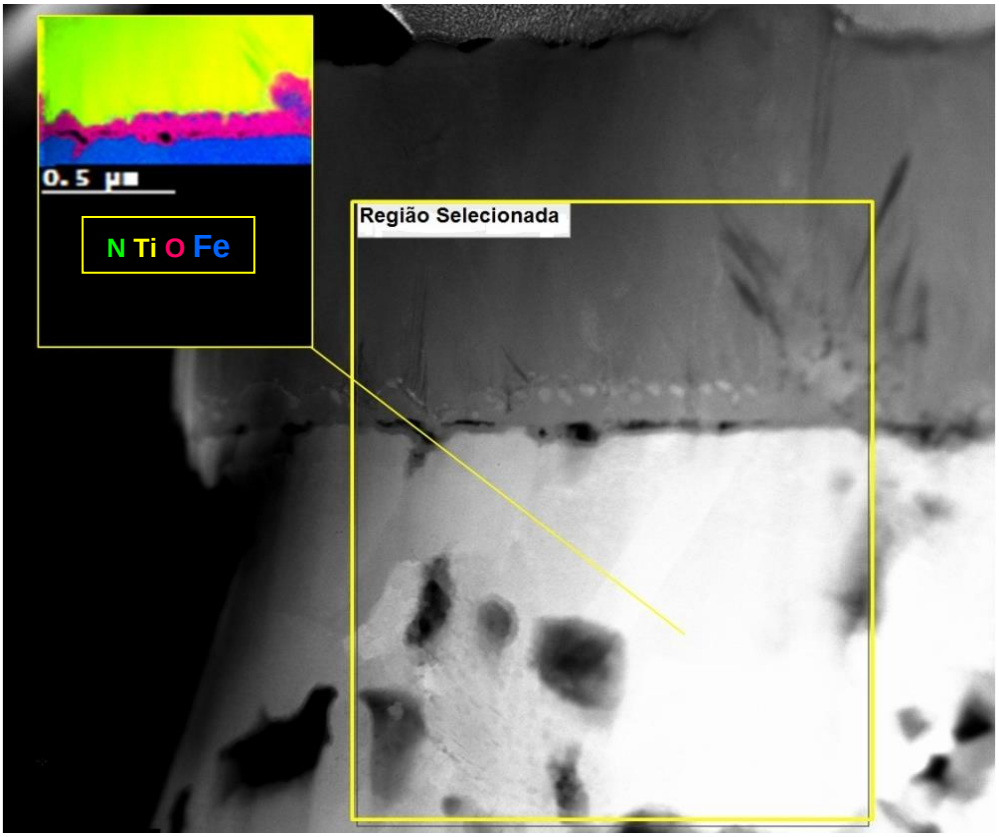


Figura 55 - Micrografia MEV e Mapeamento químico - EDS. Amostra S400ccb(TiN).

5.3.3 Topografia – AFM

A rugosidade média das amostras da série 3 são apresentadas na figura 56. A amostra S400(TiN) foi apenas bombardeada e será o nosso padrão de comparação para essa série. Um pequeno aumento na rugosidade é observado na amostra S400scb(TiN), logo, o processo de nitretação a plasma pulsado gera um pequeno aumento na rugosidade do filme de TiN, fato também observado para a nitretação via feixe de íons na série 2. (44, 84-85)

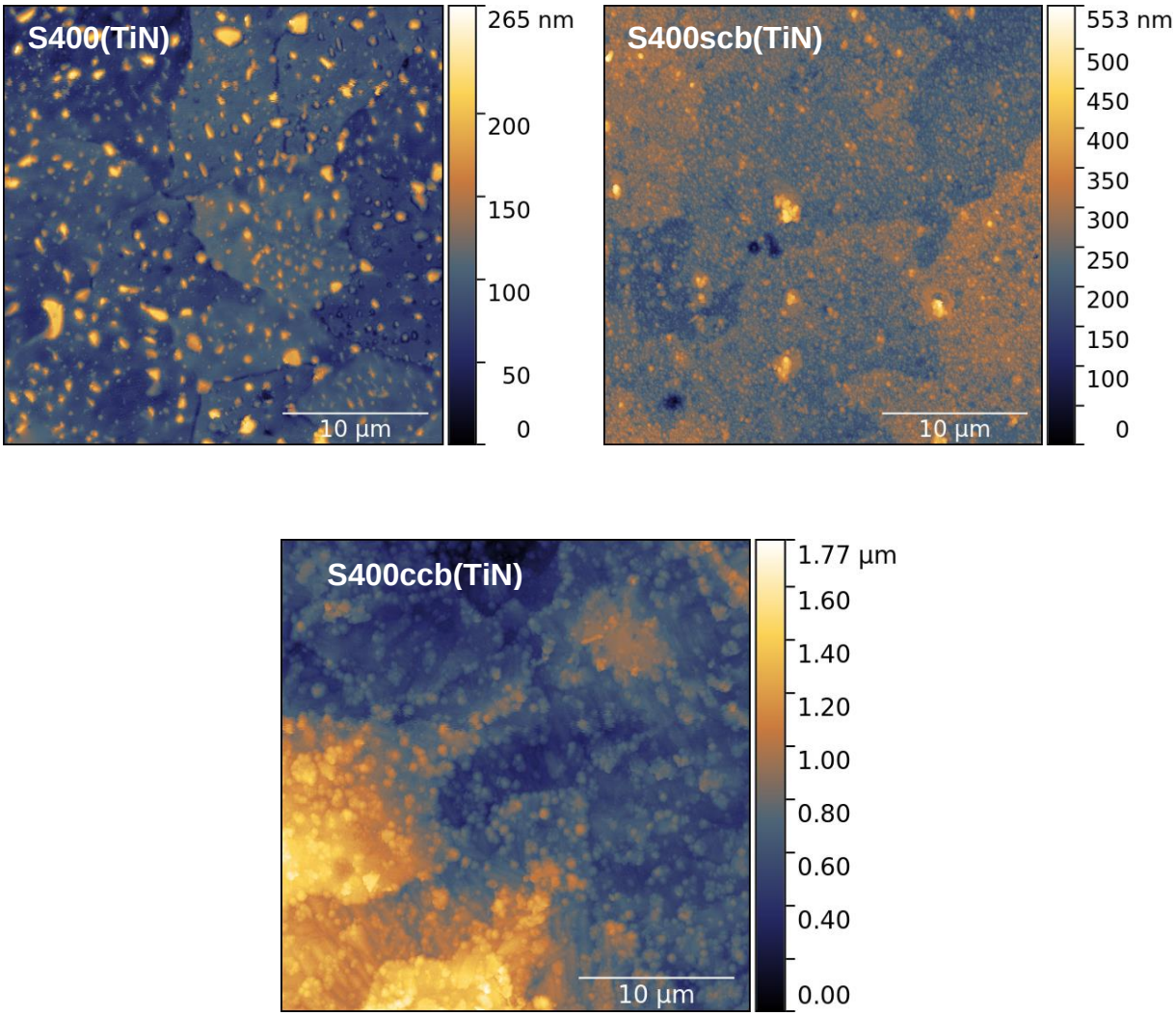


Figura 56 - Perfis de topografia superficial do revestimento de TiN obtidas por AFM – série 3.

Entretanto na amostra S400ccb(TiN) o aumento é de aproximadamente 8 vezes se comparada com a S400scb(TiN) que possui a zona de difusão sem formação da camada de compostos.

Esse grande aumento na rugosidade é consequência da formação dos poros na camada branca (Figuras 52 (e, f) e 53). A rugosidade superficial aumenta porque os grãos podem ser deslocados, e parcialmente empurrados para fora da superfície. Durante a formação dos poros há um aumento da pressão interna gerada pela expansão volumétrica que ocorre na formação dos "precipitados de N_2". (92) A evolução da rugosidade em função do pré-tratamento é ilustrada na figura 57.

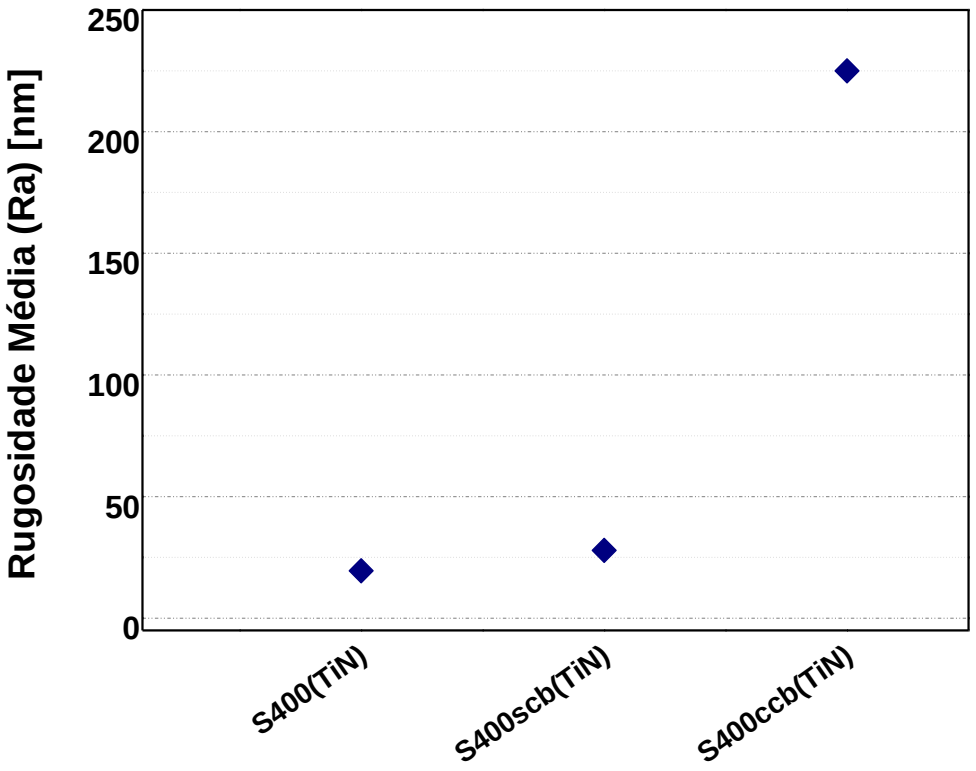


Figura 57 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.**

5.3.4 Fases

O difratograma na figura 58 apresenta as fases que compõe a série 3.

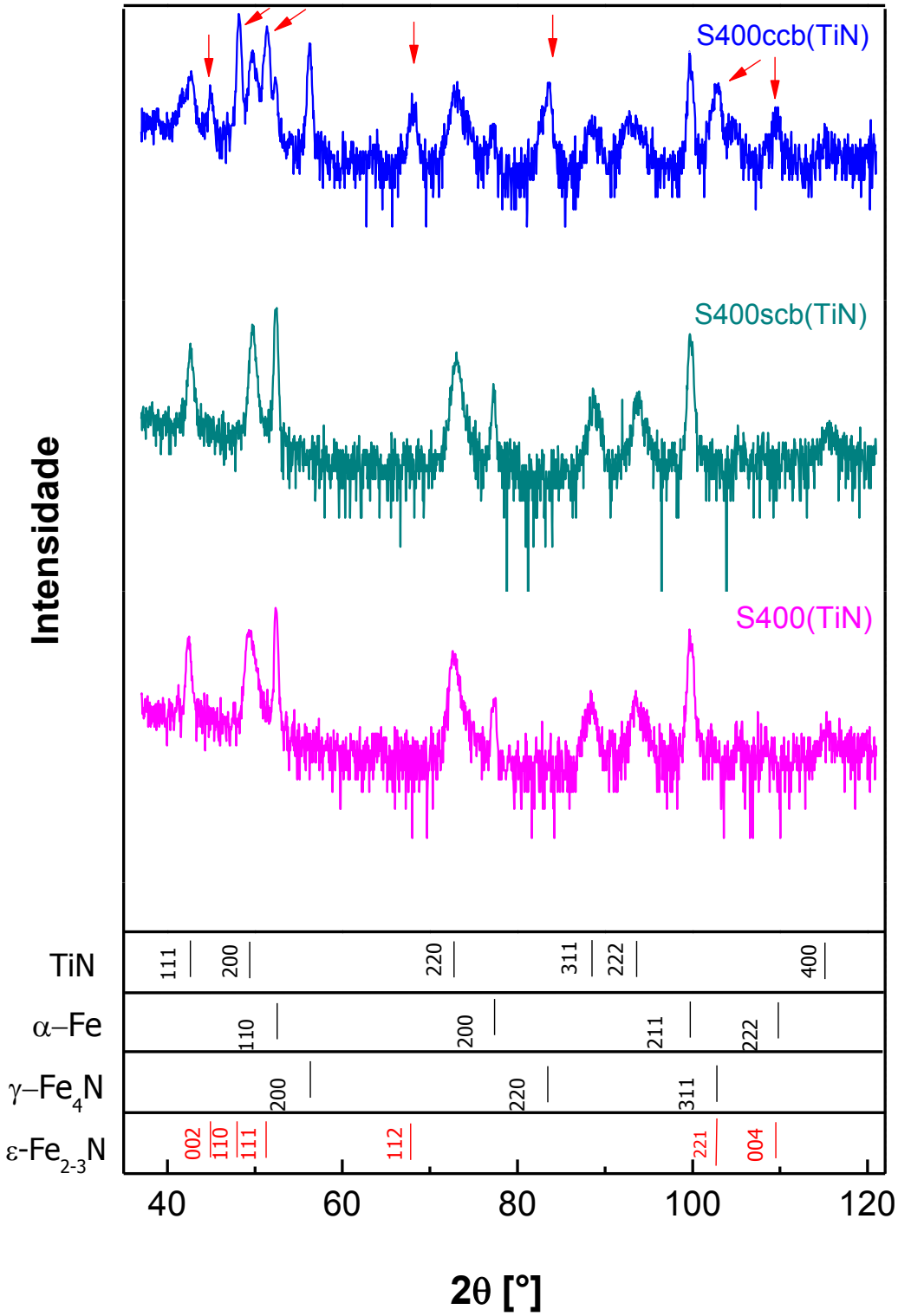


Figura 58 - Difração raios X-Amostra série 3.

A amostra S400(TiN) é composta por ferrita e cementita associadas ao substrato e TiN ao revestimento. Na amostra S400scb(TiN) não foram observados os picos de difração associados aos nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$. Entretanto, os reflexos da ferrita (picos largos) confirma a desordem na rede, possivelmente gerada pela implantação de N. (86)

Já amostra S400ccb(TiN), embora parâmetros utilizados na preparação levariam à formação de uma camada monofásica de ε-$Fe_{2-3}N$, esta, apresenta em sua composição os nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$, que também foram identificados na análise por TEM (figura 54). A presença do nitreto γ'-Fe_4N está possivelmente associado a "*perda de N*" durante a formação dos poros gerados na camada de nitretos (figuras 52 (e) e (f); 53), e ao aumento da rugosidade (figura 56).

Para o revestimento de TiN, também se observa um alargamento dos picos como na série 2, sugerindo uma nanoestruturação do filme. (44) O revestimento é composto pela fase δ-TiN e os reflexos observados são: (220), (311), (222), (400) e (111). Como observado na série 2, a presença de vários picos sugerem que não há direção preferencial no revestimento de TiN. (65, 97)

5.3.5 Tensão residual

Os valores de tensão residual nos revestimentos de TiN são apresentados na figura 59. Todos os filmes exibem uma alta tensão compressiva (- 6,46 ±0,4), (- 4,32 ±0,17), (- 3,12 ±0,21) GPa, para as amostras S400(TiN), S400scb(TiN) e S400ccb(TiN) respectivamente. Como já observado na série 2, somente o bombardeamento com íons de Xe^+ não tem uma influência significante na tensão residual do filme de TiN, e a duas séries apresentados valores aproximados.

Nesta série, a nitretação via plasma pulsado também causou uma redução significativa na tensão residual no filme de TiN. A amostra S400ccb(TiN) apresenta o menor valor de tensão residual, possivelmente pela a presença de poros.

Nos revestimentos duplex, onde há uma deposição de um revestimento duro sobre um aço nitretado, ocorre a formação de uma zona de difusão entre o filme e o substrato. (93-94) Isso ocorre devido à alta energia dos íons durante o IBSD que gera uma transferência de elementos químicos que atravessam a interface

revestimento/substrato, levando a formação de uma camada interna rica em Ti. Nas amostras nitretadas, pode ocorrer uma reação com N na zona de difusão e melhorar a adesão e a compatibilidade química entre o revestimento de TiN e o substrato. O que contribui para a redução da tensão residual no filme de TiN. (44)

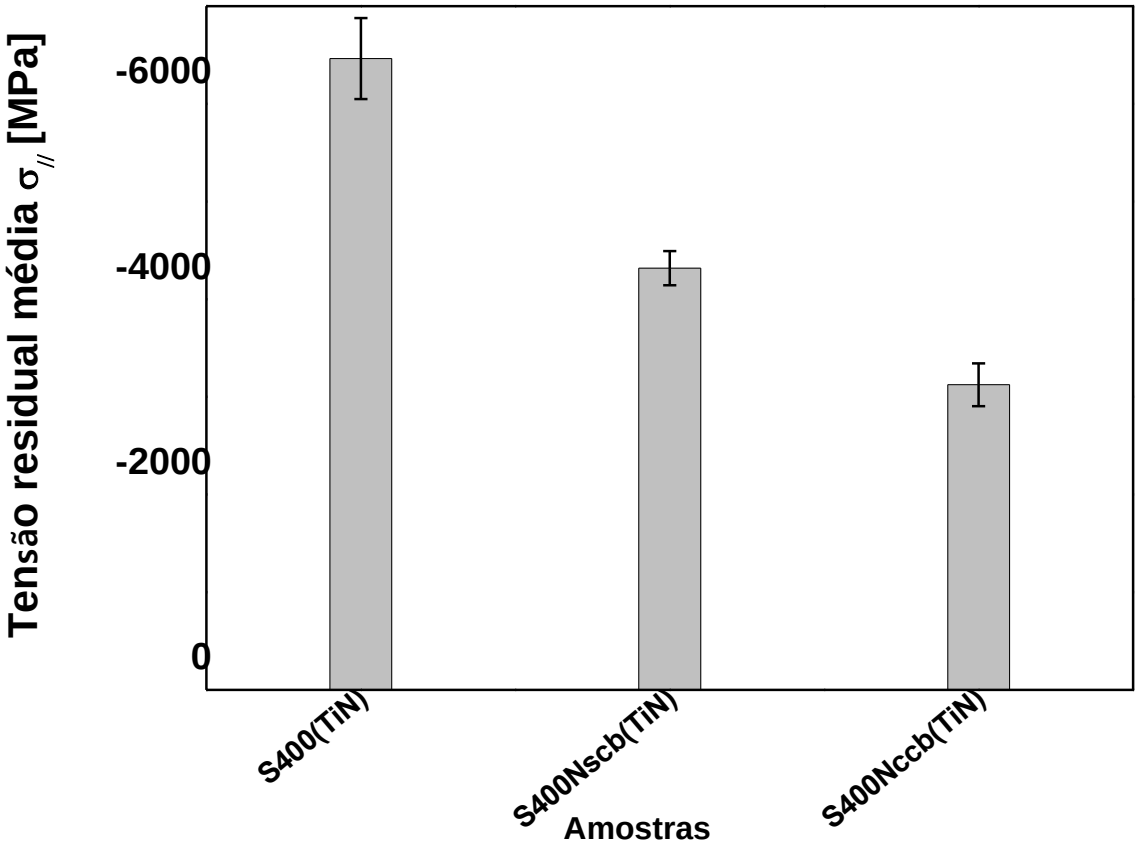


Figura 59 - Tensão residual média do filme de TiN (série 3).

5.3.6 Nanoindentação

Para a série 3 realizou-se a nanoindentação no modo multiload e os valores de dureza em função da profundidade são apresentados na figura 60. Como apresentado na série 2, as medições são sensíveis a rugosidade da superfície contribuindo para a variação da medida, baixa carga utilizada nos primeiros ciclos. Outro fator é a microestrutura do material, dessa forma os valores dos erros estatísticos foram mais acentuados na amostra com a camada de nitretos.

A maior dureza superficial no início do ensaio é apresentada pela amostra S400(TiN), confirmando que o bombardeamento com íons de Xe^+ aumentou a dureza superficial do substrato, melhorando a compatibilidade entre o aço e o filme de TiN.

As amostras nitretadas apresentam a mesma dureza inicial, e durante a realização das indentações o comportamento da dureza para a mesma carga aplicada são ligeiramente diferentes. Para a amostra S400scb(TiN) a dureza superficial da se mantém elevada nos dois primeiros ciclos e apresenta um gradiente de dureza mais suave em comparação com a amostra S400ccb(TiN). Possivelmente, o comportamento da amostra S400ccb(TiN) ocorre pela presença dos poros na camada branca.

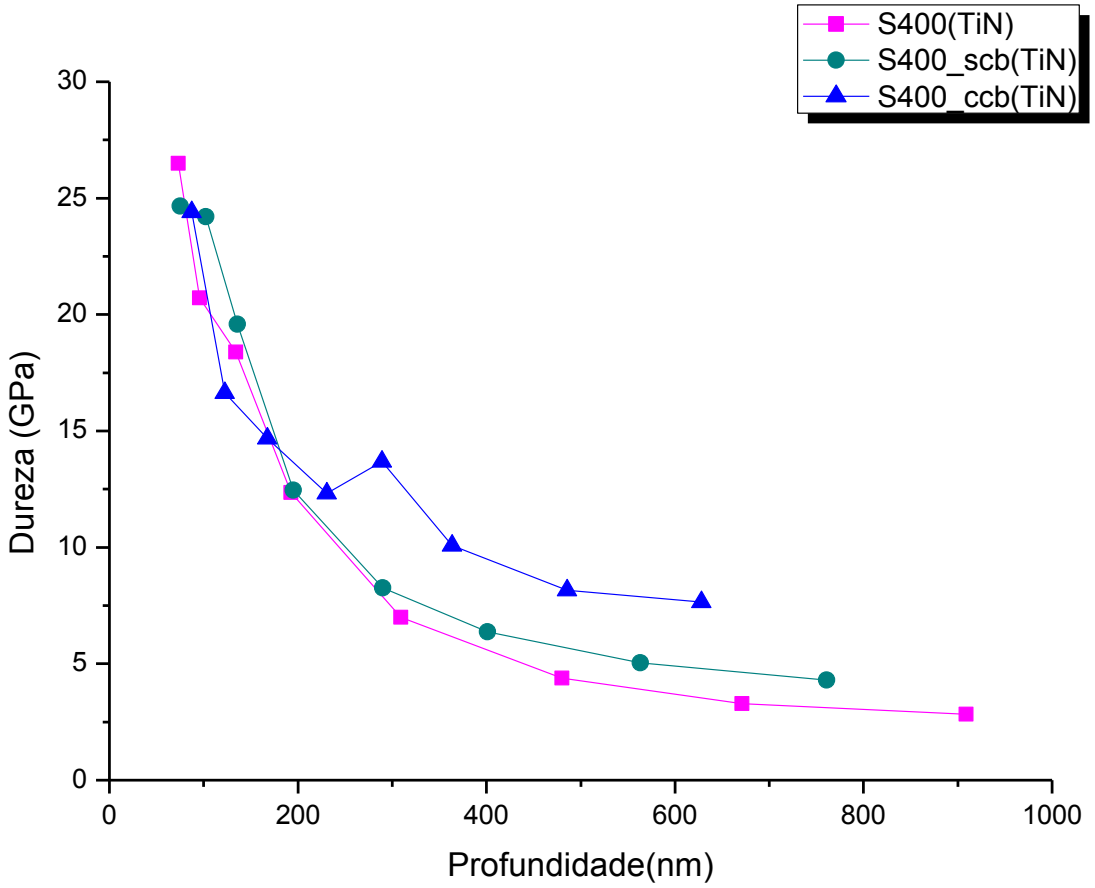


Figura 60 - Nanoindentação modo multiload. Dureza em função da Profundidade.

5.3.7 Desgaste

O volume médio desgastado nos filmes de TiN (série 3) é apresentada na figura 61.

A amostra S400(TiN) apresentou um comportamento similar as amostras nitretadas, confirmando que o bombardeamento íons de Xe^+ contribuiu para o aumento da dureza superficial do substrato de ordem similar à obtida pela nitretação observada na figura 59, fato também observado na série 2. O melhor desempenho no ensaio de desgaste foi realizado pela amostra S400scb(TiN) que apresenta o melhor gradiente de dureza, confirmando a presença de N em maiores concentrações e uma tensão residual menor que a amostra S400(TiN). Enquanto que a amostra S400ccb(TiN) apresenta um comportamento similar a S400(TiN) devido a presença dos poros e a alta rugosidade do filme de TiN tenham contribuído para a perda do desempenho na amostra S400ccb(TiN).

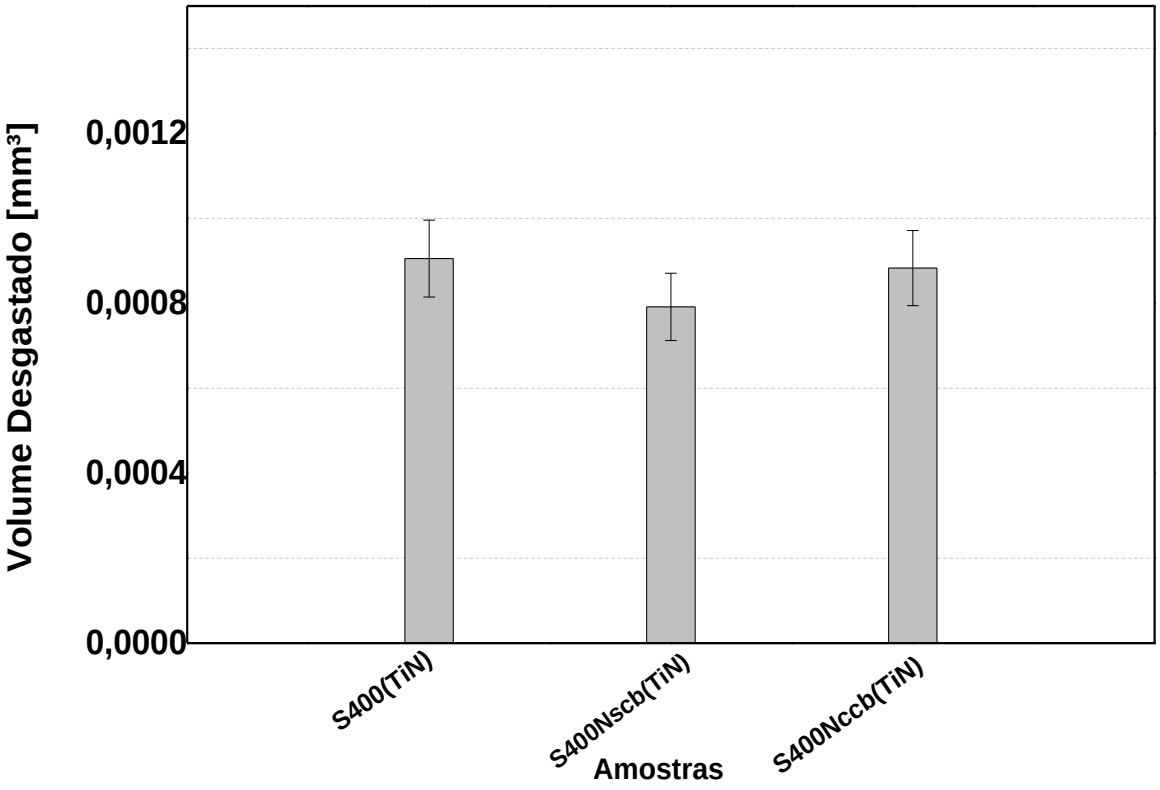


Figura 61 - Volume médio desgastado do TiN sobre as diferentes amostras

5.4 Comparação entre as rotas de pré-tratamentos

Na busca por materiais híbridos com elevada resistência ao desgaste, estudadas as 3 séries já citadas.

Os parâmetros escolhidos para os pré-tratamentos nos permite algumas comparações (Tabela 2-4).

Para as amostras bombardeadas e nitretadas via feixe de íons, série 1 e 2, é possível observar as mudanças significativas de rugosidade no revestimento de TiN em função da rugosidade inicial do substrato(Figuras 33 e 43), por exemplo, as amostras S1000 (R_a: 74,2 nm) e S1000(TiN) (R_a: 105,5 nm); S1000N (R_a: 44,7 nm) e S1000N(TiN) (R_a: 105,5 nm).

Também é possível confirmar a maior concentração de N nas amostras que foram bombardeadas com íons de Xe+ com 1000 eV tanto pelos difratogramas (Figuras 37 e 47) que apresentam a fase ε-$Fe_{2-3}N$ quanto para os ensaios de nanodureza (Figura 39 e 50).

Devido aos parâmetros escolhidos para a série 3, os pré-tratamentos das amostras não podem ser comparadas diretamente com as séries 1 e 2. Sendo assim, para comparação será considerado o conjunto dos pré-tratamentos de modificação de superfícies e deposição do revestimento.

A figura 62 mostra a evolução da rugosidade média no filme de TiN em para as amostras das séries 2 e 3. Pelos parâmetros escolhidos é possível observar que a rugosidade final do filme depositado sobre a camada branca porosa, S400ccb (R_a: 225 nm) é muito maior que o filme depositado no substrato bombardeado a 1000 eV e nitretado via feixe de íons, S1000N(TiN) (R_a: 105,5 nm).

Os pré-tratamentos geram mudanças significativas na rugosidade do revestimento de TiN. E um fenômeno que pode confirmar as mudanças na superfície do filme de TiN em função dos pré-tratamentos é a cor tradicional do revestimento de TiN que mudou de brilhante para mate juntamente com a evolução da rugosidade (figura 63). Isso ocorre em virtude das consideráveis irregularidades na superfície do revestimento. (62)

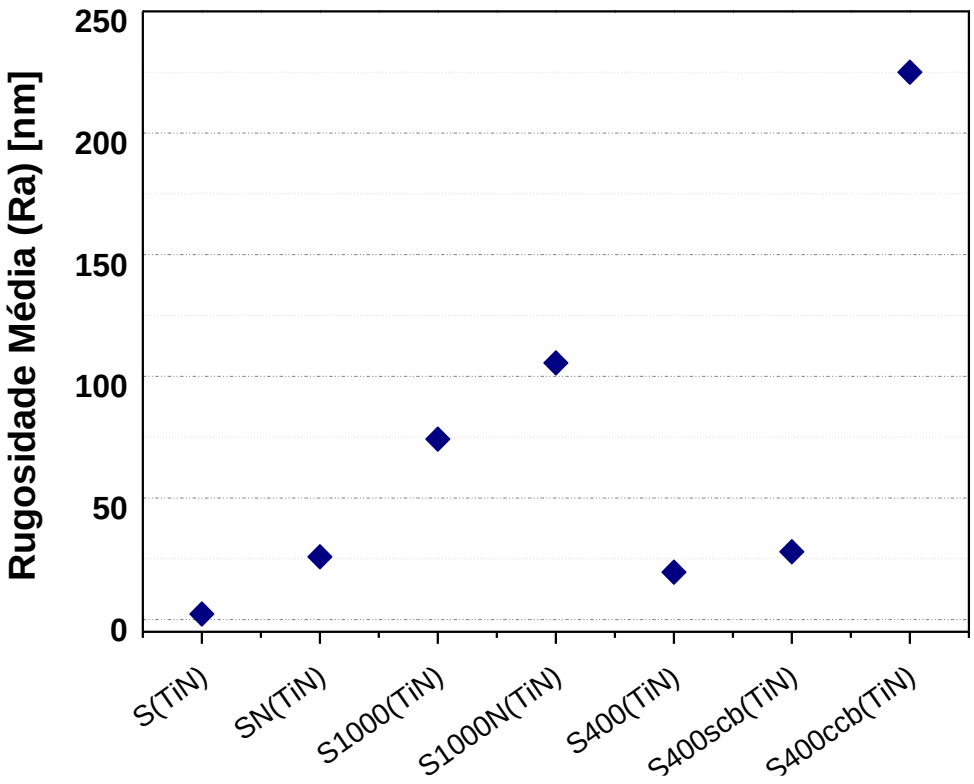


Figura 62 - Evolução da rugosidade média R_a em função do pré-tratamento superficial**.**

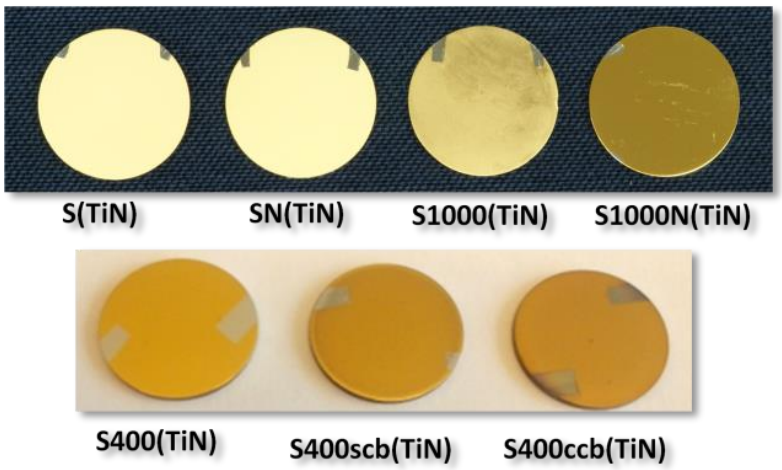


Figura 63 - Topografia filme de TiN- reflexo da luz no filme de TiN.

A figura 64 exibe os valores de desgaste para as duas rotas com revestimento duplex. A série 1 apresenta um volume desgastado médio entre 0,0015-0,0020 mm^3 enquanto que a série 3 apresenta 0,0008 – 0,00010 mm^3. O conjunto dos parâmetros escolhidos para a série 3 (Tabela 4) levou ao melhor desempenho no ensaio de desgaste se comparado com a série 2 (Tabela 3).

Nos revestimentos duplex, onde um filme cerâmico duro é depositado em um substrato nitretado, uma zona de transição é gerada entre o substrato e o revestimento. (93-94) Isso ocorre por causa da alta energia dos íons durante o processo de deposição (IBSD) que promove a transferência de elementos químicos através da interface revestimento/substrato, gerando a formação de uma interface rica em Ti. Para as amostras nitretadas, é possível que ocorra uma reação com o N aumentando a adesão e a compatibilidade química entre o revestimento de TiN e o substrato. Sendo assim, é possível observar que os melhores comportamentos em desgaste são para as amostras SN e S400scb(TiN), embora com diferentes parâmetros de energia de bombardeamento de Xe e nitretação De todas as rotas estudadas, a amostra S400scb(TiN) apresenta a melhor resistência ao desgaste.

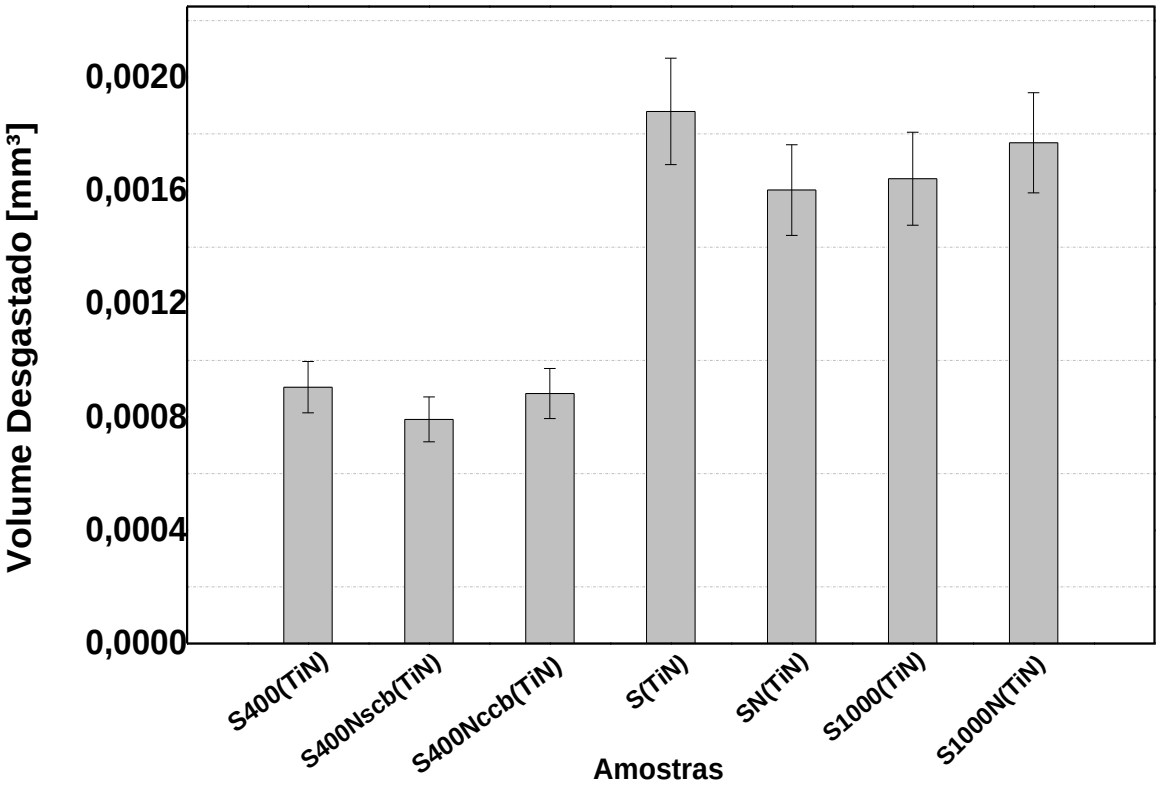


Figura 64 - Volume médio desgastado do TiN sobre as diferentes amostras

6 CONCLUSÕES

Foi estudado o efeito do bombardeamento com íons de Xe^+ com energias de 400 e 1000 eV como pré-tratamento para o revestimento duplex (nitretação e revestimento duro). Os resultados apresentados neste estudo permite concluir que o bombardeamento de íons de Xe^+ gera refinamento de grãos, texturização, e aumenta a densidade de defeitos na estrutura cristalina na superfície tratada em função da energia utilizada contribuindo assim para a difusão do nitrogênio no processo de nitretação.

A combinação dos pré-tratamentos bombardeamento com íons de Xe^+ com energia de 1000 eV e nitretação(via feixe de íons) levou a remoção de material (*sputtering*) e um aumento significante na rugosidade superficial no substrato e no filme de TiN. Enquanto que uma energia menor (400 eV) reduziu o *sputtering* na superfície do substrato contribuindo para melhor adesão entre o revestimento e o substrato.

O bombardeamento de Xe com energia de 1000 eV seguido da nitretação (via feixe de íons) levou a formação dos nitretos γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$ enquanto que o bombardeamento de Xe com energia de 400 eV levou a formação apenas do nitreto γ'-Fe_4N. A presença do nitreto ε-$Fe_{2-3}N$ confirma uma maior retenção de N na zona de difusão.

A formação de camada branca porosa aumentou consideravelmente a rugosidade do filme de TiN, devido a formação dos poros.

Os filmes de TiN depositados por IBSD apresentam tensão residual compressiva.

Das amostras avaliadas, a amostra S400scb(TiN) apresentou o melhor desempenho no ensaio de desgaste atribuído ao conjunto das propriedades adquiridas pelas combinações dos pré-tratamentos (bombardeamento com Xe com energia de 400eV, nitretação a plasma pulsado (520°C)) e a deposição do filme de TiN por IBSD (500°C – 240 min).

.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O campo de desenvolvimento de materiais híbridos nanoestruturados é promissor. Sugerem-se as seguintes investigações:

A influência dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ e nitretação por feixe de íons na microestrutura martensítica do aço 100Cr6 e nas propriedades mecânicas do revestimento de TiN depositado por IBSD nos substratos pré-tratados.

Os efeitos dos pré-tratamentos de bombardeamento com íons de Xe^+ com energia de 400 eV, nitretação de plasma pulsado com uma temperatura e tempo de implantação maior na microestrutura globulizada do aço 100Cr6 e nas propriedades mecânicas do filme de TiN depositado por IBSD nos substratos pré-tratados.

Das propriedades mecânicas no revestimento de TiN em um substrato 100Cr6 globulizado bombardeamento com íons de Xe^+ com energia de 400 eV, nitretação de plasma pulsado com camada branca monofásica de γ'-Fe_4N.

REFERÊNCIAS

1 MA, C.-H.; HUANG, J. -H.; CHEN, H. Texture evolution of transition-metal nitride thin films by ion beam assisted desposition. **Thin solid films**, v. 446, p. 184-193, 2004.

2 TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering**, v. 45, p. 1-88, 2004.

3 RAMOS, S. M. M. et al. The effects of xenon bombardment on the dissolution and reprecipitation of carbonitrides produced in nitrogen-implanted low carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 45 issues, 1-3, p. 255-262, 1991.

4 MOTTU, N.; VAYER, M.; ERRE, R. Xe and Mo implantation on austenitic stainless steel: structural modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, p. 165–173, 2004.

5 BASSO, R. L. et al. Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1293-1297, 2009.

6 OCHOA, E. A. et al. Enhancced nitrogen diffusion induced by atomic attrition. **Apllied Physics Letters**, v. 88, p. 254109, 2006.

7 OCHOA, E. A.; FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F. Nitriding of AISI 4140 steel by a low energy broad ion source. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 24 (6), p. 2113-2116, Nov/Dez 2006.

8 ASM METALS HANDBOOK. Surface engineering. 9ª. ed. Ohio: [s.n.], v. 5, 1991.

9 KAMMINGA, J. D. et al. First results on duplex coatings without intermediate mechanical treatment. **Surface and coatings technology**, 174-175, 2003. 671-676.

10 KAMMINGA, J. D. et al. Industrial feasibility of the nitrocoat process. **Surface and Coatings Technology**, v. 2000, p. 1837-1841, 2005.

11 GAMMER, K. et al. Investigations on the effects of plasma-assisted pre-treatment for plasma-assisted chemical vapour deposition TiN coatings on tool steel. **Thin solid films**, v. 461, p. 277-281, 2004.

12 K. HÖCKA, H.-J. S. B. L. G. L. B. B. Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components. **Surface and Coatings Technology**, v. 88, p. 44-49.

13 RIE, K.-T. Recent advances in plasma difusion processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 56–62, 1999.

14 SHENGLI MA, Y. L. K. X. The composite of nitrided steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding. **Surface and Coatings Technology**, Surface and Coatings Technology , v. 137, p. 116-121, 2001.

15 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materias:** uma introdução. 7ª. ed. Utah: John Wiley & Sons, 2008.

16 KRAUSS, G. **Steels:** heat treatment and processing principles. 1ª. ed. Ohio: ASM International, 1994.

17 MSE5320 - Hydrogen Embrittlement of Metals. **University of Connecticut**, 2016. Disponivel em: <http://electronicstructure.wikidot.com/hydrogen-embrittlement-of-metals>. Acesso em: Jan 2016.

18 CIÊNCIA dos materiais multimídia. Disponivel em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=19&top=301>.

19 COLPAERT, H.; SILVA, A. L. V. C. E. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª. ed. São Paulo: Villares Metals, v. 1, 2008.

20 KUMAR, R. et al. Plasma nitriding of AISI 52100 ball bearing steel and effect of heat treatment on nitrided layer. **Bulletin of materials science**, 34 (1), Fev 2011. 153-159.

21 AÇOS VIC. Aços Vic. **Aços Vic**, 2015. Disponivel em: <http://acosvic.com.br/acos_br.php>. Acesso em: 01 jul. 2015.

22 AÇOS para cutelaria. Disponivel em: <http://www.mochileiros.com/entendendo-sobre-os-acos-para-a-cutelaria-t63795.html.>.

23 LUCEFIN GROUP. Lucefin Group. **Chemical composition:** 100Cr6, 1999. Disponivel em: <http://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/1.3505100cr6.pdf>. Acesso em: 02 Julho 2015.

24 MIRANDA, J. C.; RAMALHO, A.; CAVADAS, S. Efeito da temperatura de revenido no comportamento tribológico do aço DIN 100Cr6. **Ciência e tecnologia dos materiais**, 18 (1), 2006.

25 HARSHA, K. S. S. **Principles of vapor deposition of thin films**. 1. ed. [S.l.]: Copyright Elsevier Ltd, 2006. 1-10 p.

26 ALVES JR, C. A. **Nitratação a Plasma - Fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN,2001.

27 HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology- properties, techniques and aplications in surface engineering**. 2°. ed. Amsterdam: Elsevier, v. 28, 1994.

28 HOLLECK, H. Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers. **Surface and Coating Technology**, 43-44, 1990. 245-258.

29 HOLLECK, H. Material selection for hard coatings. **Journal Vacuum Science Technology A**, 11-12 1986. 2661-2669.

30 KRAUSS, G. Advanced surface modification of steels. **Journal Heat Treating**, 9, 1992. 81-89.

31 ŠKORIć, B. et al. Structure, hardness and adhesion of thin coatings deposited by PVD, IBAD on nitrides steels. **Vaccum**, v. 76, p. 169-172, 2004.

32 DONG, H.; SUN, Y.; BELL, T. Enhanced corrosion resistance of duplex coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 90(1-2), p. 91-101, 1997.

33 SULZER. Disponível em: <http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Coating-Services/PVD-Coatings/Processes>. Acesso em Maio 2014.

34 PAJAN, P. et al. Improvement of die-casting tools with duplex treatment. **Surface and coatings technology**, 180-181, 2004. 561-565.

35 ŠKORIC, B.; KAKAš, D.; GREDIć, T. Influence of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of steel with subsequent PVD surface treatments. **Thin Solid Films**, 317, 1998. 486-489.

36 SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 140 (7), p. 419-434, 1991.

37 GARCIA, J.; PITONAK, R. The role of cemented carbide funcionally graded outer-layers on the wear perfomance of coated cutting tools. **International journal of refractory metals & hard materials**, 36, 2013. 52-59.

38 ŠKORIÉ, B.; KAKAš, D. Tribological behavior of TiN and TiAlN deposited on substrates plasma nitrided at low pressure. **Materials Manufacturing Process**, v. 10, p. 321-326, 1995.

39 PATSALAS, P.; CHARITIDIS, C.; LOGOTHETIDIS, S. The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films. **Surface and coatings technology**, v. 125 (1-3), p. 335-340, 2000.

40 KAKAS, D. et al. Influence of interfacial layer thicness and substrate roughness on the adhesion of TiN coatings deposited at low temperatures by IBAD. **Surface review and letters**, v. 18 (03n04), p. 83-90, 2011.

41 CUCATTI, S. et al. Effect of bombarding steel with the Xe+ ions on the surface nanostructure and on pulsed plasma nitriding process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, p. 261-269.

42 OCHOA, E. A. et al. The effect of noble gas bombarding on nitrogen diffusion in steel. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1-8, 2013.

43 DROPPA JR, R.; PINTO, H. C.; GARCIA, J.; OCHOA, E. A.; MORALES, M.; CUCATTI, S.; ALVAREZ, F. Influence of ion-beam bombardment on the physical properties of 100Cr6 steel. **Materials Chemistry and Physics**, 147, 2014. 105-112.

44 MIRANDA, T. H. C. et al. Influence of Xe ion-bombardment on the substrate microstructure and the residual stresses of TiN coatings deposited by plasma reactive sputtering onto AISI 4140 steel. **Advanced Materials Research**, v. 996, p. 841-847, 2014.

45 MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. [S.l.]: Willian Andrew, 2010.

46 CORDEIRO, R. C. **Nitretação iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

47 KAUFMAN, H. R. Broad-beam ion source technology and applications. **Vacuum**, v. 39, p. 1175-1180, 1989.

48 MARTIN, P. M. **Handbook of deposition technologies for films and coatings - science, applications and technology**. 3ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.

49 MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma nitrided stainless steel. **Surface and coatings technology**, 74-75, 1995. 412-416.

50 LEI, M. K.; ZHANG, Z. L. Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided stainless steel. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 15 (2), 1997. 421-427.

51 RENEIVER, N. et al. Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge. **Surface and Coatings Technology**, 111 (2-3), 1999. 128-133.

52 LEITE, M. V. et al. Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. **Wear**, 269 (5-6), 2010. 466-472.

53 ASM METALS HANDBOOK. **Heat Treating**. 9ª. ed. Ohio: ASM International, v. 4, 1991. 1779 - 1785 p.

54 ZAGONEL, L. F. **Tratamentos de superfícies de uma liga ferrosa por íons de nitrogênio**. 2006. 115 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

55 WALKOWICZ, J.; SMOLIK, J.; MIERNIK, K. **Vacuum**, 56, 2000. 63.

56 ZAGONEL, L. F. et al. Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 72-78.

57 TILLMANN, W.; VOGLI, E.; MOMENI, S. Mechanical and tribological properties of Ti/TiAlN duplex coatings on high and low alloy tool steels. **Vacuum**, v. 84, p. 387-392, 2010.

58 EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat treatment of metals**, v. 1, part 1, p. 23-28, 1974.

59 OCHOA, É. A. **Implantação de nitrogênio em sistemas baseados em ferro: estudo da dureza e sua relação com a concentração de N**. 2003. 138 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003

60 SAM, Z. et al. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. **Surface Coatings & Technology**, 167, 2003. 113-119.

61 ŠKORIć, B. et al. Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD. **Surface Science**, 566-568, 2004. 40-44.

62 COMBADIERE, L.; MACHET, J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of substrate temperature on structure, composition and morphology of the films. **Surface and Coatings Techology**, 88, 1996. 17-27.

63 AKBARI, A. et al. Hardness and residual stresses in TiN-Ni nanocomposite coatings deposited by reactive dual ion beam sputtering. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 15, p. 111-117, 2007.

64 OCHOA, E. A. B. **Aceleração da nitretação iônica pela nanoestruturação de superfícies metálicas induzida por bombardeio com gases nobres**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

65 HAMMER, P.; VICTORIA, N. M.; ALVAREZ, F. Electronic structure of hydrogenated carbon nitride films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 16, p. 2941, 1998.

66 BARIANI, N. M. V. **Estudo das propriedades físicas de nitreto de carbono amorfo obtido por deposição assistida por feixe de íons (IBAD)**. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física "Glebin Wataghin". [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas. 2000. p. 155.

67 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction:** a practical approach. New York and Lodon: Plenum Press, v. 1, 1998.

68 BIRKHOLZ, M. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. [S.l.]: WILEY-VCH, 2006. ISBN:3-527-31052-5.

69 REIMERS, W. Introduction to diffraction methods for internal stress analyses. In: REIMERS, W., et al. **Neutrons and synchroton radiation in engineering**

materials science: from fundamental to material and component characterization. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

70 KUMAR, A.; WELZEL, U.; MITTEMEIJER, E. J. Depth dependence of elastic grain interaction and mechanical stress:Analysis by x-ray diffration measurements at fixed penetration/information depths. **Journal of Appplied Physics**, v. 100, p. 114904, 2006.

71 KUMAR, A.; WELZEL, U.; MITTEMEIJER, E. J. A method for the non-destructive analysis of gradients of mechanical stress by X-ray diffration measurements at fixed penetration/information dephs. **Applied Crystallography**, v. 39 issue 5, p. 633-646, 2006.

72 EIGENMANN, B.; MACHERAUCH, E. Röntgenographische untersuchung von spannungszuständen in werkstofften. **Fortsetzung von Matwiss. und. Werktofftechn**, v. 26, p. 199-216, 1995.

73 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras - materiais polimérios, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

74 JORGE JR A. M; BOTTA FILHO W. J. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Microscopia eletrônica de varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais. São Carlos: UFSCar. 2005. p. 138.

75 FARINA, M. **Uma introdução à microscopia eletrônica de transmissão**. 1ª. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2010.

76 PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. **PMI-2201 Microscopia Eletrônica de Transmissão**, São Paulo.

77 NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44 (290), 1998.

78 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G99-05 - Standard test Method for Wear Testing With a Pin-On-Disk apparatus. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**, Philadelphia, p. 01-05, 2010.

79 CSM INSTRUMENTS. Overview of mechenical testing standards. **Applications bulletin**, v. 18, 2002.

80 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard pratice for instrumented indentation testing. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**, p. 1-21, 2007.

81 OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, 19, 2004.

82 SEBASTIANI, M.; RENZELLI, M. Focused Ion Beam and Nanomechanical Tests for High Resolution Surface Characterisation: New Resources for Platinum Group Metals Testing. **Platinum Metals Rev**, 58, 2014. 3. Disponivel em: <http://www.platinummetalsreview.com/wp-content/uploads/Battaini-58-1-Jan14-f3.jpg>. doi:10.1595/147106714x675768.

83 W.C.OLIVER; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness elastic moduli using load and displacement sensing inde tation experiments. **Journal of Materials Research**, 7, 1992. 1564-1583.

84 MAHBOUBI, F.; ABDOLVAHABI, K. The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel. **Vacuum**, 81, 2006. 239-243.

85 AKBARI, A. et al. Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel. **Surface and Coatings Technology**, 204, 2010. 4114-4120.

86 ZAGONEL, L. F.; ALVAREZ, F. Tool steel ion beam assisted nitrocarburization. **Materials Science and Engineering A**, v. 465, p. 194-198, 2007.

87 LACERDA, R. G. et al. Pressure-induced physical changes of noble gases implanted in highly stressed amorphous carbons films. **Physical Review B**, 68, 2003. 054104.

88 PAULEAU, Y. Residual stresses in Physically Vapor-Deposited Thin Films. In: MATERIALS, H. O. T. F. **455-522**. [S.l.]: Academic Press, v. 1, 2002.

89 DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Film**, v. 226, p. 30-34, 1993.

90 TOTTEN, G.; HOWES, M.; INOUE, T. Stress determination in coatings. In: _____ **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steels**. [S.l.]: ASTM International, 2002. p. 118-124. ISBN DOI: 10.1361/hrsd2002p118.

91 SOMERS, M. A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Formation and growth of compoud layer on nitrocarburinz iron: kinetics and microstructural evolution. **Surface Engineering**, 3, 1987. 123-137.

92 MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. **Development of the compound layer during nitriding and nitrocarburising of iron and iron-carbon alloys**. Cambridge: Elsevier Ltd., v. 1, 2015. 341-372 p.

93 POLOK-RUBINIEC, M.; LUKASZKOWICZ, K.; DOBRZANSKI, L. A. Comparation of nanostructure and duplex PDV coatings deposited onto hot work tool steel substrate. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, 41, 2010. 187-194.

94 TOTTEN, G. E.; LIANG, H. **Surface Modification Mechanisms:** Friction, Stress and Reaction Engineering. New York: Marcel Dekker, 2004.

95 CASHENBLADES. Disponivel em: <http://www.cashenblades.com/steel/52100.html>. Acesso em: 03 Julho 2015.

96 UNIVERSIDADE Politecnica de Valencia. Disponivel em: <http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13_2_2.html>. Acesso em: 21 out. 2010.

97 U. VALBUSA, C. BORAGNO AND F. BUATIER DE MONGEOT. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14 - n.35, p. 8153-8175, 2002.

98 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**, p. 1-29, 2015.

99 BHADESHIA, H. K. D. H. Steels for bearings. **Progress in materials science**, v. 57, p. 268-435, 2012.

100 MA, C. H.; HUANG, J. H.; CHEN, H. Residual stress measurement in testure thin film by grazing-incidence X-ray diffraction. **Thin Solid Films**, 418, 2001. 73-78.

Medidas de Dureza - Modo multiload

REF

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,231596	87,1351614	12,77147	24,41207	7,00542
4,683429	122,430057	25,07555	16,63805	6,034915
6,883309	167,566447	40,63614	14,67738	7,020366
10,19137	230,620885	61,88894	12,32086	6,655744
15,09107	289,0075	80,38574	13,68235	10,39518
22,51155	363,530684	103,6003	10,07661	5,735898
33,63812	485,594483	132,7265	8,155135	4,493379
50,282	627,952015	144,5575	7,657722	3,51948

S400

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
1,4568	92,78402	9,160487	2,49909	0,158803
2,09896	126,0937	10,18464	2,68944	0,222861
3,07397	169,4931	10,80882	2,83941	0,246716
4,52882	227,7789	10,4687	2,767634	0,185036
6,72147	295,5144	19,62994	2,75324	0,306196
10,0164	380,4707	31,33452	2,684608	0,423248
14,96101	487,4687	36,87253	2,560774	0,393642
22,36013	621,2092	40,14743	2,421112	0,327495
33,47429	791,3507	42,1416	2,324858	0,225151
50,13156	1010,017	50,78807	2,179492	0,239922

S400N

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
1,4596	76,51549	8,624315	3,127853	0,313172
2,11062	104,0216	18,40799	3,284612	0,530358
3,07533	141,6634	23,0243	3,579138	0,721479
4,53633	191,1155	25,07125	3,613472	0,658378
6,72383	245,8865	24,91339	3,654844	0,56775
10,02578	317,5481	26,12806	3,67839	0,487294
14,94877	415,5126	29,2601	3,426574	0,423859
22,36117	535,2466	33,71907	3,22593	0,383793
33,47464	682,2072	29,69804	3,141164	0,419968
50,13894	879,253	28,87509	2,987782	0,153569

S1000

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
1,4596	76,51549	8,624315	3,127853	0,313172
2,11062	104,0216	18,40799	3,284612	0,530358
3,07533	141,6634	23,0243	3,579138	0,721479
4,53633	191,1155	25,07125	3,613472	0,658378
6,72383	245,8865	24,91339	3,654844	0,56775
10,02578	317,5481	26,12806	3,67839	0,487294
14,94877	415,5126	29,2601	3,426574	0,423859
22,36117	535,2466	33,71907	3,22593	0,383793
33,47464	682,2072	29,69804	3,141164	0,419968
50,13894	879,253	28,87509	2,987782	0,153569

S1000N

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
1,46217	82,01239	12,17636	0,168284	0,204388
2,10103	107,802	8,810998	3,38845	0,456712
3,07152	144,5714	6,547167	3,405544	0,185454
4,54327	188,8663	9,396019	3,666104	0,293321
6,73096	246,3981	14,78761	3,657362	0,349672
10,03868	320,2635	29,70351	3,736874	0,603276
14,95995	420,4491	29,08922	3,498926	0,49466
22,36727	539,0463	28,15664	3,415516	0,24227

S(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,156625	77,09064	6,860346	24,26303	3,585466
4,608512	110,535	7,979883	21,91739	1,149394
6,748621	167,999	7,62322	11,77009	1,668634
10,10531	251,6815	11,40373	7,129565	0,57605
15,04068	366,4171	21,94306	4,980009	0,512675
22,43615	504,9713	29,96295	3,906565	0,456469
33,55708	678,9116	30,14767	3,220866	0,165025
50,22081	903,4089	49,23781	2,764047	0,377219
3,156625	77,09064	6,860346	24,26303	3,585466
4,608512	110,535	7,979883	21,91739	1,149394

S1000(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,105037	80,54179	11,76717	24,87075	4,587735
4,606901	123,927	14,33457	17,18732	3,57819
6,783772	213,7519	22,54213	6,626949	1,401436
10,04207	350,5631	26,45521	3,775982	0,351417
15,02271	487,7697	61,33573	2,773382	0,565892
22,37325	631,4299	71,41686	3,148903	1,842441
33,53973	809,9022	72,41665	2,301969	0,409639
50,20795	1048,51	72,21532	1,70373	0,958427
3,105037	80,54179	11,76717	24,87075	4,587735
4,606901	123,927	14,33457	17,18732	3,57819

SN(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,146291	79,861	9,920302	24,16146	6,766346
4,573727	106,0329	18,39	15,99105	2,532938
6,818076	151,0736	33,65036	10,30738	1,302348
10,09882	221,878	57,77652	9,183054	3,789044
15,0444	338,4681	74,18715	5,403189	3,700537
22,4526	492,0244	84,47623	4,461819	1,421963
33,55259	672,2479	110,1428	3,42641	2,462553
50,20974	888,3443	138,6809	3,156357	1,162084
3,146291	79,861	9,920302	24,16146	6,766346
4,573727	106,0329	18,39	15,99105	2,532938

S1000N(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,179465	55,06301	16,84155	18,10532	8,146607
4,625763	72,87724	22,63786	14,97729	3,747082
6,806055	98,39612	33,45551	16,55129	4,310962
10,11137	149,8578	51,05361	13,52695	4,442881
15,05224	242,3219	82,22583	11,54453	6,306094
22,44341	361,9818	109,6442	9,072572	5,982287
33,56963	502,9393	120,3833	7,046261	4,630048
50,23931	669,9578	157,6896	6,421646	4,149078

S400(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,259397	73,23548	10,89732	26,49342	7,945695
4,690636	95,8187	14,96034	20,70998	5,472559
6,879018	133,9911	18,32212	18,38236	3,141689
10,17	192,6657	24,45111	12,34911	2,859985
15,13871	309,3578	41,93062	6,996704	1,871348
22,55145	480,1125	56,35967	4,384189	1,147793
33,64555	671,0507	70,03003	3,280387	0,725022
50,30882	908,9091	92,20908	2,832668	0,621283
3,259397	73,23548	10,89732	26,49342	7,945695
4,690636	95,8187	14,96034	20,70998	5,472559

S400scb(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,248758	75,33621	20,42566	24,65004	8,483076
4,694028	102,1866	22,08728	24,2009	10,75363
6,891659	135,7907	22,65124	19,57654	8,529483
10,17578	195,1992	22,97192	12,45039	3,809248
15,10878	290,2141	29,85429	8,262706	1,722503
22,51602	401,199	29,74611	6,368709	0,904975
33,62942	563,454	34,48814	5,03872	0,806685
50,29545	760,7935	52,05537	4,303281	0,657415
3,248758	75,33621	20,42566	24,65004	8,483076
4,694028	102,1866	22,08728	24,2009	10,75363

S400ccb(TiN)

Carga (mN)	Profundidade (nm)	Desvio Padrão	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
3,231596	87,1351614	12,77147	24,41207	7,00542
4,683429	122,430057	25,07555	16,63805	6,034915
6,883309	167,566447	40,63614	14,67738	7,020366
10,19137	230,620885	61,88894	12,32086	6,655744
15,09107	289,0075	80,38574	13,68235	10,39518
22,51155	363,530684	103,6003	10,07661	5,735898
33,63812	485,594483	132,7265	8,155135	4,493379
50,282	627,952015	144,5575	7,657722	3,51948
3,231596	87,1351614	12,77147	24,41207	7,00542
4,683429	122,430057	25,07555	16,63805	6,034915