



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Uma Contribuição para a Auto – Reparação de Aços em Serviço**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na  
Especialidade de Construções Mecânicas

**Autor**

**Patrícia Gomes de Vasconcelos**

**Orientadores:**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**

**Doutora Ana Sofia Figueira Ramos**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor Bruno Miguel Quelhas de Sacadura  
Cabral Trindade

Professor Associado da Universidade de Coimbra

**Vogais**

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Doutora Ana Sofia Figueira Ramos

Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira

Professor Associado da Faculdade de Engenharia da

Universidade do Porto



## Agradecimentos

O trabalho desenvolvido no âmbito da presente tese ter-se-ia mostrado impossível de realizar sem a imprescindível ajuda, colaboração, amizade e direcção das seguintes pessoas, a quem muito agradeço:

...Professora Doutora Teresa Vieira, pela sua orientação, conhecimento transmitido, esclarecimento de dúvidas e paciência;

...Doutora Ana Sofia Ramos por todo o apoio, acompanhamento e paciência (principalmente na realização do trabalho experimental).

...Doutora Ana Paula Piedade, Ana Rita Farinha, André Cavaleiro, Jorge Nunes e Rita Santos do Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra; Nelson Duarte e António Fonseca do Instituto Pedro Nunes pelo apoio, colaboração e auxílio prestado no decorrer deste trabalho.

...Aos meus pais e irmão pelo incentivo, apoio ao longo de todo este tempo.

...Ao Luís, principalmente pela paciência e compreensão.

A todos, muito obrigada!

## Resumo

A auto-reparação de aços onde ocorrem falhas mecânicas pode ser uma realidade se se induzirem alterações fásicas cuja variação de volume consiga criar estados de tensão incompatíveis com a propagação das eventuais fissuras. O presente trabalho é uma contribuição para um melhor entendimento sobre a possibilidade de no caso de aços austeníticos com formação de martensite por deformação/tensão poderem ser reparados em serviço por ciclo térmico imposto, através da variação de volume devido à reversão parcial ou total de fases metaestáveis, austenite e martensite. Para alcançar tal objectivo e de modo a facilitar o estudo, optou-se por o limitar a 2D. Assim, foram depositados e caracterizados filmes finos de aço inoxidável austenítico sobre um substrato de ferro  $\alpha$ , com e sem adição de azoto ou com níquel adicional de modo a obter fracções variáveis de fases CCC e CFC. Na verdade, ficou demonstrada a possibilidade de controlar por dopagem com nitrogénio ou níquel a quantidade de ferrite/martensite e austenite presente nos filmes finos. Além disso, posterior tratamento térmico, permite induzir alteração da relação austenite/ferrite e da orientação preferencial da austenite função do elemento utilizado como dopante. Os resultados são encorajadores para filmes finos *de per se* ou como espelho para aplicação em materiais 3D com efeitos em serviço auto-reparadores.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis austeníticos, Filmes finos, Níquel, Azoto, Auto-reparação

### Abstract

Self-healing of steels where mechanical failures occur can be a reality if they induce phasic transformations whose volume variations can create stress states incompatible with the propagation of cracks. This work is a contribution to a better understanding, in the case of austenitic steels with formation of martensite by deformation/tension, of the possibility of in service repairing by thermal cycling, through the change in volume due to partial or total reversal of metastable phases, austenite and martensite. To achieve this objective and to facilitate the study, it was limited to 2D materials. Therefore, thin films of austenitic stainless steel were deposited and characterized on a substrate of iron  $\alpha$ , with and without addition of nitrogen or additional nickel in order to obtain variable fractions of phases BCC and FCC. In fact, it was demonstrated the ability to control the amount of ferrite/martensite and austenite present in the thin films by doping with nitrogen or nickel. In addition, subsequent heat treatment, allows changes in the ratio austenite/ferrite and austenite's preferred orientation to be induced, function of the doping element. The results are encouraging for thin films *de per se* or as a mirror for application on 3D materials with in service self-healing capability.

**Keywords:** Austenitic stainless steel, Thin films, Nickel, Nitrogen , Self-healing

## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract.....	iii
Índice.....	iv
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	viii
Introdução.....	8
Capítulo I – Revisão bibliográfica .....	10
1.1. Auto-reparação em materiais de engenharia.....	10
1.2. O elemento ferro e as ligas ferrosas.....	11
1.3. Aços inoxidáveis.....	12
1.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos.....	13
Capítulo II – Materiais e técnicas .....	18
2.1. Materiais.....	18
2.2. Produção de filmes finos de aço inoxidável 304L por pulverização catódica ..	18
2.3. Caracterização dos filmes fino após deposição.....	22
2.3.1. Análise química .....	22
2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento .....	22
2.3.3. Difracção de Raios X.....	24
2.3.4. Tensões residuais .....	26
2.3.5. Dureza.....	27
Capítulo III – Apresentação e discussão de resultados.....	30
3.1 Composição química.....	30
3.1.1. Após deposição a partir do alvo 304L “tal qual” .....	30
3.1.2. Após deposição reactiva em atmosfera de azoto .....	31
3.1.3. Após co-deposição com níquel.....	31
3.2 Morfologia.....	32
3.2.1. Após deposição a partir do alvo 304L “tal qual” .....	33
3.2.2. Após deposição reactiva em atmosfera de azoto .....	34
3.2.3. Após co-deposição com níquel.....	36
3.3 Estrutura cristalina.....	37
3.3.1. Após deposição a partir do alvo 304L “tal qual” .....	37
3.3.2. Após deposição reactiva em atmosfera de azoto .....	38
3.3.3. Após co-deposição com níquel.....	41
3.3.4. Influência do tratamento térmico.....	45
3.4. Tensões residuais.....	55
3.5. Comportamento mecânico .....	55
3.5.1 Após deposição reactiva em atmosfera de azoto.....	56
3.5.2 Após co-deposição níquel adicional.....	57
Conclusão.....	59
Referências bibliográficas.....	60

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Princípio de auto-reparação em materiais. ....	11
Figura 1.2. Diagrama das fases do ferro puro .....	12
Figura 1.2. Diagrama das fases do ferro puro.....	12
Figura 1.3 Diagrama de fases binário Fe-Ni .....	14
Figura 1.4. Diagrama de Schaeffler.....	16
Figura 2.1. Esquema da deposição.....	19
Figura 2.2. Esquema genérico do confinamento do plasma observado em modo magnetrão convencional.....	20
Figura 2.3. Equipamento de pulverização catódica .....	21
Figura 2.4 Microsonda electrónica CAMECA.....	22
Figura 2.5. Esquema de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento .....	23
Figura 2.6. Esquema ilustrativo de difracção de raios X pelos planos A-A' e B-B' (Lei de Bragg).....	24
Figura 2.7. Difractómetro de raios X.....	25
Figura 2.8.Tensões residuais nos filmes finos(a) de tracção e (b) de compressão. ....	26
Figura 2.9. Dispositivo utilizado na medição de perfis .....	27
Figura 2.10. Indentador Vickers em forma de pirâmide e respectiva indentação num objecto paralelepédico .....	28
Figura 2.11. Equipamento de ultramicrodureza Fischerscope H100.....	29
Figura 3.1.Morfologia de filmes policristalinos em função da temperatura do substrato e da pressão do gás, Ar ( modelo de Thornton).....	33
Figura 3.2. Secção transversal (SEM) do filme fino depositado a partir do aço 304L.....	34
Figura 3.3. Secção transversal (SEM) do filme fino com 6,8%at. de azoto .....	35
Figura 3.4 Secção transversal (SEM) do filme fino com 19%at. de azoto .....	35
Figura 3.5 Secção transversal (SEM) do filme fino com 14,9%at. de níquel.....	36
Figura 3.6. Secção transversal (SEM) do filme fino com 23,7%at. de níquel.....	37
Figura 3.7. Difractograma de raios X do filme fino depositado a partir do aço austenítico 304L.....	38
Figura 3.8. Difractogramas de raios X dos filmes depositados com vários teores de azoto	39
Figura 3.9. Difractogramas de raios X dos filmes finos com teores de N (i) 6,8%at. e (ii) 7,4%at.....	40
Figura 3.10. Difractogramas de raios X dos filmes finos com teores de N (i) 8,6 %at. e (ii) 10,1%at.....	41
Figura 3.11 Difractogramas de raios X dos filmes finos depositados com vários teores de níquel. ....	42
Figura 3.12. Difractograma de raios X do filme fino com teor de Ni de 14,9%at.....	42
Figura 3.13. Difractograma de raios X do filme fino com teor de Ni de 17,5%at.....	43
Figura 3.14. Difractograma de raios X do filme fino com teor de Ni de 23,7%at.....	44
Figura 3.15.Difractogramas de raios X dos filmes sem azoto e com teor de 8%at. de níquel para as temperaturas de recozimento de 650 e 900°C .....	46
Figura 3.16 Difractogramas de raios X dos filmes com azoto após recozimento a 650°C.	47
Figura 3.17. Difractogramas de raios X dos filmes com azoto após recozimento a 900°C.	48

---

Figura 3.18 Difractogramas de raios X dos filmes com adição de níquel após recozimento a 650°C.....	49
Figura 3.19. Difractogramas de raios X dos filmes com excesso de Ni após recozimento a 900°C .....	50
Figura 3.20. Difractogramas de raios X a quente do filme fino sem azoto ou níquel adicional (a) após deposição, (b) à temperatura de 650°C, (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento .....	51
Figura 3.21. Difractogramas de raios X a quente do filme fino com 6,8%at.de azoto (a) após deposição, (b) à temperatura de 650°C, (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento .....	51
Figura 3.22. Difractogramas de raios X a quente do filme fino com 14,9%at. de níquel (a) após deposição, (b) à temperatura de 650°C, (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento .....	52
Figura 3.23. Difractogramas de raios X sujeitos a tratamentos térmicos <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> (6,8%at. de azoto) .....	54
Figura 3.24 Difractogramas de raios X sujeitos a tratamentos térmicos <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> (14,9%at. de níquel).....	54
Figura 3.25. Evolução da dureza e módulo de Young com o teor de azoto .....	58
Figura 3.26. Evolução da dureza e módulo de Young com o teor de níquel.....	58

---

## Índice de Tabelas

Tabela I.	Parâmetros de deposição.....	21
Tabela II.	Composição química do filme após deposição sem introdução de azoto e sem níquel adicional.....	30
Tabela III.	Composição química do aço 304L.....	30
Tabela IV.	Composição química dos filmes com azoto.....	31
Tabela V.	Composição química dos filmes com níquel adicional .....	32
Tabela VI.	Estrutura cristalina dos filmes finos para diferentes teores de azoto .....	45
Tabela VII.	Estrutura cristalina dos filmes finos para diferentes teores de níquel .....	45
Tabela VIII.	Composição química dos filmes com azoto após tratamento térmico <i>ex-situ</i> à temperatura de 900°C .....	48
Tabela IX.	Composição química dos filmes com níquel adicional após tratamento térmico <i>ex-situ</i> à temperatura de 900°C .....	49
Tabela X.	Composição química do filme com 6,8%at. de azoto após tratamento térmico <i>in-situ</i> à temperatura de 900°C seguido de arrefecimento.....	53
Tabela XI.	Composição química do filme com níquel adicional após tratamento térmico <i>in-situ</i> à temperatura de 900°C seguido de arrefecimento.....	53
Tabela XII.	Tensões residuais dos filmes finos de aço 304L.....	55
Tabela XIII.	Dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos com introdução de azoto..	56
Tabela XIV.	Dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos com níquel adicional.....	57

## Introdução

A auto-reparação (*self-healing* em inglês) de falhas mecânicas em materiais metálicos e cerâmicos é cada vez mais uma exigência do mercado. O colapso motivado por falhas microestruturais obriga, após detecção, à sua reparação, logo a paragens que são economicamente incomportáveis. À dificuldade em detectar durante o serviço fissuras muito finas, mas precursoras de falhas em serviço, acresce a difícil tarefa de reparação de componentes *in loco*, pelo que o *self-healing* é fundamental para diminuir o custo. As microfissuras são como já referido precursoras de falhas estruturais e a capacidade de curá-las permitirá estruturas com vida útil mais longa e menos manutenção. A reparação em serviço, imediatamente após a detecção da falha por redes de sistemas sensoriais, obriga a recorrer a soluções ao nível macro, micro, nano ou mesmo atómico.

Esta dissertação constitui um estudo preliminar com vista ao desenvolvimento de uma nova metodologia para auto-reparação intrínseca de aços através da variação de volume devido à reversão parcial ou total de fases metaestáveis em estáveis. Para o efeito, foi adoptada uma abordagem 2D e seleccionada a técnica de pulverização catódica de modo a permitir de forma expedita o estudo de materiais 2D com tamanhos de grão nanométricos e com diferentes composições química e física. Assim, o principal objectivo deste estudo é produzir e caracterizar filmes finos de aço inoxidável com baixo teor em carbono com fracções variáveis de ferrite/martensite e austenite. Os filmes finos de aço foram depositados por pulverização catódica em modo magnetron introduzindo elementos estabilizadores da fase austenítica, nomeadamente azoto e níquel, através da introdução de um gás reactivo e colocação de chapas na zona de maior erosão do alvo de aço, respectivamente. Uma vez que o aço inoxidável austenítico, quando depositado por pulverização catódica, dá origem a uma fase metaestável (ferrite/martensite), a estabilidade dos filmes foi estudada através de tratamentos térmicos *ex-* e *in-situ*. As tensões residuais e o comportamento mecânico dos filmes foram avaliados em função do seu teor em azoto e níquel.

A dissertação é composta por três capítulos, seguidos das conclusões decorrentes do estudo realizado sobre filmes de aço inoxidável, com e sem adição de azoto e com e sem níquel adicional.

No capítulo I, após uma primeira abordagem ao processo de auto-reparação em materiais de engenharia (embora haja poucos trabalhos relativamente a aços), é apresentada uma breve revisão do estado da arte no que respeita a aços, quer sob a forma de material maciço (3D), quer sob a forma de filme fino (2D).

O capítulo II é dedicado aos materiais e técnicas utilizados na produção e caracterização dos filmes finos de aço. Após uma descrição sumária da técnica, o equipamento e procedimento experimental são descritos.

O capítulo III dedicado à apresentação e discussão de resultados inclui vários sub-capítulos de acordo com as propriedades estudadas: composição química, morfologia, estrutura cristalina, tensões residuais, dureza e módulo de Young.

## Capítulo I – Revisão bibliográfica

Ao longo deste capítulo será apresentada uma breve síntese sobre auto-reparação, aços inoxidáveis austeníticos maciços (*bulk*) e filmes/revestimentos de aços inoxidáveis austeníticos produzidos por pulverização catódica.

### 1.1 - Auto-reparação em materiais de engenharia

O conceito de auto-reparação (*self-healing*) em materiais de engenharia é inspirado na Biologia e nos seus sistemas, na capacidade que os materiais de origem biológica têm de cicatrizar e de regenerarem, ou seja, de se auto-repararem. A cicatrização e a regeneração são processos pelos quais as células que morreram, devido à agressão, são substituídas pelas células do tecido responsável pela função (parênquima) do mesmo órgão - regeneração - e em que as células lesadas não são substituídas por células parenquimatosas, mas por tecido fibroso (cicatriz). Este processo é designado por cicatrização. A possibilidade de reparar tecido ósseo quando é fracturado e a cicatrização de feridas na pele são exemplos da capacidade que os materiais biológicos têm de se repararem, quando sujeitos a esforços. Os materiais desenvolvidos pelo Homem não possuem esta capacidade de reparação: são e continuam a ser desenvolvidos para evitar fracturas devido a fenómenos de fadiga, ou seja, no paradigma da “prevenção de danos” em vez do conceito de “gestão de danos” [1,2]. Os materiais auto-reparadores [2] podem apresentar várias vantagens em aplicações onde o colapso devido a fracturas estruturais ocorre em locais inacessíveis, evitando, assim, paragens que podem ser inoportáveis do ponto de vista económico. Vários investigadores têm utilizado o termo “biomiméticos” para descrever engenharia de projecto que reproduz a natureza [3].

São vários os materiais de engenharia usados em *self-healing*, principalmente polímeros e compósitos de base cerâmica (betão) e algumas ligas metálicas como ligas de memória de forma (NiTi).

Apesar das diferentes propriedades que caracterizam os materiais, a auto-reparação é baseada no princípio comum da geração de uma fase móvel que feche a fractura [1] e que pode ocorrer tanto a nível macroscópico como microscópico. A figura 1.1 mostra este

mecanismo: quando ocorre um dano que provoque fractura, esta propaga-se; numa fase posterior, é induzida a “fase móvel” que inicia o fecho da fractura, reparando-a.

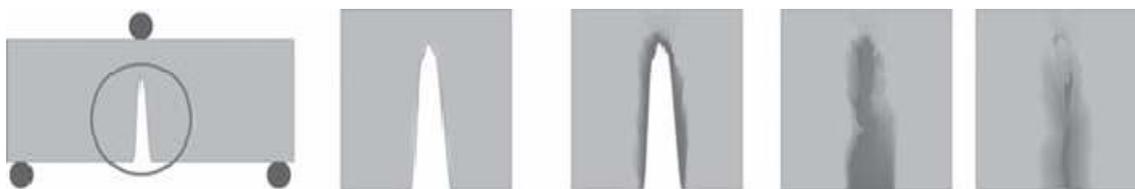


Figura 1.1- Princípio de auto-reparação de materiais [2]

A auto-reparação de defeitos em metais é feita com recurso à formação de precipitados no local onde se situam esses defeitos impedindo o seu crescimento até à rotura. Estes precipitados ou agentes de reparação são soluções sobressaturadas dissolvidas na matriz que tendem a ter uma mobilidade limitada, mesmo para temperaturas próximas do ponto de fusão. Por esta razão, a auto-reparação em metais é, muitas vezes, restringida a sistemas que operam a temperaturas relativamente elevadas e para moderadas taxas de formação de defeitos, também é mais eficaz em defeitos nanométricos, pois os de maior tamanho exigem um aumento rápido dos precipitados de reparação [4]. Este facto foi analisado em ligas de alumínio envelhecidas [5,6].

São conhecidos estudos sobre *self-healing* em ligas com ferro e cobre para determinar o potencial do *self-healing* em defeitos induzidos utilizando precipitados de Cu [7]. A bibliografia sobre *self-healing* em aços é quase inexistente.

## 1.2 - O Ferro e os aços

O ferro puro ocorre naturalmente nas suas formas alotrópicas: cúbica de corpo centrado ( $\alpha$ , ferrite), cúbica de faces centradas ( $\gamma$ , austenite) e hexagonal compacta (HCP,  $\epsilon$ ).[8].

O diagrama de fases do ferro puro está representado na figura 1.2. Cada ponto da fronteira entre duas fases representa um estado de equilíbrio onde estas coexistem. A intersecção das três fases do ferro corresponde ao ponto triplo (equilíbrio) onde estas coexistem. A fase hexagonal compacta só apresenta estabilidade a altas pressões, resultado da sua elevada densidade [8].

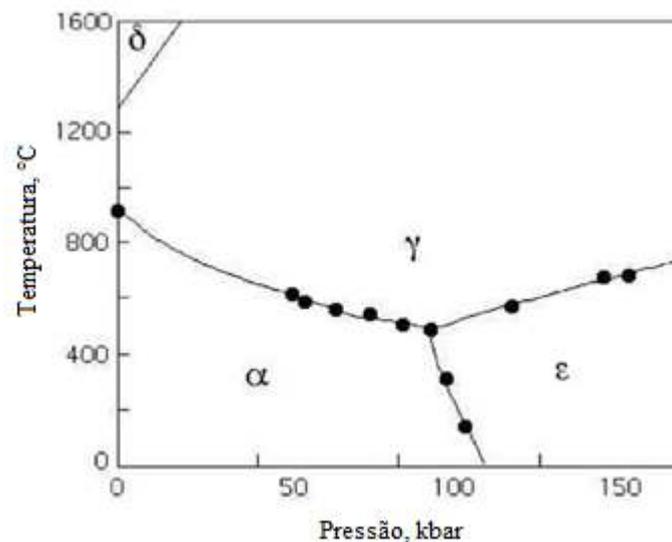


Figura 1.2 – Diagrama de fases do ferro puro [8]. Ferro  $\delta$  é a designação de ferro  $\alpha$  a alta temperatura

São designados por aços as ligas constituídas principalmente por ferro e carbono, cujo teor em carbono varia entre 0,03% e 2,0 % em peso e que contém outros elementos como Si, P, Mn. As ligas ferrosas com teor em carbono superior a 2,0% em peso denominam-se ferros fundidos [9]. Da vasta gama de aços existentes, serão discutidos apenas os aços inoxidáveis.

### 1.3 - Aços inoxidáveis

O aço inoxidável foi descoberto por Harry Brearley (1871-1948). Os aços dizem-se inoxidáveis quando resistem à corrosão. Esta propriedade é conseguida adicionando o elemento crómio ao ferro produzindo um filme protector muito aderente de óxido de crómio na superfície. São usados em ambientes agressivos como indústria química, petrolífera, entre outros, isto é, em locais onde é exigida elevada resistência à corrosão. Também são largamente utilizados na indústria automóvel, em mobiliário de cozinha, utilidades, etc. [8,10].

Os aços inoxidáveis são essencialmente ligas Fe-C-Cr, podendo conter outros elementos, particularmente níquel e molibdénio. Para que um aço seja considerado inoxidável deve apresentar uma concentração de crómio, no mínimo, de 12% em peso. Do

ponto de vista económico, possuem um custo relativamente elevado: o crómio atingiu, em 2008 e 2009, valores máximos históricos [11].

Os aços inoxidáveis classificam-se em: aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis e duplex.

### **1.3.1 - Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos são classificados na série AISI 300; são o maior grupo de aços inoxidáveis, com 70% de toda a produção, segundo a AISI. Apresentam a maior resistência à corrosão devido ao baixo teor em carbono (varia entre 0,02 a 0,15% em peso), teores em crómio entre 12 e 25% em peso e em níquel entre 8 e 20% em peso [8]. Outros autores [12,13] consideram teores ligeiramente diferentes: a concentração em crómio varia entre 15 e 26% em peso e a concentração de níquel varia entre 5 até 37% em peso. Este tipo de aços são endurecidos através de trabalho a frio, isto é, alterando a estrutura e forma do aço aplicando tensões a baixas temperaturas, em vez de tratamentos térmicos. Os tipos de aços inoxidáveis austeníticos mais usuais são AISI 304 e AISI 316.

A metalurgia dos aços inoxidáveis é complexa devido à presença de vários elementos de liga. Contudo, os diagramas de fases de equilíbrio Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-C fornecem a base da metalurgia de vários aços. Os aços inoxidáveis austeníticos são representados pelo diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A análise deste diagrama permite observar que o Ni expande o domínio austenítico (gamagéneo) e esta fase é mantida até à temperatura ambiente, isto é, adicionando Ni a um aço 18% em peso de Cr e baixo teor em C, o domínio da fase austenítica é expandido até aproximadamente 8% em peso de Ni, persistindo até à temperatura ambiente. Esta composição química particular (18% Cr-8%Ni) é importante devido ao facto de que um teor mínimo de Ni mantém a fase austenítica à temperatura ambiente. Se se pretender aumentar o teor Cr, a concentração de Ni também tem de aumentar para estabilizar a fase austenítica [8,14,15].

O diagrama de fases binário de Fe-Ni é representativo do efeito do Ni como elemento estabilizador da austenite (figura 1.3) [15].

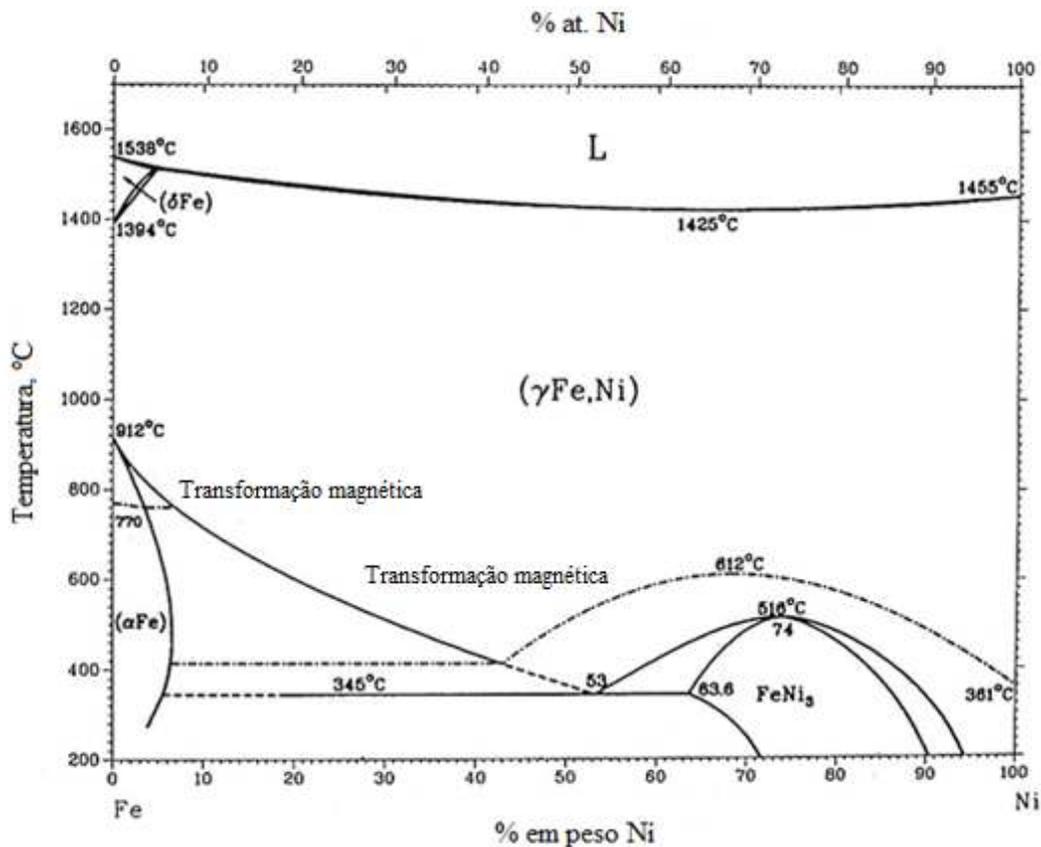


Figura 1.3 – Diagrama de fases binário Fe-Ni[15].

Os aços inoxidáveis austeníticos com composição química 18% Cr-8%Ni têm uma  $M_s$  (temperatura de início da transformação martensítica) abaixo da temperatura ambiente e, quando arrefecidos, podem sofrer transformação martensítica. Não só é possível induzir a formação de martensite por arrefecimento a baixas temperaturas, como é possível, também, por deformação à temperatura ambiente. O aumento de  $M_s$  por trabalho a frio é especificado por uma temperatura  $M_d$  (temperatura a partir da qual a transformação martensítica ocorre quando o aço é deformado plasticamente). Quanto mais alto for o teor de elementos de liga nos aços austeníticos, mais baixas são as temperaturas  $M_s$  e  $M_d$ . À medida que é adicionado mais níquel, a fase austenítica é, progressivamente, mais estável e, a partir de determinado valor de Ni, a austenite não sofrerá transformação martensítica, ou seja, a estabilidade da fase austenítica varia com o teor de Ni [8,14,16].

São vários os estudos sobre a formação de martensite a partir de aços inoxidáveis austeníticos, ou por deformação induzida ou por arrefecimento abaixo da temperatura ambiente. Trabalhos mais antigos [17] incidem, principalmente, no conhecimento das fases

formadas a partir da austenite e nos mecanismos de transformação de fases. Existem duas fases martensíticas diferentes formadas a partir de aço inoxidável austenítico, mecânica ou termicamente: martensite  $\alpha'$  (CCC) e martensite  $\epsilon$  (hexagonal compacta). Recentemente, os estudos apresentados focam a microestrutura, propriedades mecânicas, formação, e morfologia das fases martensíticas quando submetidas a deformações induzidas a baixas temperaturas [18-25]. As sequências de transformações mais observadas nestes estudos são: austenite  $\rightarrow$  martensite  $\epsilon \rightarrow$  martensite  $\alpha'$  e austenite  $\rightarrow$  martensite  $\alpha'$ .

Por vezes, há a necessidade de uma ferramenta mais simples que permita determinar o efeito de todos os elementos de liga após tratamentos térmicos ou soldadura. Tem havido várias tentativas para produzir diagramas baseados em relações empíricas; todas elas assumem que os elementos de liga ou são estabilizadores da austenite ou estabilizadores de ferrite, ou seja, as expressões agrupam os elementos de acordo com a sua afinidade para a ferrite ou para austenite: Crómio equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e Níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ) [12]. As expressões empíricas mais usadas são aquelas desenvolvidas por Schaeffler (equações 3 e 4).

$$Ni_{eq} = \% Ni + A(\%Mn) + B (\%C) + C(\%N) \quad (3)$$

Com  $A=0,5$ ,  $B=30$ ,  $C=30$  (soldadura)

$$Cr_{eq} = \% Cr + D (\%Si) + E (\%Mo) \quad (4)$$

Com  $D=1,5$ ,  $E=1$ , (soldadura)

A partir das expressões acima indicadas, foram construídos diagramas que permitem avaliar, de forma aproximada, a microestrutura para determinada composição química [12]. A figura 1.4 ilustra o diagrama Schaeffler, desenvolvido inicialmente para soldadura, que mostra os limites da composição química à temperatura ambiente da austenite, ferrite e martensite.

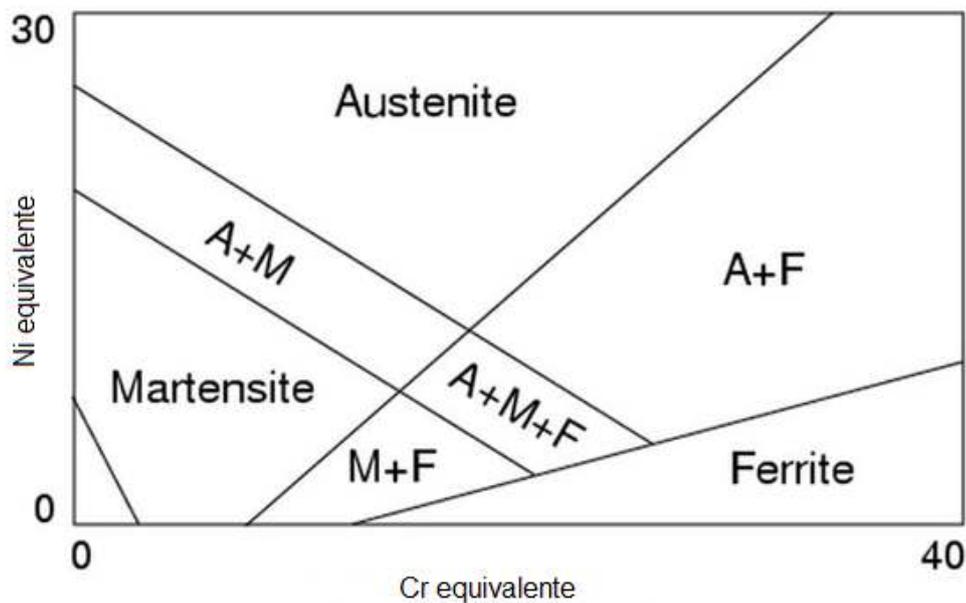


Figura 1.4 - Diagrama Schaeffler [26]

#### Introdução de azoto nos aços inoxidáveis austeníticos

A introdução de azoto nos aços inoxidáveis austeníticos é feita com vista a melhorar as propriedades mecânicas, como a dureza e a resistência ao desgaste, destes materiais. A nitruração (formação de nitretos de ferro à superfície por introdução de azoto) é uma das várias técnicas utilizadas nos aços com o objectivo de aumentar a dureza na superfície. A camada nitrurada provoca tensões de compressão que aumentam consideravelmente a resistência à fadiga.

A nitruração dos aços pode ser conseguida através de técnicas como a nitruração iónica e nitruração por plasma, entre outras. A diferença principal entre estes dois métodos é o mecanismo usado na geração de azoto na superfície.

A nitruração iónica é um tratamento de conversão química superficial que conduz à formação de uma camada de nitretos de ferro (camada branca). O endurecimento é conseguido devido à precipitação de nitretos finamente dispersos na zona de difusão do azoto (camada de difusão, subjacente à camada branca) [8,9].

Esta camada tem um papel importante no comportamento mecânico dos aços em serviço, pois melhora a resistência ao desgaste e à fadiga.

A nitruração, iónica ou por plasma, permite a introdução de azoto em aços austeníticos a temperaturas abaixo dos 450°C, formando uma fase metastável com elevada

dureza e resistente à corrosão. Vários investigadores descrevem esta fase, a baixa temperatura, como uma fase sobressaturada de azoto, ou seja, o azoto permanece em solução sólida, com distorção da malha cristalina CFC, sem nitretos, denominada “austenite expandida ( $\gamma_N$ )” ou “fase-S” [27-30].

#### Pulverização catódica em aços inoxidáveis

A pulverização catódica (*sputtering*) é uma técnica experimental que permite a produção de filmes finos com boas propriedades mecânicas, oferece a possibilidade de produzir revestimentos em vários substratos a baixas pressões. É usada, muitas, vezes, com o objectivo de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais. Um dos primeiros estudos [31] sobre produção de filmes finos de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L por *sputtering* revelou a formação da fase CCC em substratos de Cu. Em *bulk*, a estrutura cristalina CCC só é formada em aços austeníticos para temperaturas abaixo de zero graus negativos, como foi referido anteriormente. Outros estudos [32-34] corroboraram a formação da fase CCC, utilizando outro tipo de substratos para o aço 304 e 304L. Também filmes de aço AISI 316L depositados em vários substratos por *sputtering* exibem estrutura CCC [35].

#### Introdução de azoto por pulverização catódica

O aumento das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis também pode ser conseguido através de *sputtering* reactivo (introdução de azoto juntamente com o argón). São vários os trabalhos sobre a produção de filmes finos de aços austeníticos por *sputtering* com introdução de azoto [36- 41]. A estrutura CFC austenítica é estabilizada com a introdução do azoto durante a deposição reactiva. Este elemento está dissolvido em solução sólida na malha da austenite, provocando uma distorção da malha. A austenite é designada por “austenite expandida” (devido à sobressaturação do azoto) ou “fase-S” devido à semelhança estrutural com a fase produzida por nitruração iónica nos aços austeníticos (*bulk*) [36,38].

---

## Capítulo II – Materiais e Técnicas

Neste capítulo é apresentada uma descrição dos materiais, métodos e equipamentos utilizados.

### 2.1 – Materiais

Os substratos utilizados para a deposição de filmes finos foram: lâminas de ferro com dimensões 10X15X0,5 mm e pastilhas de silício. O alvo utilizado é constituído por aço inoxidável austenítico 304L (150X150X4 mm).

A preparação dos substratos de ferro foi feita com recurso a polimento utilizando suspensão líquida de pó de diamante com granulometrias de 6 e 3  $\mu\text{m}$ . Para o polimento final foi utilizada suspensão coloidal de sílica. Antes da sua colocação na câmara de deposição, os substratos de Fe e Si foram submetidos a limpeza por ultrassons, em banhos de acetona e álcool. Para avaliação das tensões nos filmes, foram utilizados substrato de ferro de maior dimensão. A sua preparação é idêntica à dos outros substratos de ferro, exceptuando o uso de sílica coloidal.

A medição da rugosidade dos substratos de ferro de menores dimensões foi realizada num rugosímetro (Mahr modelo Perthometer S4P) utilizando uma cabeça laser. Após várias medições, quer transversal quer longitudinalmente, a rugosidade média determinada foi  $R_a=0,04 \mu\text{m}$ , o que significa que o substrato possui um bom acabamento superficial.

### 2.2 - Produção dos filmes finos de aço inoxidável austenítico 304L por pulverização catódica

A deposição de filmes finos foi realizada recorrendo à técnica de pulverização catódica (*sputtering* em inglês). A pulverização catódica é uma técnica de deposição física em fase vapor. As primeiras referências sobre pulverização catódica datam de 1852, quando Grove observou a deposição de metal pulverizado a partir de um cátodo onde estava aplicada uma descarga incandescente, sendo utilizada pela primeira vez no ano 1877 no revestimento de espelhos [42]. Esta técnica consiste na possibilidade de ejeção de átomos ou partículas de um material quando este é sujeito a um bombardeamento com átomos ou iões que possuam energia suficiente para vencer a sua energia de ligação. O processo é puramente físico: a produção de espécies a depositar é conseguida por troca de

quantidade de movimento devido ao choque de iões do gás do processo com o material do cátodo (figura 2.1). O material a depositar e que constitui o cátodo é designado por alvo. O material colocado no ânodo e que será, posteriormente revestido, é denominado substrato [43,44]. Numa câmara de deposição em atmosfera rarefeita, onde é introduzido um gás inerte, sendo o Ar o mais utilizado, a deposição de uma camada fina do material que constitui o cátodo sobre o ânodo e sobre as paredes da câmara de deposição é feita através de uma descarga eléctrica entre os dois eléctrodos.

A técnica de pulverização catódica para produção de filmes finos consiste em três etapas: arranque de átomos ou agregados de átomos do material que constitui o alvo, transporte intereléctrodos das espécies ejectadas e sua deposição num substrato. O filme do material a depositar é então formado por acumulação dos átomos arrancados sobre um substrato colocado em frente ao alvo [45].

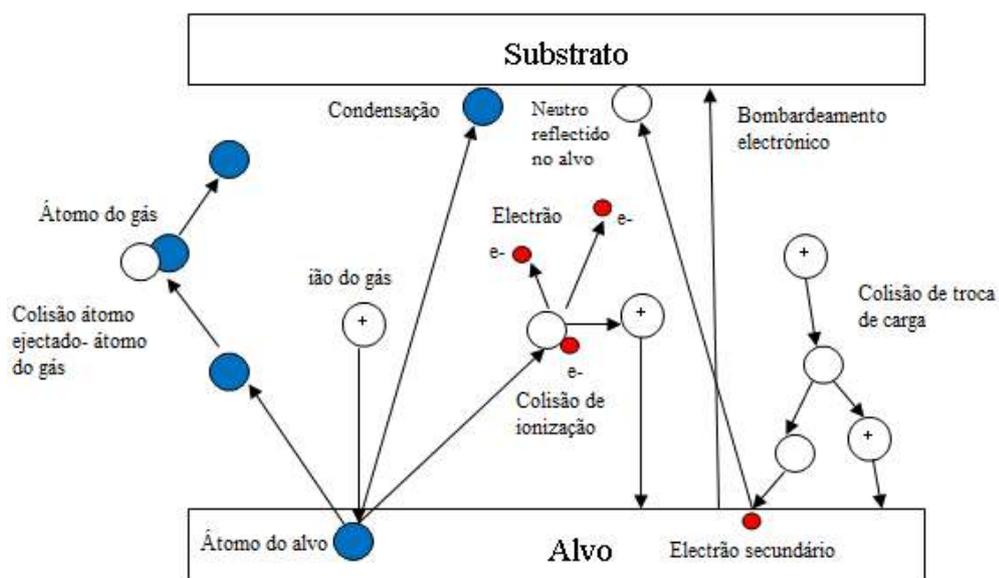


Figura 2.1 – Esquema do processo de deposição [43].

A técnica de pulverização catódica tem como vantagens controlar a espessura dos filmes (quando conhecidos os parâmetros de deposição), obter materiais cuja composição química pode ser controlada e a versatilidade devido à física que rege o processo de deposição dos filmes finos. O rendimento, definido como o número de átomos ejectados (arrancados da superfície do alvo) por cada partícula incidente, é um parâmetro importante

e está dependente de factores como a natureza e energia associada às partículas incidentes, o material (alvo) a bombardear (composição, estrutura) e sua energia superficial [43,45].

No presente trabalho foram depositados por pulverização catódica filmes finos a partir de um alvo de aço austenítico, com e sem introdução de azoto, e com e sem sobreposição de chapas de níquel na zona de maior erosão do alvo. Das diversas variantes da técnica de pulverização catódica foi utilizada o modo magnetrão, que consiste em utilizar um campo magnético próximo ao alvo (figura 2.2) com a finalidade de aprisionar os electrões secundários gerados na câmara. As linhas de campo magnético, que se fecham em frente ao alvo, aumentam a ionização do gás inerte nesta região. Desta forma há um aumento do bombardeamento do alvo, originando um número maior de átomos ejectados [46].

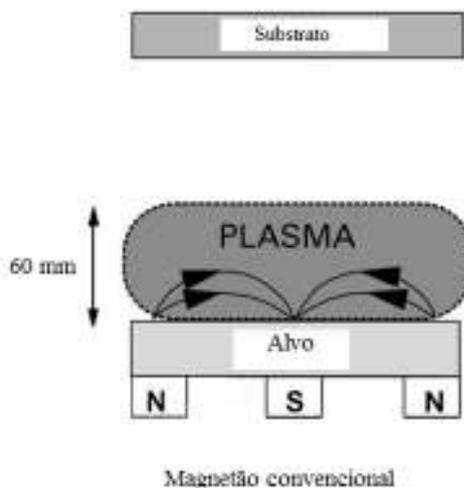


Figura 2.2 - Esquema genérico do confinamento do plasma observado no modo magnetrão convencional [46].

O equipamento no qual foram realizados os ensaios de pulverização catódica é um protótipo semi-industrial da empresa alemã Hartec (figura 2.3). Este equipamento é constituído por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição e um canhão de iões, bem como vários sensores de monitorização do processo e fontes de potência. O vácuo é efectuado em dois estágios, de modo a promover uma melhor remoção de todo o ar que se encontra na câmara.

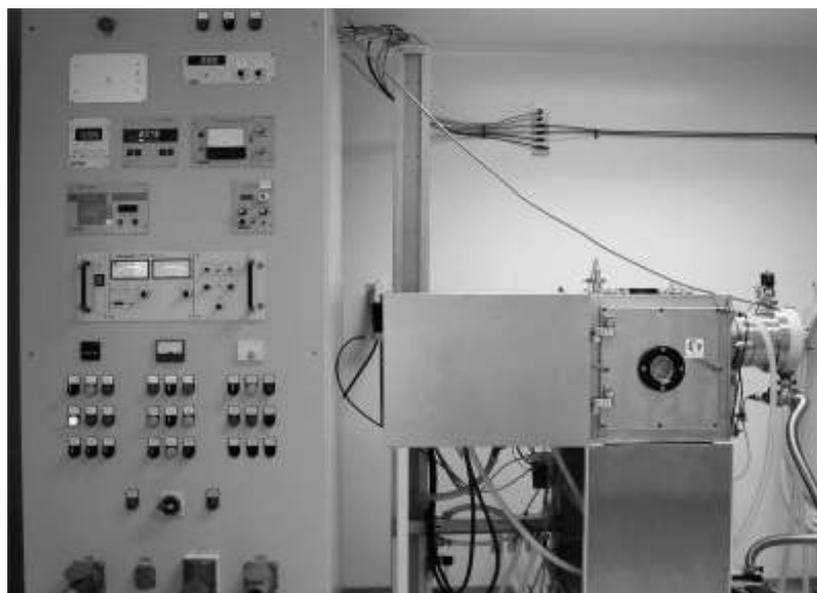


Figura 2.3 – Equipamento de pulverização catódica.

A deposição foi realizada em modo não reactivo e em modo reactivo. No *sputtering* reactivo, os filmes são depositados introduzindo um gás reactivo (neste estudo foi utilizado o azoto), para além do gás inerte do processo (árgon). A deposição em modo reactivo foi controlada através da pressão parcial do gás reactivo. Também foram realizadas deposições com sobreposição de chapas de níquel no alvo, aumentando, assim, o teor deste elemento nos filmes. Os parâmetros seleccionados para a deposição dos filmes finos em estudo estão compilados na tabela I. O tempo de deposição foi seleccionado de modo a que a espessura dos filmes fosse da ordem dos 2-2,5  $\mu\text{m}$ .

Tabela I – Parâmetros de deposição.

<b>Parâmetros da deposição</b>	
Distância interellectrodos (mm)	65
Pressão de deposição (Pa)	$3 \times 10^{-1}$
Velocidade de rotação (rpm)	23
Densidade de potência ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	3,2
Corrente (A)	1,5
Voltagem (V)	464
Polarização do substrato (V)	-40

## 2.3 - Caracterização dos filmes finos

### 2.3.1 - Análise química

A composição química dos filmes finos depositados foi avaliada por microsonda electrónica (EPMA - Electron Probe Micro-Analysis). Esta técnica, não destrutiva, baseia-se na espectroscopia de raios X emitidos por um material quando este é bombardeado por um feixe de electrões acelerado e colimado por um conjunto óptico-magnético. Os raios X emitidos são detectados por cristais. Em função dos comprimentos de onda dos raios X, o sistema de aquisição e tratamento de dados permite a detecção dos elementos químicos presentes no material que, em conjunto com a intensidade dos raios X, permite a sua quantificação [44].

O equipamento utilizado neste estudo é um modelo SX 50 da CAMECA (figura 2.4), que inclui um sistema de aquisição de imagem óptica e electrónica, dois espectrómetros de dispersão de comprimento de onda, cada com 4 cristais, permitindo detectar gamas específicas de comprimentos de onda.



Figura 2.4 – Microsonda Electrónica CAMECA.

### 2.3.2 - Microscopia electrónica de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento (SEM - Scanning Electron Microscope) permite a observação da morfologia dos revestimentos/filmes. O princípio de funcionamento é baseado no varrimento da amostra por um feixe de electrões num ponto da sua superfície e a subsequente recolha dos sinais electrónicos emitidos pelo material (figura 2.5). A amostra é percorrida sequencialmente por um feixe de electrões, finamente

focado através de um sistema de lentes electromagnéticas. Da interacção do feixe electrónico com o material resulta a emissão de diversos tipos de radiação e electrões, entre os quais os electrões secundários (ES) e retrodifundidos (ER) utilizados na formulação da imagem. Os electrões secundários são electrões que sofrem excitação e “saem” da superfície. Os electrões retrodifundidos são sensíveis ao número atómico permitindo a distinção entre regiões constituídas por átomos leves e pesados.

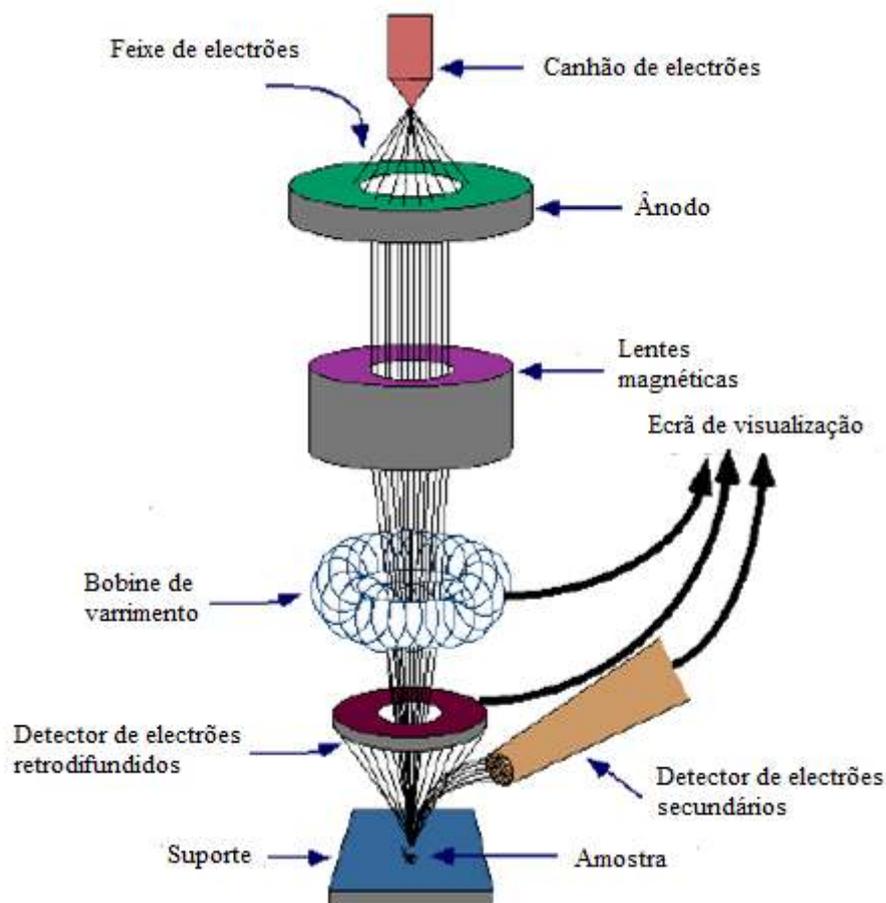


Figura 2.5 – Esquema de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento [47].

Na análise morfológica dos filmes finos produzidos foi utilizado um equipamento JEOL JSM-5310, utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV. A morfologia da secção transversal dos filmes foi observada após fractura do conjunto filme/substrato.

### 2.3.3 - Difraccção de raios X

A análise da estrutura cristalina dos filmes finos depositados por pulverização catódica foi feita com recurso à difracção de raios X (XRD - X-ray Diffraction). A difracção de raios X tem origem no fenómeno de difusão de radiação devido ao arranjo atómico ordenado característico dos cristais. É uma técnica não destrutiva baseada na difracção de raios X pelos planos das malhas cristalinas. Os raios X são ondas electromagnéticas com comprimento ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Este é um aspecto muito importante pois torna possível a observação do fenómeno da difracção e a obtenção de informação sobre o objecto que difracta a radiação. No caso de um cristal, a difracção é feita pelos átomos da rede cristalina.

Na difracção de raios X, estes são gerados por bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de electrões animados de velocidade  $e$ , por conseguinte, de elevada energia cinética. A aceleração dos electrões é feita por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo [44].

O fenómeno da difracção de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 4), que estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (figura 2.6):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difracção.

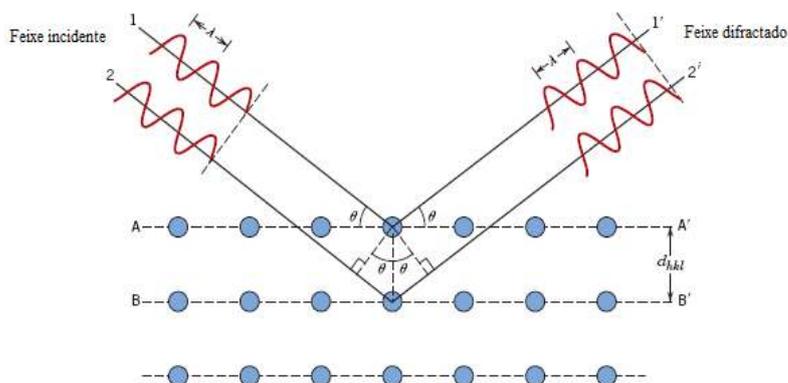


Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da difracção de raios X pelos planos de átomos A-A' e B-B' (Lei de Bragg) [48].

O equipamento utilizado para a difracção de raios X é o modelo X'Pert da Philips (figura 2.7). Este equipamento possui um goniómetro PW 3020/00, que utiliza uma tensão de aceleração de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA, dotado com um detector unidireccional, em arco de círculo de 120° e geometria Bragg-Bentano. O anti-cátodo utilizado é de cobalto com  $K_{\alpha 1} = 0,178896 \text{ \AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 0,179285 \text{ \AA}$ . Este equipamento permite efectuar raios X a quente, isto é, a alta temperatura, com atmosfera controlada, definindo as velocidades de aquecimento e arrefecimento. Também é possível efectuar raios X em modo rasante.



Figura 2.7 – Difractómetro de raios X.

Os ensaios foram realizados em modo convencional e a quente com  $2\theta$  compreendido entre 40 e 70° com passo de 0,02° (modo convencional) e 0,08° (XRD a quente) e tempo de aquisição de 0,5 s (modo convencional) e 2 s (a quente).

Os dados recolhidos são tratados através de programas informáticos da Philips, onde foi feita a identificação das fases presentes nos filmes finos comparando estes resultados com as fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*): 87-0722 ( $\alpha$ -Fe), 33-0397 ( $\gamma$ -Fe).

Os raios X após deposição, dopados com azoto e níquel foram realizados em filmes com substrato de silício. Os raios X dos tratamentos térmicos *in-situ* e *ex-situ* foram realizados em filmes com substrato de ferro.

### 2.3.4 – Tensões residuais

Os revestimentos depositados por pulverização catódica estão, normalmente, sob um estado de tensão. A existência de tensões residuais é devida a diversos factores, tais como o crescimento do filme, alterações estruturais e químicas. As tensões podem ser distinguidas como tensões térmicas, resultantes da diferença de coeficientes de expansão térmica (ou de dilatação) entre o filme e o substrato, e tensões intrínsecas, que estão relacionadas com o processo de crescimento do filme [49].

Os filmes depositados pelo processo de pulverização catódica apresentam tensões de tracção ou de compressão, dependendo dos parâmetros de deposição (figura 2.8).

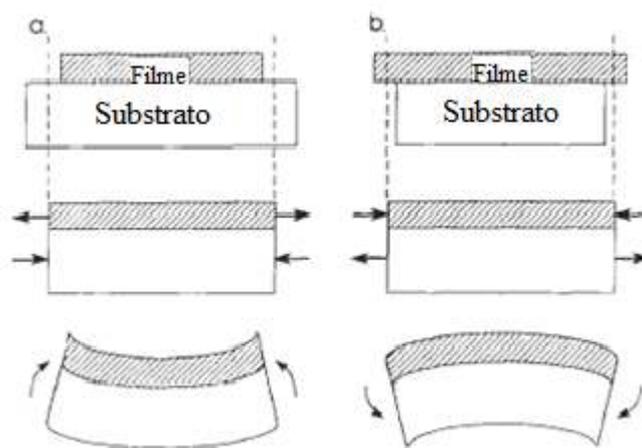


Figura 2.8 – Tensões residuais em filmes finos (a) de tracção e (b) de compressão [42].

As tensões residuais influenciam características como a resistência à corrosão e a propagação de fissuras. Tensões de tracção excessivas podem mesmo levar à rotura do filme e/ou do substrato e as tensões de compressão provocam flambagem. As tensões podem, ainda, levar à perda de adesão do revestimento [50,51].

As tensões residuais de um revestimento/filme podem ser determinadas com base na equação de Stoney [52] a partir da medição do raio de deflexão ou curvatura ( $R$ ) do filme, tendo em consideração que a espessura do filme ( $t_f$ ) é muito inferior à espessura do substrato ( $t_s$ ) e que a distribuição das tensões no filme é constante. Conhecendo o módulo de Young ( $E_s$ ) e o coeficiente de Poisson ( $\nu_s$ ) do substrato, é possível calcular as tensões através da equação:

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{[6(1 - \nu_s)] t_f} \frac{1}{R} \quad (5)$$

O raio da curvatura é determinado a partir do perfil do filme obtido por subtração do perfil do substrato ao perfil do conjunto filme/substrato. A medição dos perfis é efectuada *ex-situ* recorrendo a um dispositivo constituído por um laser e um espelho semi-reflector (figura 2.9). Para o efeito foram utilizados substratos de ferro (60x20mm) com cerca de 0,2 mm de espessura.

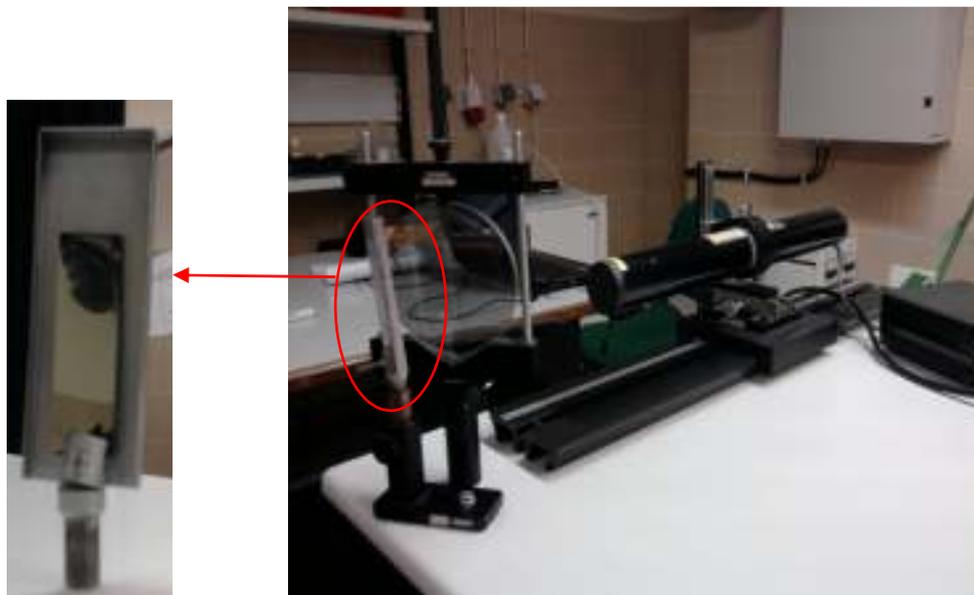


Figura 2.9 - Dispositivo utilizado na medição de perfis.

### 2.3.5 – Dureza

O teste de dureza é considerado como uma das técnicas mais simples e rápidas para avaliação do comportamento mecânico de materiais. A dureza de um material é definida como a resistência à penetração da sua superfície. Devido à influência da dureza no comportamento em serviço de um dado material e, também, porque é possível definir relações entre a dureza e outras propriedades mecânicas relevantes, foram desenvolvidos diversos métodos fiáveis e expeditos para a sua determinação. Estes métodos obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual é aplicada uma dada carga a um penetrador, o

qual está em contacto com a superfície do material a testar. As dimensões da marca de penetração (indentação) deixada na superfície são, então, medidas.

A principal diferença entre os diferentes ensaios de durezas reside na forma do indentador e na gama de cargas máximas permitidas. Para determinação da dureza de revestimentos ou filmes finos torna-se necessário utilizar cargas reduzidas de modo a evitar a influência do substrato. No caso da dureza Vickers, o indentador de diamante possui a forma de uma pirâmide quadrangular, sendo o ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$  (figura 2.10) [53].

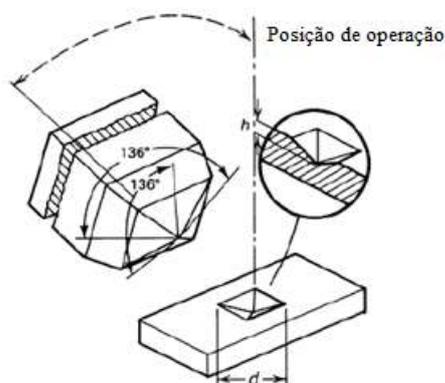


Figura 2.10 - Indentador Vickers em forma de pirâmide e respectiva indentação num objecto paralelepípedo [53].

O comportamento mecânico dos filmes finos em estudo foi avaliado por ultramicrodureza. Os ensaios de ultramicrodureza foram realizados num equipamento de medição de dureza Fischerscope H100 (figura 2.11), que regista os valores da carga aplicada em função da profundidade de indentação do indentador Vickers, permitindo assim o cálculo da dureza e do módulo de Young. O ensaio seguiu o ciclo carga – fluência à carga máxima – descarga – fluência à carga mínima. A carga máxima utilizada foi 10 mN e a mínima 0,4 mN. A carga máxima foi seleccionada de modo a não ter influência do substrato no valor de dureza (profundidade de indentação máxima inferior a 1/10 da espessura dos filmes). Os resultados foram tratados recorrendo a um programa concebido para o efeito e que permite a correcção dos defeitos geométricos do indentador e do efeito da deriva térmica durante os ensaios.



Figura 2.11 – Equipamento de ultramicrodureza Fischerscope H100.

## CAPÍTULO III - Apresentação e discussão de resultados

No presente capítulo são caracterizados os filmes finos de aço AISI 304L produzidos por pulverização catódica em modo magnetrão, com e sem azoto ou com níquel adicional.

### 3.1- Composição química

#### 3.1.1 – Após deposição a partir do alvo 304L “tal qual”

A composição química dos filmes finos resultantes da deposição, em modo não reactivo, utilizando como alvo o aço austenítico, é apresentada na tabela II.

Tabela II - Composição química do filme após deposição sem introdução de N e sem Ni adicional.

Composição química (% at.)				
Fe	Cr	Ni	Mn	Relação Ni/Cr
71,1±0,08	19,2±0,08	8,0±0,14	1,6±0,02	0,4

De acordo com o fornecedor, o alvo de aço inoxidável austenítico 304L tem a seguinte composição química (tabela III):

Tabela III – Composição química do aço 304L [54].

Designação	C	Cr	Ni	Mn	Relação Ni/Cr
Alvo 304L	≤0,03	17,5-19,5	8,0-10,5	<2,0	0,4-0,5

Comparando os diferentes teores para cada elemento não existem alterações significativas. O filme depositado em modo não reactivo (tabela II) tem composição química similar à do alvo (tabela III) a partir do qual foi depositado, nomeadamente no que respeita à relação níquel/crómio. Alguns estudos [31-34] observaram um comportamento análogo na pulverização catódica deste tipo de aços (304L).

### 3.1.2 – Após deposição reactiva em atmosfera de azoto

As composições químicas dos filmes finos depositados, para os diferentes teores de azoto introduzidos, estão sumariadas na tabela IV. Com a introdução de azoto e à medida que aumenta a sua quantidade no filme, os teores de ferro e crómio diminuem. Alguns autores reportaram resultados similares [37,39]. Em relação ao elemento níquel, o seu teor não se alterou significativamente, havendo apenas um incremento quando é adicionado azoto em quantidades superiores a 8 % at.

Tabela IV- Composição química dos filmes com azoto.

Fluxómetro N <sub>2</sub> (%)	Composição química (% at.)					Relação Ni/Cr
	N	Fe	Cr	Ni	Mn	
0,0	-	71,1±0,1	19,2±0,1	8,0±0,14	1,6±0,0	0,4
6,0	6,8±0,3	65,1±0,4	17,5±0,2	7,8±0,1	1,5±0,0	0,4
7,0	7,4±0,4	65,5±0,5	17,8±0,1	7,8±0,1	1,5±0,0	0,4
8,0	8,6±0,1	64,4±0,2	17,2±0,1	7,9±0,1	1,4±0,0	0,5
10,0	10,1±0,3	62,9±0,3	16,8±0,1	8,6±0,1	1,4 ± 0,1	0,5
20,6	19,0±0,5	55,7±0,3	15,6±0,1	8,6±0,1	1,2±0,0	0,6

### 3.1.3 - Após co-deposição com níquel

Com o objectivo de aumentar o teor de níquel em solução sólida na matriz do aço 304L após deposição, procedeu-se à composição do alvo com chapas de níquel. A tabela V sumaria as composições químicas relativas às deposições após introdução de chapas de níquel, com áreas variáveis, na zona de maior erosão do alvo.

Os resultados revelam que, para além do aumento significativo do teor de Ni, há um decréscimo do elemento Fe. Também se observa que a concentração de Cr nos filmes diminui ligeiramente.

A relação Ni/Cr permite determinar a estrutura resultante após deposição. O aumento da relação Ni/Cr favorece a estabilidade da austenite em desfavor da formação durante o arrefecimento de ferrite/martensite. O Ni ao aumentar o domínio da austenite é designado por gamagéneo.

Tabela V- Composição química dos filmes com níquel adicional.

Área das chapas de Ni (mm <sup>2</sup> )	Composição química (% at.)				Relação Ni/Cr
	Fe	Cr	Ni	Mn	
0	71,1±0,08	19,2±0,08	8,0±0,14	1,6±0,02	0,4
3	65,6±0,2	18,1±0,2	14,9±0,2	1,5±0,0	0,8
5	63,8±0,3	17,4±0,2	17,5±0,1	1,3±0,1	1,0
8	58,7±0,1	16,4±0,2	23,7±0,2	1,3±0,0	1,4

### 3.2 - Morfologia

A análise dos filmes finos através de SEM permitiu estudar a sua morfologia em secção transversal.

O modelo mais usado para filmes depositados por pulverização catódica é o modelo de Thornton [55]. Este modelo associa a morfologia dos filmes a dois parâmetros de deposição: o quociente entre a temperatura do substrato durante o processo de deposição,  $T_d$ , e a temperatura de fusão do material a depositar,  $T_f$ , ( $T_d/T_f$ ); e a pressão do gás de trabalho, neste caso, argon (figura 3.1). Thornton distingue 4 zonas estruturais correspondendo a diferentes tipos de morfologia (figura 3.1): zona 1, zona T de transição, zona 2 e zona 3.

O tipo de crescimento de filme da zona 1 ocorre a baixas temperaturas de deposição ( $T_d/T_f < 0,3$ ) e pressões elevadas do gás de trabalho, onde a difusão é limitada. Apresenta uma estrutura colunar porosa desenvolvida devido a efeitos geométricos [56,57]. A zona T corresponde a uma morfologia de transição, relativamente densa, mas onde é possível identificar algumas colunas [56,57]. A zona 2 é caracterizada por uma morfologia colunar, com as fronteiras de grão definidas, devido ao aumento de temperatura ( $0,3 < T_d/T_f < 0,5$ ). A difusão à superfície permite a densificação das fronteiras intercolunares, eliminando vazios e produzindo grãos maiores [57]. A zona 3 ocorre a temperaturas elevadas de deposição, para  $T_d/T_f > 0,5$ . Devido à difusão ocorre o crescimento de grão e a densificação do revestimento. Os grãos são uniformes e possuem dimensões relativamente idênticas (grãos equiaxiais). Além disso, a temperatura pode promover a recristalização da microestrutura do filme depositado [56,58].

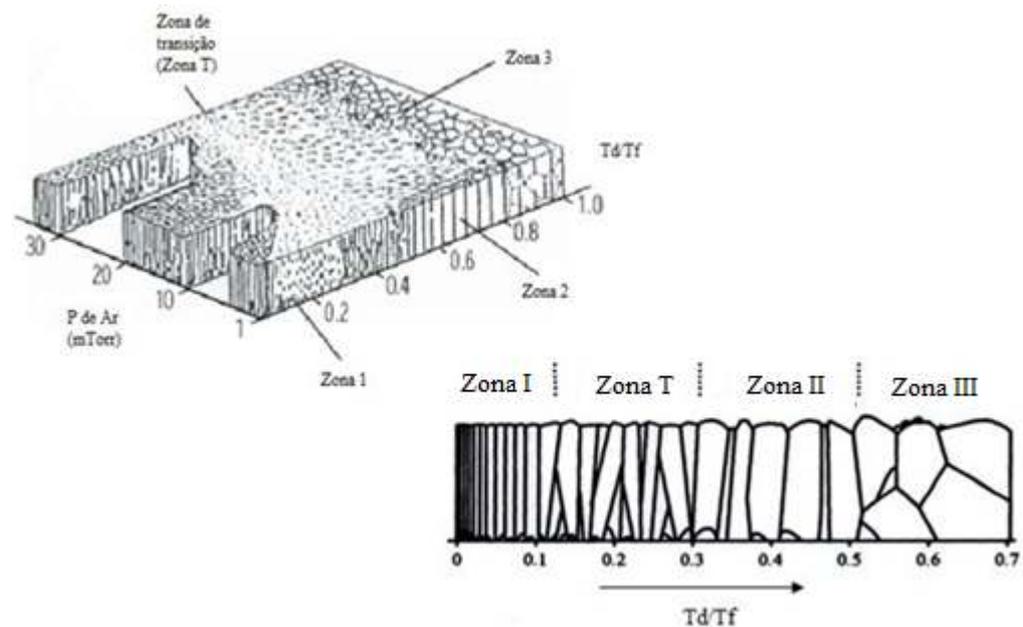


Figura 3.1 – Morfologia de filmes finos policristalino em função da temperatura do substrato e da pressão do gás Ar (modelo de Thornton) [56,58].

### 3.2.1 – Após deposição a partir do alvo 304L “tal qual”

As imagens de SEM dos filmes produzidos sem adição de azoto nem de níquel em secção transversal mostram uma morfologia do tipo colunar densa sem porosidade evidente em consonância com a zona de transição (T) proposta no modelo de Thornton (figura 3.2).

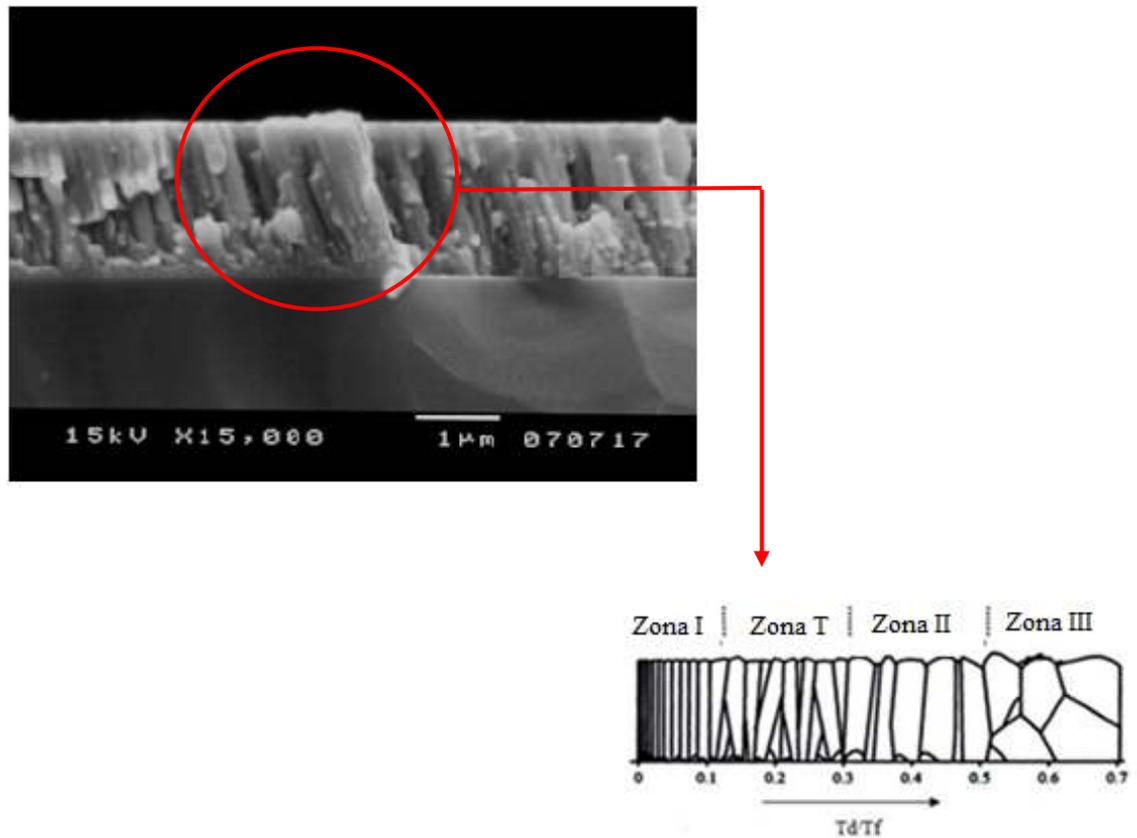


Figura 3.2 - Secção transversal (SEM) do filme fino depositado a partir do aço 304L.

### 3.2.2 – Após deposição reactiva em atmosfera de azoto

De acordo com o modelo de Thornton, o filme com 6,8 %at. de N apresenta uma morfologia colunar, logo menos compacta que a do filme sem azoto (figura 3.3). Para as composições químicas intermédias em azoto, não existem variações de morfologia, que permanece colunar e densa. No entanto, para o teor de 19%at. de N, é possível observar que a morfologia do filme é relativamente densa, com as características morfológicas típicas da zona de transição (figura 3.4).

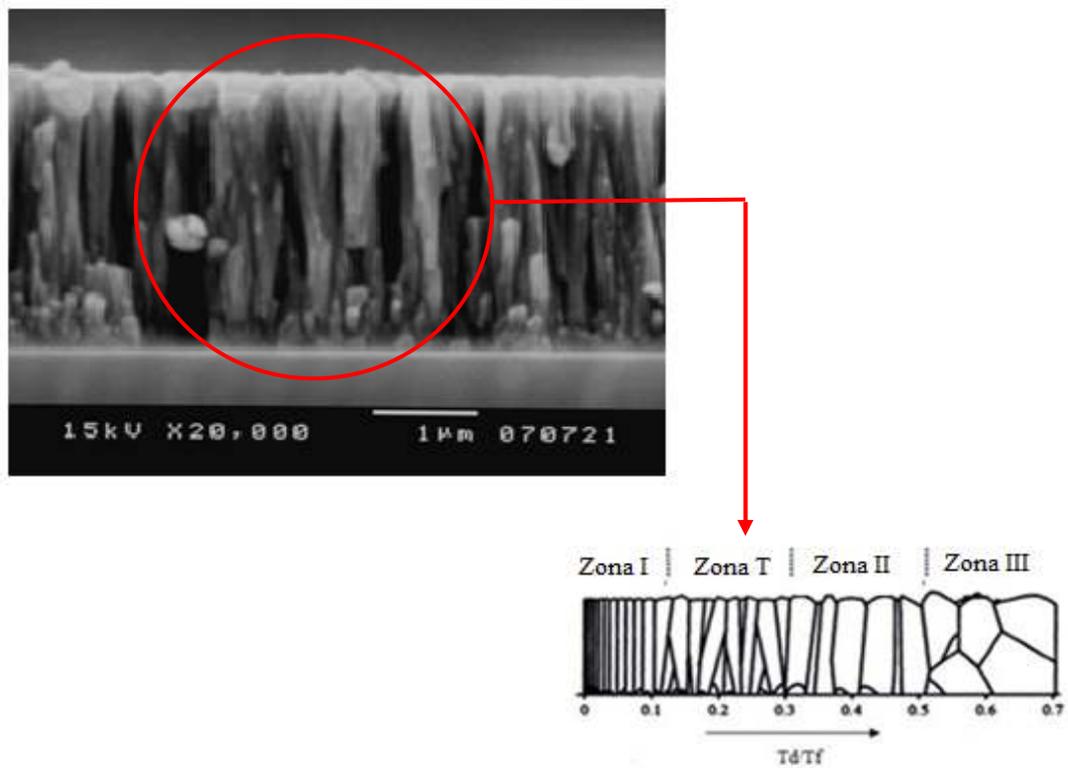


Figura 3.3 - Secção transversal do filme fino (SEM) com 6,8 %at. de N.

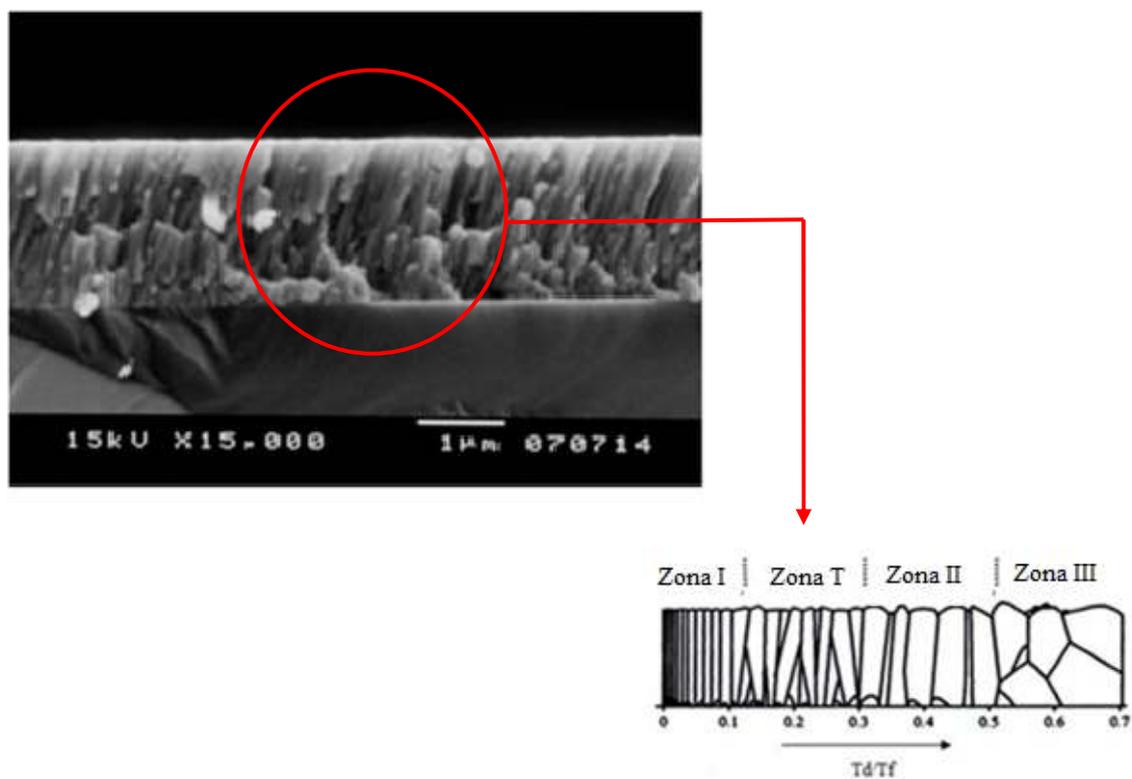


Figura 3.4 - Secção transversal do filme fino (SEM) com 19 %at. de N.

### 3.2.3 – Após co-deposição com Ni

A introdução de Ni adicional não dá origem a alterações da morfologia superficial dos filmes finos. As micrografias em corte transversal dos filmes finos dopados com níquel permitem constatar a existência de uma morfologia de aspecto colunar (com colunas oblíquas) e densa, tanto para filme com teor de 14,9 %at. de Ni (figura 3.5) como para o de 23,7 %at. de Ni (figura 3.6). Estas morfologias estão enquadradas na zona de transição do modelo de Thornton.

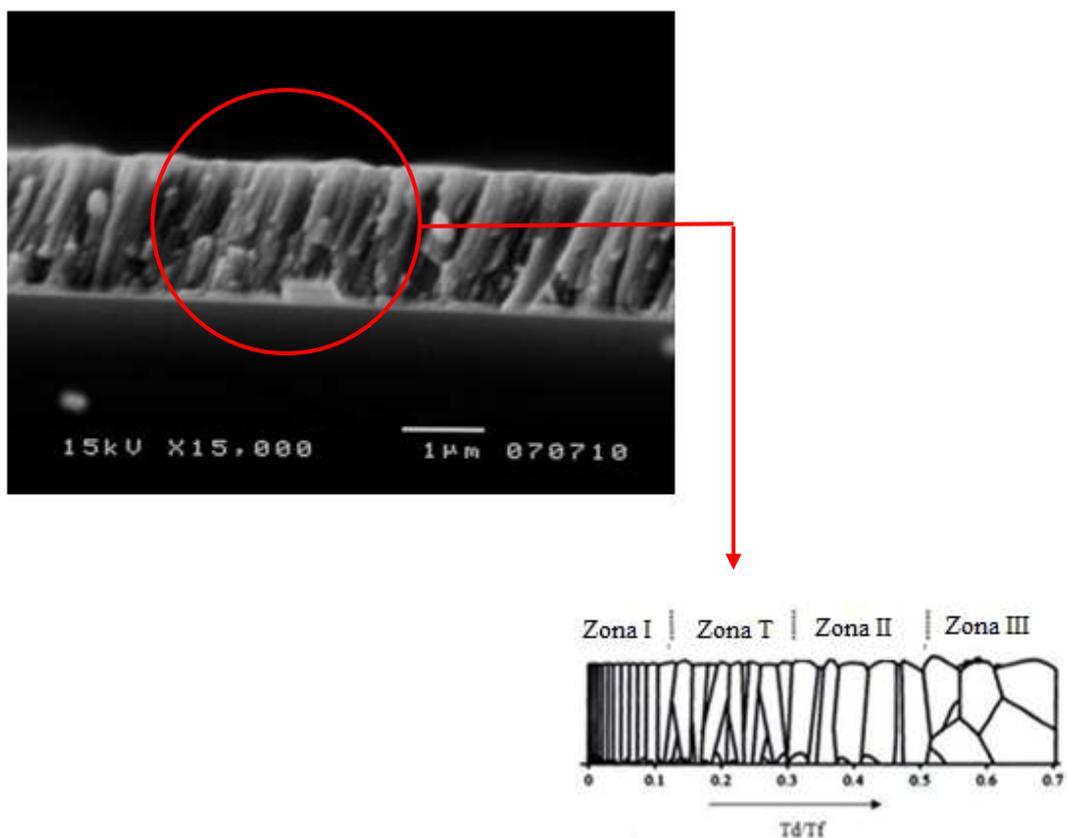


Figura 3.5 - Secção transversal do filme fino (SEM) com 14,9% at. de Ni.

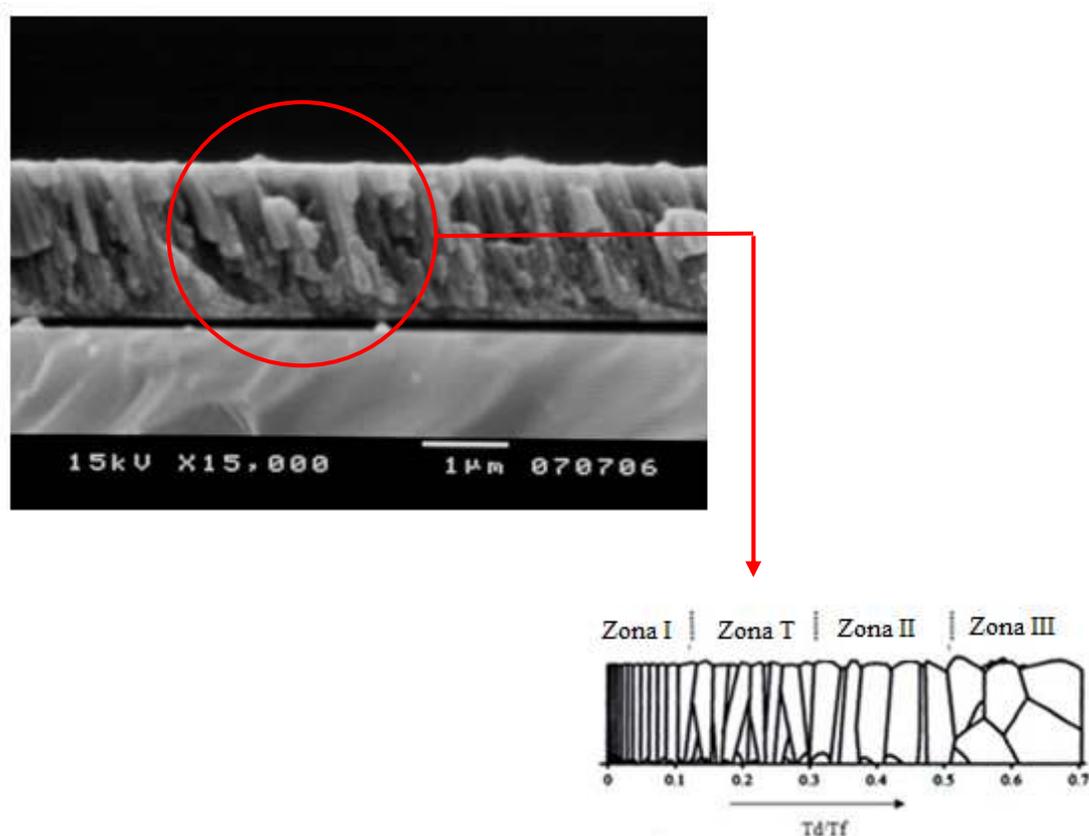


Figura 3.6 - Secção transversal do filme fino (SEM) com 23,7% at. de Ni.

### 3.3- Estrutura cristalina

A difracção de raios X permite determinar a estrutura cristalina dos filmes finos função do teor de dopagem introduzido.

#### 3.3.1- Após deposição a partir do aço 304L “tal qual”

O difractograma da figura 3.7 mostra que os filmes depositados a partir do aço 304L possuem estrutura CCC, apesar de resultarem da pulverização catódica de um alvo em aço austenítico (CFC). Com efeito, estes filmes são magnéticos o que indicia a presença de ferrite ( $\alpha$ ) ou eventualmente martensite ( $\alpha'$ ), ambas CCC devido ao baixo teor de carbono na matriz. Este comportamento foi observado por vários autores [31-35], isto é, a partir de um alvo de aço austenítico e, por pulverização catódica, é típico produzir filmes com estrutura CCC, mas martensíticos, estrutura que não se forma em aços austeníticos maciços, sem ser por deformação ou tratamento a baixas temperaturas ( $< 0^\circ\text{C}$ ). As velocidades de deposição do processo de pulverização catódica podem induzir um estado

de tensões suficiente para promover a transformação martensítica a temperaturas superiores à temperatura ambiente.

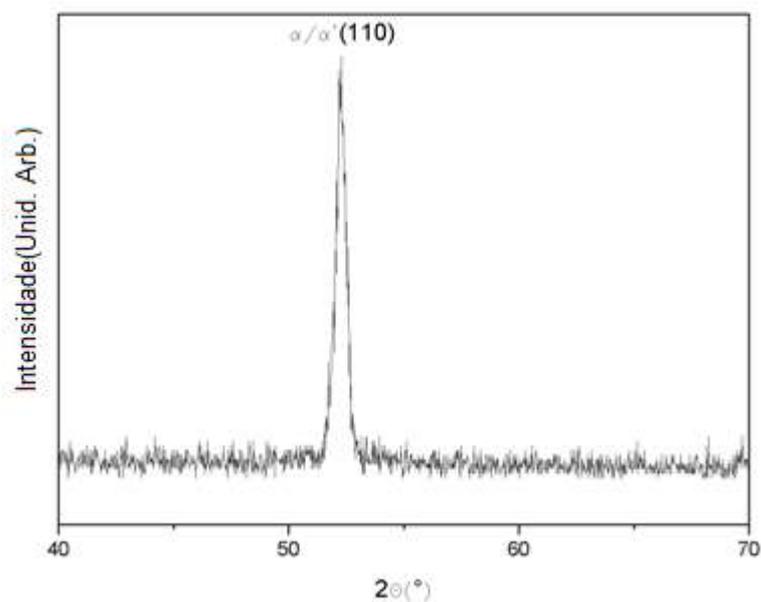


Figura 3.7 – Diffractograma de raios X do filme fino depositado a partir do aço austenítico 304L.

### 3.3.2 – Após deposição com adição de azoto

O azoto é um elemento estabilizador da austenite, como é possível constatar pelos diffractogramas da figura 3.8.

A análise dos diffractogramas para os diferentes teores de azoto revela que, com a introdução de azoto, há uma deslocação dos picos de difracção da austenite correspondentes aos planos (111) e (200). De notar que a presença de azoto dá origem a uma orientação preferencial segundo o plano (200). Para um teor de 19 % at. apenas ocorre o plano (200) da fase austenítica, embora esteja deslocado da sua posição devido à introdução do azoto nos interstícios da austenite. Vários investigadores [36-40] observaram um “alargamento” da malha da austenite devido à incorporação de azoto (solução sólida intersticial) denominando-a “austenite expandida” ou “fase  $\gamma_N$ ”; outros investigadores utilizam o termo “fase -S” [40]. O alargamento observado dos picos também pode estar relacionado com o carácter cada vez mais nanométrico das cristalites devido à presença de azoto, que quando localizado na fronteira de grão, durante a deposição pode impedir o crescimento das cristalites [59].

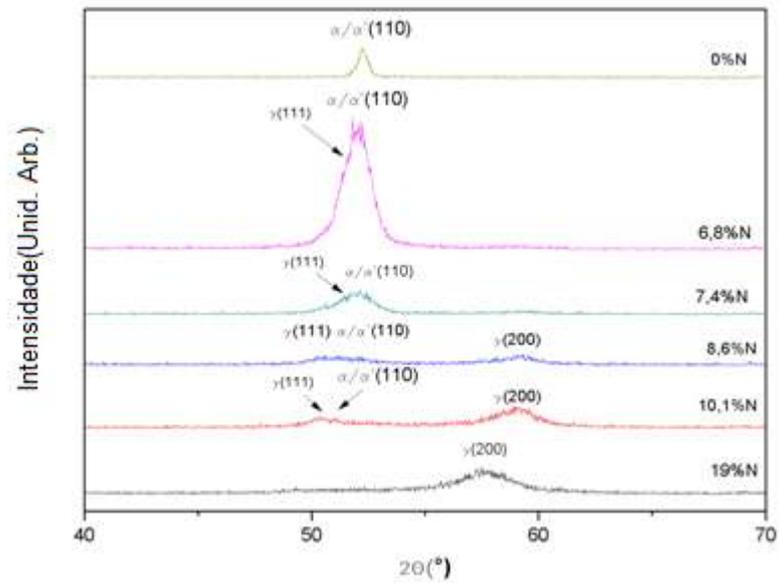
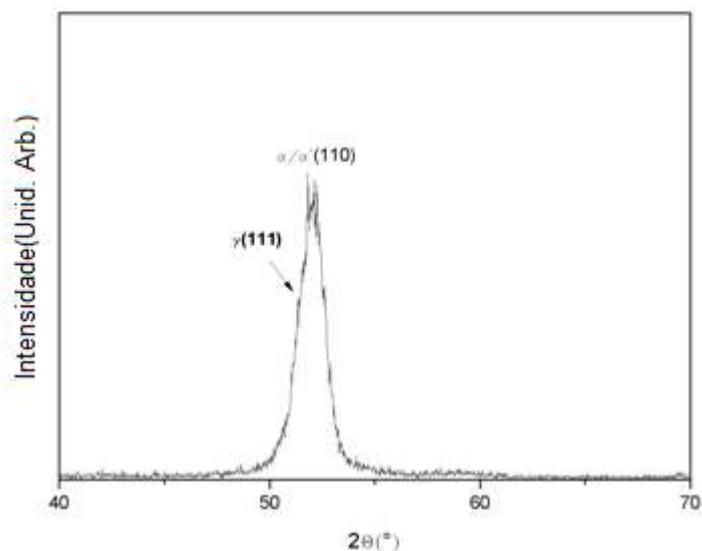
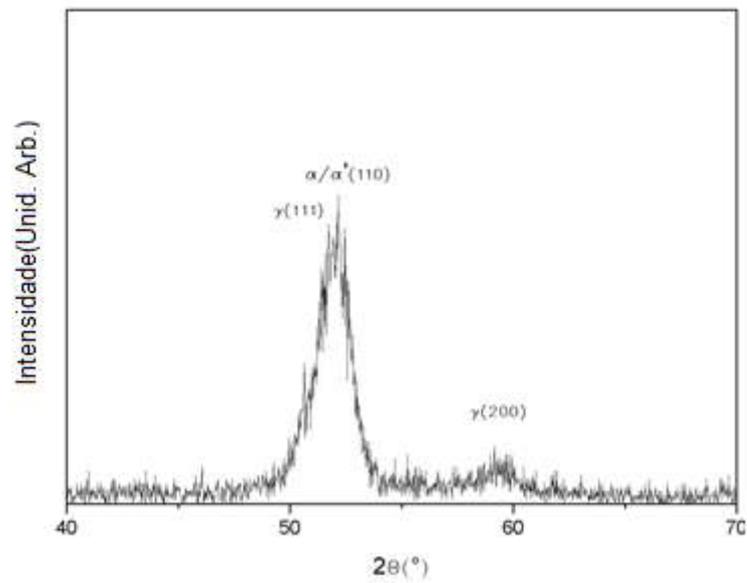


Figura 3.8 – Difractogramas de raios X dos filmes depositados com vários teores de azoto.

Para teores de azoto entre 6,8 e 10,1% at. estão presentes duas fases: CCC e CFC. Entre 6,8 e 7,4% at de N, a fase predominante é a CCC (figura 3.9) confirmada, também, pela presença de ferromagnetismo.



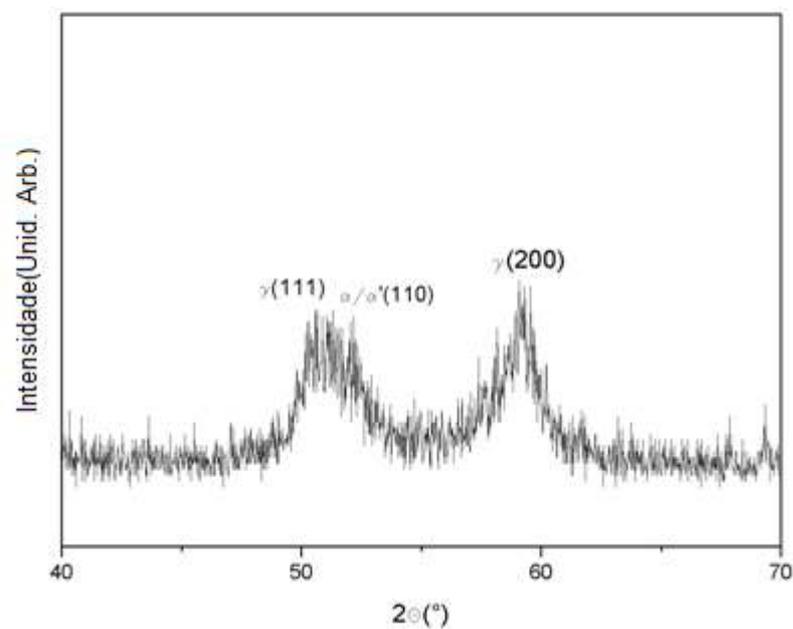
(i)



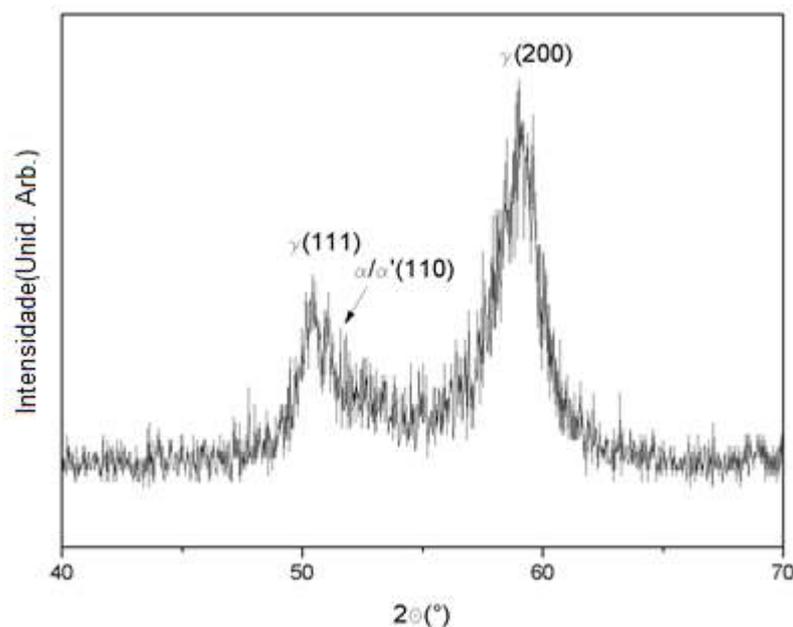
(ii)

Figura 3.9 - Difractogramas dos filmes finos com teores de N de (i) 6,8% at. e (ii) 7,4 %at.

A partir de 8,6 %at N, a fase austenítica é mais intensa, como é possível observar pelos difractogramas (figura 3.10). Os filmes com estrutura bifásica, onde a fase gama é predominante, já não apresentam magnetismo. De notar que em qualquer caso há um alargamento dos picos.



(i)



(ii)

Figura 3.10 - Difractogramas dos filmes finos com teores de N de (i) 8,6% at. e (ii) 10,1%at.

### 3.3.3 – Após co-deposição com Ni

A estrutura cristalina dos filmes depositados com chapas de níquel coladas no alvo do aço 304L foi igualmente avaliada por difração de raios X. Observando o difractograma na figura 3.11, com o aumento da concentração de Ni, a estrutura CCC decorrente da deposição de apenas aço evolui para uma estrutura austenítica. De notar que, neste caso, a relação de intensidades dos picos correspondentes aos planos (111) e (200) da austenite indicia uma orientação segundo o plano de maior compacidade, ao contrário do sucedido nos filmes dopados com azoto.

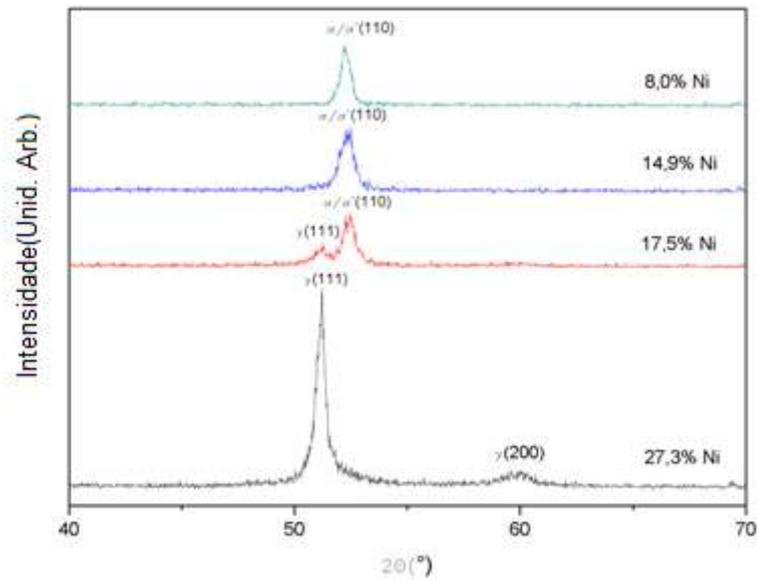


Figura 3.11 – Difractogramas de raios X dos filmes finos depositados com vários teores de níquel.

Para um teor de 14,9% at. de Ni, a estrutura cristalina do filme é predominantemente CCC (figura 3.12), corroborada pelo seu magnetismo.

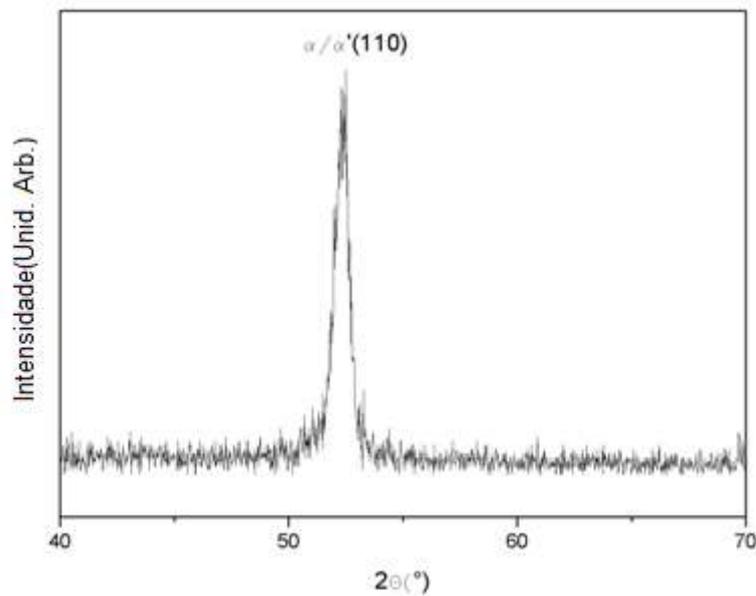


Figura 3.12 – Difractograma de raios X do filme fino com um teor de Ni de 14,9 % at..

Com o aumento do teor de Ni para 17,5%at., o filme apresenta uma estrutura bifásica: austenite (CFC) associada a ferrite/martensite (CCC) (figura 3.13).

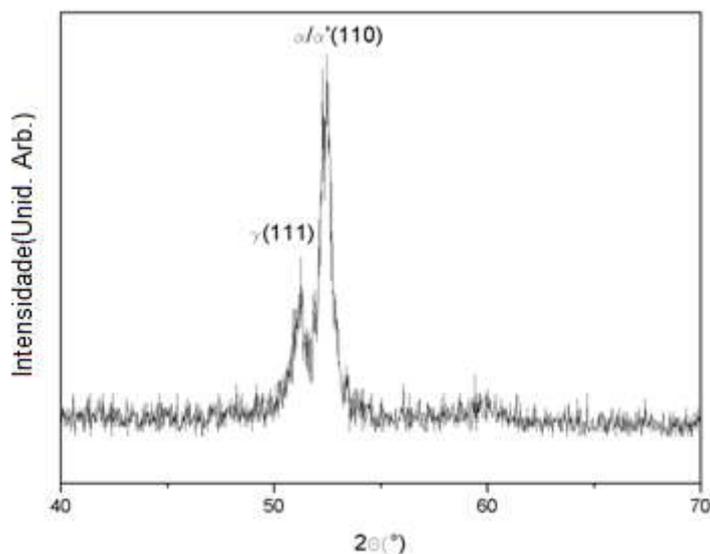


Figura 3.13 – Difractograma de raios X do filme fino com um teor de Ni de 17,5% at..

Apesar do aparecimento da fase gama, esta não é a fase predominante, mas sim a fase CCC, de acordo com a relação de intensidades dos picos (110) e (111). Este facto é também corroborado pela presença de magnetismo, embora não muito significativo. Com um maior aumento do teor de níquel (23,7%at.) a fase CCC desaparece, e apenas é observada a fase austenítica, com o pico de difracção do plano (111) mais intenso (tal como na ficha ICDD), mas indiciando uma orientação preferencial segundo este plano já que a presença do pico (200) é quase residual, (figura 3.14), ao contrário do que ocorria nos filmes dopados com azoto (figuras 3.10 (i) e (ii)). Tal como esperado, o filme com cerca de 24 % at. de níquel não é magnético.

Os resultados de raios X apresentados dizem respeito a filmes que foram depositados e cuja câmara foi aberta uma hora após terminar a deposição. Para pôr em evidência o papel da velocidade de arrefecimento na evolução estrutural dos filmes depositados, foi experimentado abrir a câmara 5 minutos após terminar a deposição. Por difracção de raios X não foram detectadas diferenças na composição fásica destes filmes, pelo que o estudo prosseguiu mantendo a abertura da câmara em 1h, de modo a induzir menores tensões térmicas nos filmes.

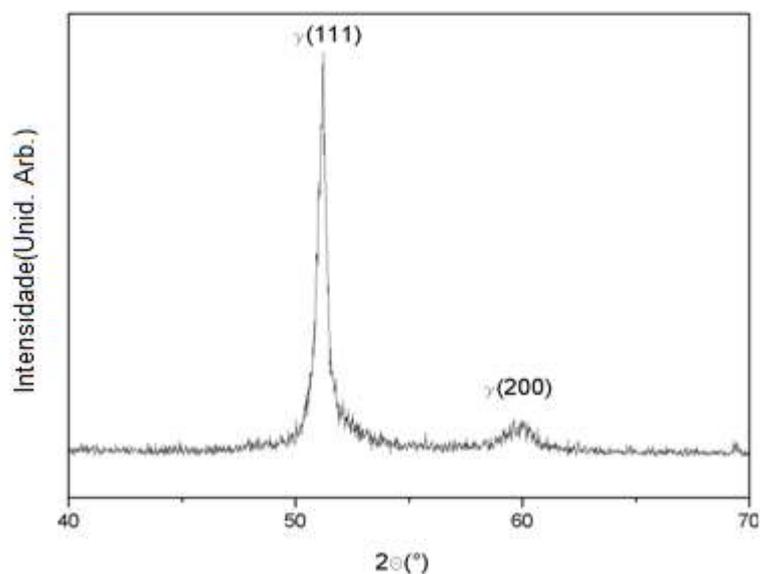


Figura 3.14 – Difractograma de raios X do filme fino com um teor de Ni de 23,7% at.

As tabelas VI e VII apresentam o resumo das fases cristalinas e do tamanho de cristalite presentes nos filmes de aço austenítico 304L depositados com e sem introdução de azoto e co-deposição de níquel, após 1 hora de arrefecimento no interior da câmara de deposição.

A análise do tamanho da cristalite foi realizada em filmes depositados em substratos de Si a partir dos picos de difração de raios X e com recurso à fórmula de Scherrer após eliminação do efeito de factores que também contribuem para o alargamento dos picos seleccionados. Para os vários teores de azoto, não foi possível determinar o tamanho da cristalite pois foi impossível eliminar o efeito da deformação da rede pela presença de azoto intersticial.

Tabela VI - Estrutura cristalina dos filmes finos para os diferentes teores de azoto  
(as fases sublinhadas são as maioritárias).

<b>Teores de N (%at.)</b>	<b>Fases cristalinas</b>
0	CCC
6,8	<u>CCC</u> +CFC
7,4	<u>CCC</u> +CFC
8,6	CCC+ <u>CFC</u>
10,1	CCC+ <u>CFC</u>
19,0	CFC

Tabela VII - Estrutura cristalina dos filmes finos para os diferentes teores de níquel  
(as fases sublinhadas são as maioritárias).

<b>Teores de Ni (%at.)</b>	<b>Fases cristalinas</b>	<b>Tamanho da cristalite (nm)</b>
8,0	CCC	-
14,9	CCC	-
17,5	<u>CCC</u> +CFC	95(CCC); 21(CFC)
23,7	CFC	25

### 3.3.4 – Influência do tratamento térmico

O tratamento térmico dos filmes com diferentes teores de N e Ni teve como principal objectivo analisar se existe ou não alteração da composição fásica com o aumento de temperatura. A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada *ex-situ* após aquecimento num forno seguido de arrefecimento e *in-situ* através de difracção de raios X a quente. Outro aspecto importante foi determinar, nos filmes dopados com azoto, a que temperatura o azoto deixa a malha da austenite, e quais as implicações que daí advêm.

#### *Ex-situ* (recozimento)

Os tratamentos térmicos foram realizados inicialmente até temperaturas de 650°C e, posteriormente, a 900°C (< T<sub>Ac</sub>), para os filmes depositados sobre chapa de ferro puro a partir do alvo “tal e qual”, com introdução de azoto e com co-deposição de Ni. Os teores

apresentados correspondem aos determinados inicialmente, isto é, anteriores ao recozimento. Neste tratamento térmico foram utilizadas velocidades de aquecimento iguais em todos os ensaios ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Após um patamar de 15 minutos à temperatura máxima procedeu-se ao arrefecimento desligando o forno.

Os filmes depositados sem azoto e sem introdução de níquel adicional possuem estrutura bifásica CCC e CFC após recozimento a  $650$  e  $900^{\circ}\text{C}$ . Os picos de difracção não identificados são, possivelmente, de óxidos (figura 3.15).

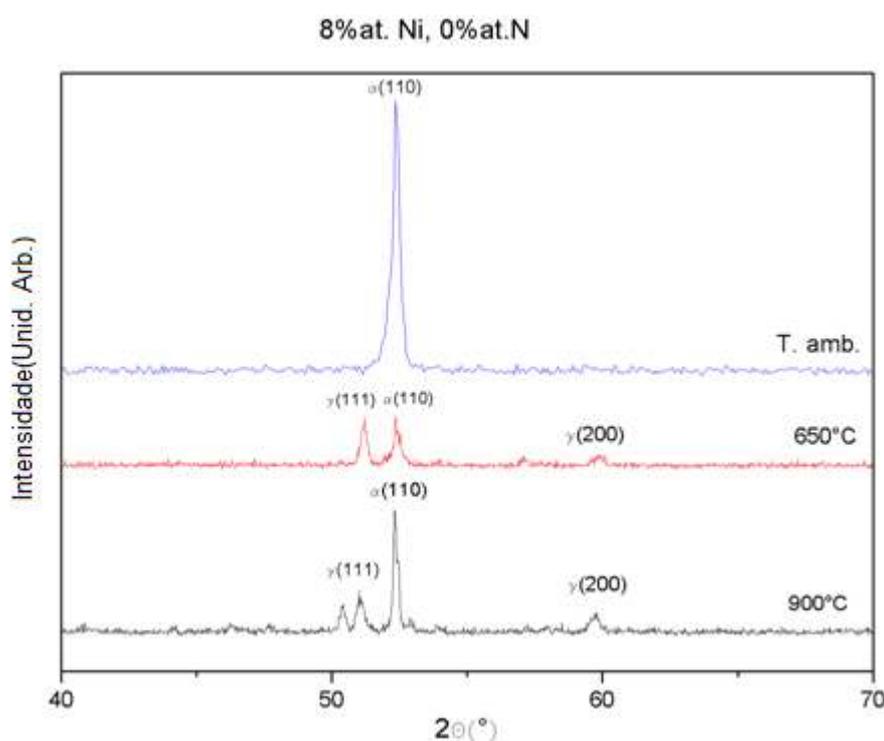


Figura 3.15 – Diffractograma de raios X do filme sem azoto e com teor de 8% de Ni para as temperaturas de recozimento de  $650$  e  $900^{\circ}\text{C}$ .

Os filmes com azoto recozidos a  $650^{\circ}\text{C}$  apresentam uma estrutura bifásica CFC e CCC após arrefecimento até temperatura ambiente (figura 3.16). O aumento da temperatura favoreceu a formação de austenite (mesmo na ausência de azoto). Para o maior teor de azoto, e por comparação com o filme após deposição, é possível concluir que a fase CCC deve provir apenas do substrato, pelo que a austenite é mantida a esta temperatura. De notar, contudo, que neste caso as intensidades dos picos correspondentes aos planos (111) e (200) são idênticas, enquanto que, após deposição para este teor de azoto, apenas é

detectado por XRD o plano (200). A diminuição relativa de intensidade do plano (200) é atribuída à libertação de algum azoto durante o tratamento térmico. No entanto, ainda que menos acentuada, nos filmes com azoto a orientação preferencial segundo o plano (200) é mantida. Ao contrário, no filme sem azoto e sem níquel adicional, a fase austenítica apresenta uma orientação preferencial segundo o plano (111).

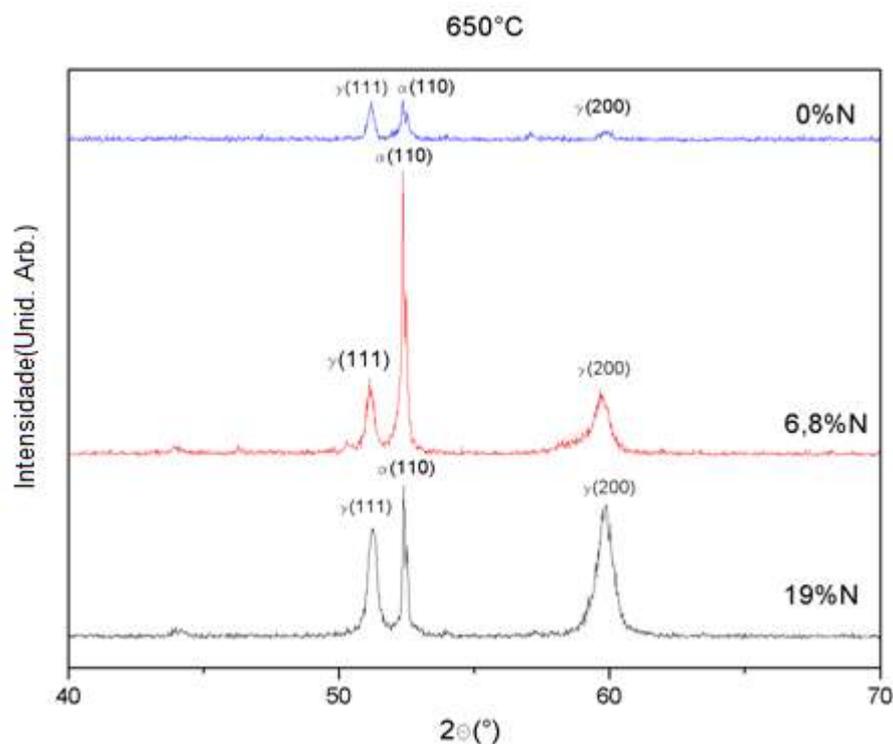


Figura 3.16 – Difractogramas de raios X dos filmes com azoto após recozimento a 650°C.

Após arrefecimento até temperatura ambiente, os filmes com azoto recozidos a 900°C revelam ainda uma estrutura bifásica CFC e CCC (figura 3.17). Os picos de difracção não identificados são possivelmente óxidos formados durante o recozimento. Mesmo utilizando Ar hydrogenado como atmosfera, não foi possível evitar o aparecimento destes óxidos. A formação de uma camada superficial de óxido é corroborada pelos resultados de EPMA dos filmes recozidos (tabela VIII). Ainda que durante o recozimento ocorra libertação do azoto introduzido durante a deposição, a orientação preferencial da austenite segundo o plano (200) permanece, mesmo após tratamento térmico a 900°C.

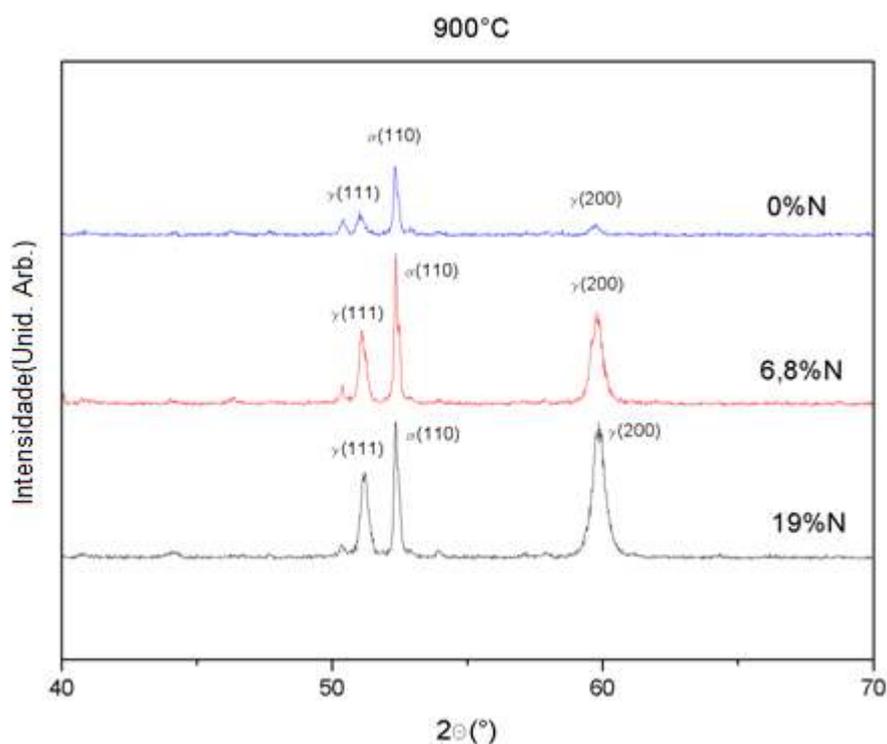


Figura 3.17 – Difractogramas de raios X dos filmes com azoto após recozimento a 900°C.

Tabela VIII – Composição química dos filmes com azoto após tratamento térmico *ex-situ* à temperatura de 900°C.

Teores de N (%at.)	Composição química (% at.) após tratamento térmico de recozimento					
	Fe	Cr	Ni	Mn	O	N
<b>0,0</b>	51,3±1,4	16,1±0,7	3,9±0,1	3,9±0,2	25,0±1,8	-
<b>6,8</b>	49,5±0,8	15,2±0,3	4,2±0,3	3,8±0,0	26,3±0,6	0,9±0,3
<b>19,0</b>	52,0±2,9	17,1±3,5	4,8±0,6	2,2±0,1	16,8±0,1	7,2±0,3

Através da análise dos difractogramas da figura 3.18 e 3.19, é possível observar que o Ni adicional conduz a um comportamento, com a temperatura, idêntico ao observado nos filmes dopados com azoto, isto é, coexistem as duas fases CCC e CFC, embora para o maior teor de Ni, a presença da fase CCC seja atribuída apenas ao substrato. Neste caso é observada uma tendência para uma orientação preferencial da austenite segundo o plano (111) (plano de maior compacidade).

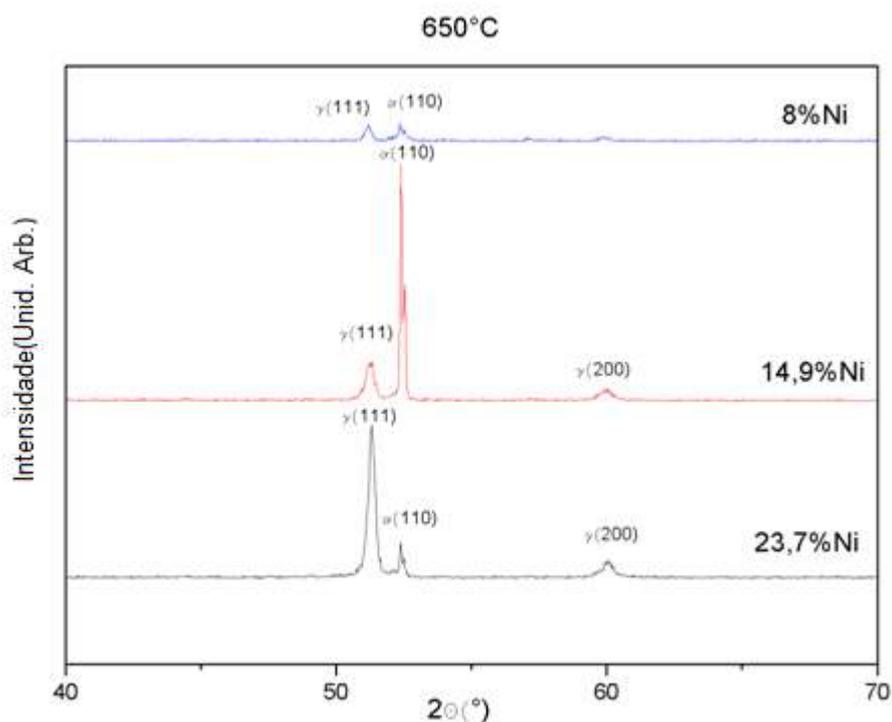


Figura 3.18 – Difractogramas de raios X dos filmes com adição de níquel após recozimento a 650°C.

Os filmes possuem duas fases distintas: a fase CFC e a fase CCC (figura 3.19). O aumento da temperatura de recozimento para 900°C promove a formação de óxidos. No entanto, a presença de óxidos é menos acentuada à medida que o teor de Ni aumenta, pois este elemento tem uma elevada resistência à oxidação. Uma vez mais, os resultados de microsonda validam estas ilações (tabela IX).

Tabela IX - Composição química dos filmes com níquel adicional após tratamento térmico *ex-situ* à temperatura de 900°C.

Teores de Ni (%at.)	Composição química (% at.) após tratamento térmico de recozimento				
	Fe	Cr	Ni	Mn	O
8,0	51,3±1,4	16,1±0,7	3,9±0,1	3,9±0,2	25,0±1,8
14,9	43,2±1,2	15,9±0,7	5,4±0,4	3,2±0,1	32,4±1,6
23,7	35,7±1,2	16,9±0,4	6,7±0,4	2,9±0,2	37,8±0,9

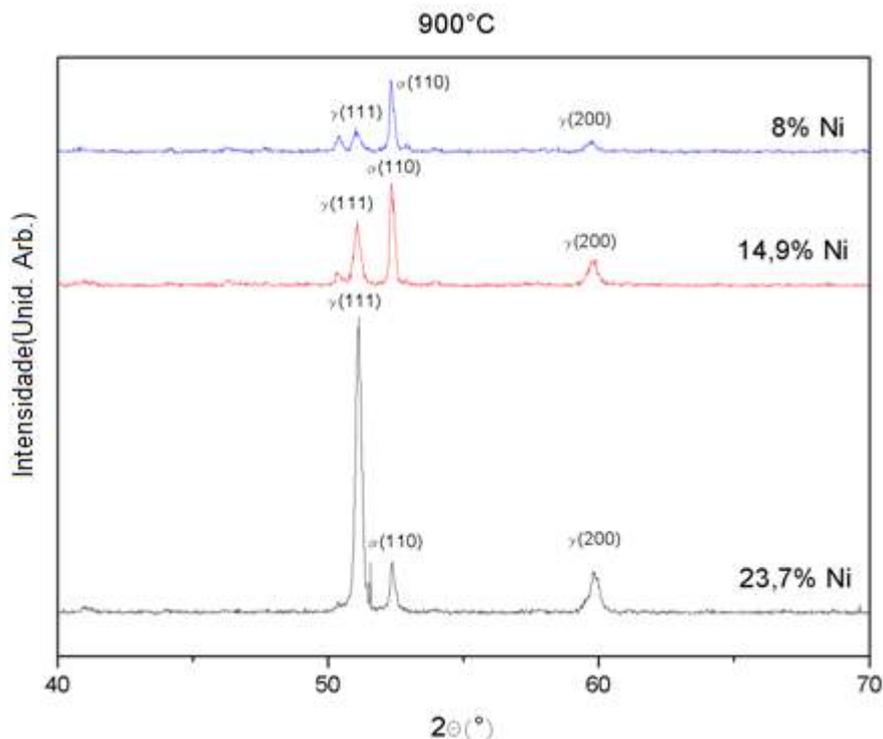


Figura 3.19 – Difractogramas de raios X dos filmes com excesso de níquel após recozimento a 900°C.

#### *In-Situ* (Difracção de raios X a quente)

Inicialmente, o filme depositado sem introdução de azoto e sem níquel adicional foi aquecido até à temperatura de 650°C a uma velocidade de aquecimento 10°C/min. A aquisição de raios X foi efectuada após um período de estabilização de 1 min. A 650°C o filme é constituído por duas fases: CCC e CFC, sendo a fase ferrítica mais acentuada. Após arrefecimento a 40°C/min, foi adquirido novo difractograma (figura 3.20), sendo neste caso a estrutura essencialmente ferrítica/martensítica.

O difractograma de raios X a quente efectuado à temperatura de 650°C para os filmes com 6,8 %at. de N (figura 3.21) revela a presença de duas fases após arrefecimento: CCC e CFC, em que a fase predominante é a ferrite. É possível observar alguns picos de difracção que não foram identificados, provavelmente óxidos formados durante o tratamento térmico. A austenite ocorre com uma orientação preferencial segundo (111), embora pouco acentuada.

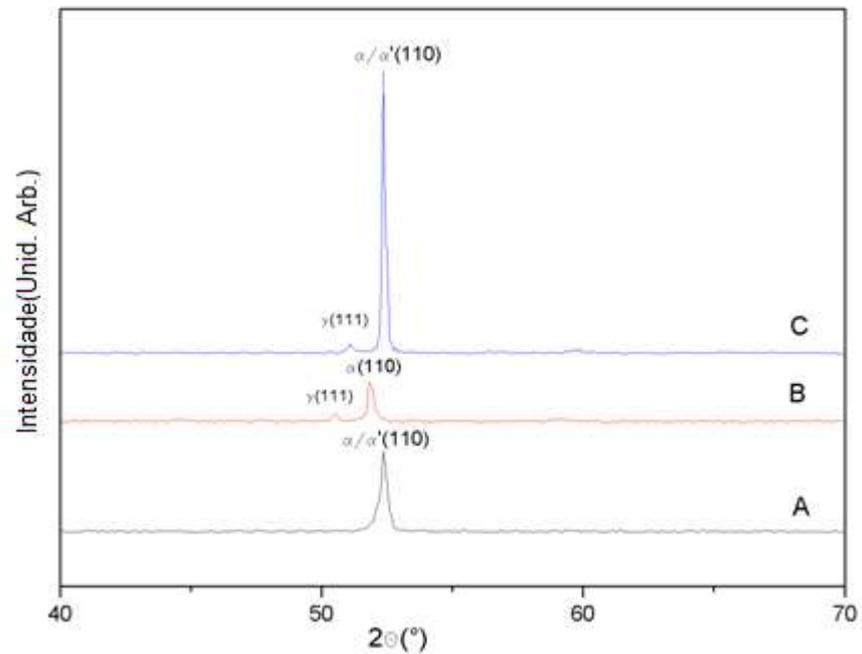


Figura 3.20 – Difractogramas de raios X a quente do filme fino sem azoto ou níquel adicional (a) após deposição; (b) à temperatura de 650 °C; (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento.

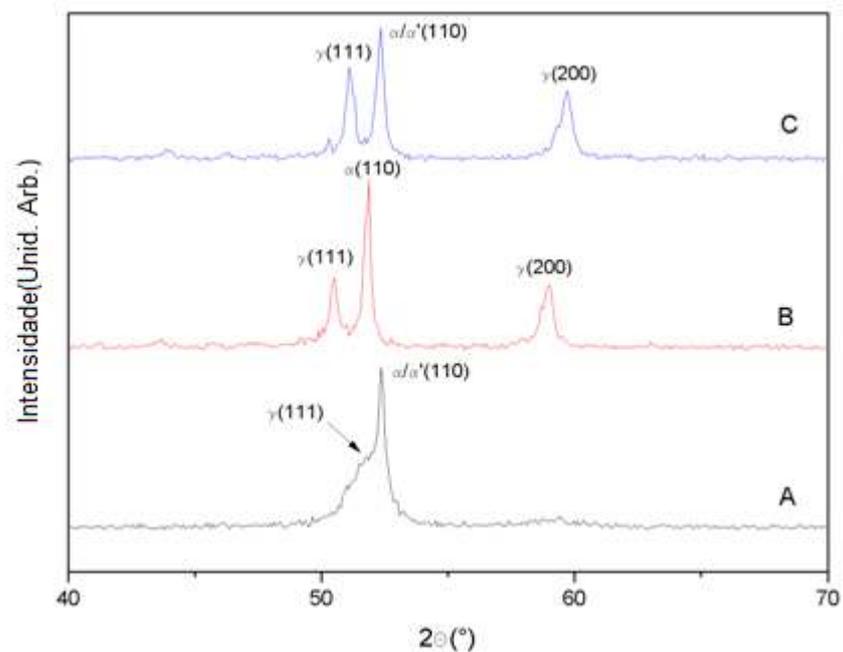


Figura 3.21 – Difractogramas de raios X a quente do filme fino com 6,8 %at. de N (a) após deposição; (b) à temperatura de 650 °C; (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento.

Para os filmes com teor de Ni de 14,9 %at., o difractograma após arrefecimento a 650°C (figura 3.22) mostra a coexistência de duas fases CCC e CFC sem significativa orientação preferencial. Quando comparados com os filmes de 6,8%at de azoto, mantêm-se as fases, mas há uma clara diferença relativamente à fase austenítica que apresenta uma forte orientação segundo o plano (200).

O ciclo térmico completo de recozimento em relação apenas ao aquecimento induz alterações na percentagem relativa da ferrite versus austenite.

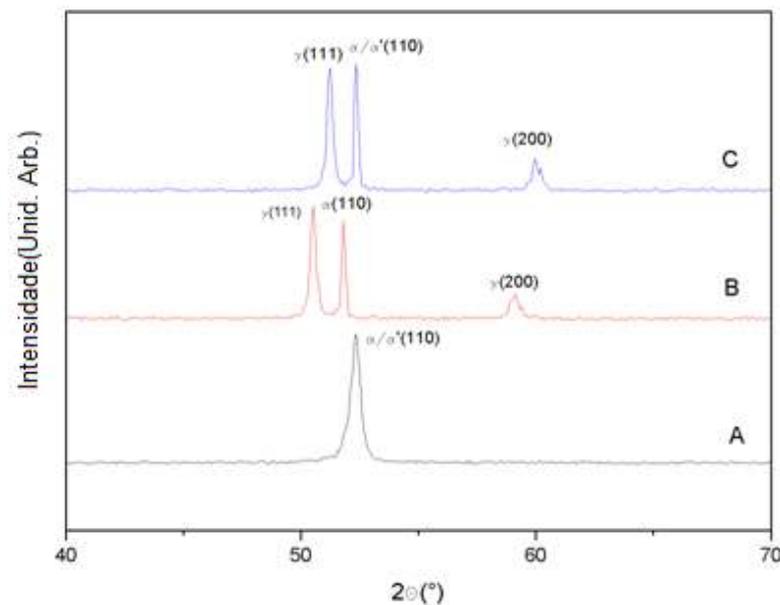


Figura 3.22 - Difractogramas de raios X a quente do filme fino com 14,9 %at. de Ni (a) após deposição; (b) à temperatura de 650 °C; (c) após aquecimento a 650°C seguido de arrefecimento.

Devido ao aparecimento de óxidos já a 650°C não são apresentados os resultados de raios X a quente à temperatura de 900°C, para a qual a oxidação é intensa, tal como confirmado pelas composições químicas determinadas por EPMA (tabelas X e XI).

Tabela X - Composição química do filme com 6,8% at. de azoto após tratamento térmico *in-situ* à temperatura de 900°C seguido de arrefecimento.

Teor de N (%at.)	Composição química (% at.) após raios X a quente				
	Fe	Cr	Ni	Mn	O
6,8	51,3±1,4	16,1±0,7	3,9±0,1	3,9±0,2	25,0±1,8

Tabela XI - Composição química do filme com 14,9% at. de níquel após tratamento térmico *in-situ* à temperatura de 900°C seguido de arrefecimento.

Teor de Ni (%at.)	Composição química (% at.) após raios X a quente				
	Fe	Cr	Ni	Mn	O
14,9	43,2±1,2	15,9±0,7	5,4±0,4	3,2±0,1	32,4±1,6

#### Comparação entre tratamentos térmicos *ex-situ* e *in-situ*

Os filmes com azoto (6,8%at de azoto), quando tratados termicamente a 650°C, quer *in-situ*, quer *ex-situ*, apresentam uma estrutura bifásica CCC e CFC (figura 3.23). A diferença principal reside na intensidade do pico correspondente ao plano (110) da fase CCC, que é mais acentuada nos filmes recozidos *ex situ*, devido às diferentes velocidades de arrefecimento num e noutro caso.

Os filmes produzidos com excesso de níquel (14,9%at. de Ni) para tratamentos térmicos *in-situ* e *ex-situ* (figura 3.24) possuem um comportamento idêntico ao observado para os filmes com 6,8 %at. de N.

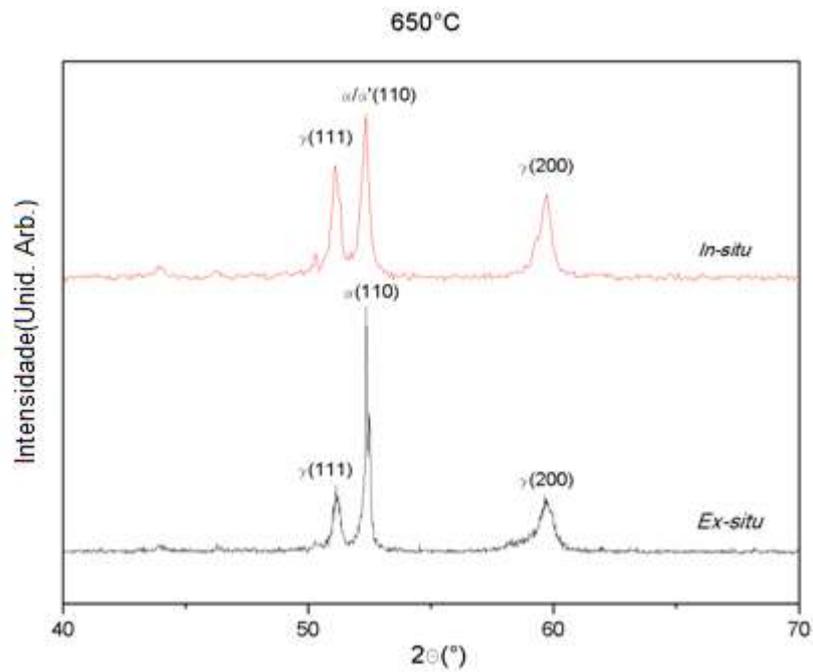


Figura 3.23 – Difractogramas de raios X de filmes sujeitos a tratamentos térmicos *in-situ* e *ex-situ* (6,8 %at. de N).

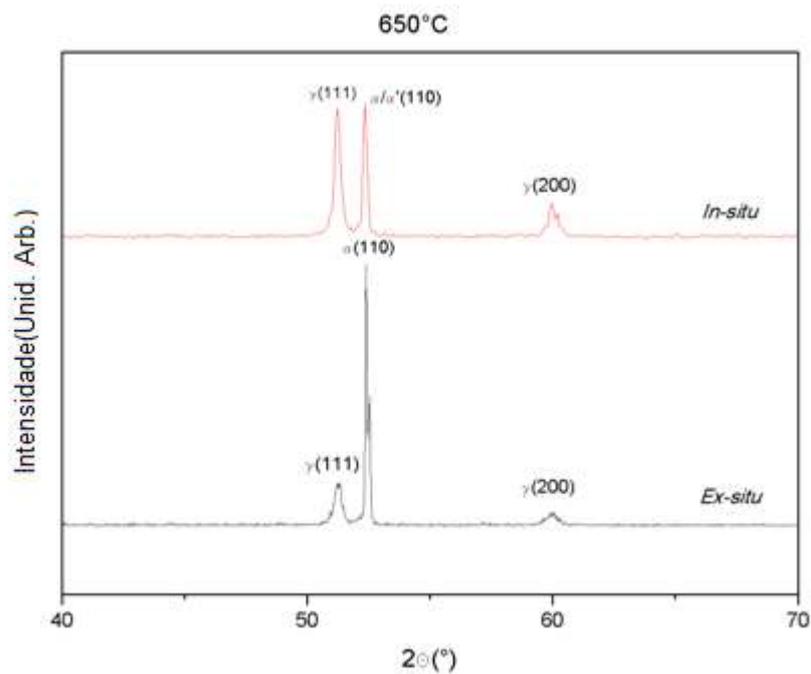


Figura 3.24 – Difractogramas de raios X de filmes sujeitos a tratamentos térmicos *in-situ* e *ex-situ* (14,9 %at. de Ni).

### 3.4 - Tensões residuais

Aplicando a equação de Stoney foram determinadas as tensões residuais dos filmes finos em estudo (alvo “tal qual”, com azoto ou com Ni adicional). As tensões calculadas constam da tabela XII. Os valores apresentados correspondem à média de 2 ou 3 medições.

Tabela XII – Tensões residuais dos filmes finos de aço 304L.

Teor de N (%at.)	Teor de Ni (%at.)	Tensões (GPa)
-	8,0	0,18
6,8	7,8	0,14
10,1	8,6	0,27
19,0	8,6	0,27
-	17,5	0,28

Em todos os casos as tensões residuais são de tracção e apresentam valores pouco significativos. O aço austenítico AISI 304L maciço tem propriedades intrínsecas diversas das da ferrite. No entanto, é de referir que, nos filmes, a presença de orientações preferenciais na fase austenítica, função do elemento dopante e do seu teor, afecta o valor das propriedades intrínsecas do filme, podendo decresce-las com a dominância de planos de menor compacidade em detrimento dos de maior compacidade.

### 3.5 – Comportamento mecânico

A dureza e o módulo de Young constituem as propriedades mecânicas avaliadas neste estudo. Para o efeito foram realizados ensaios de ultramicrodureza. Tal como esperado, o filme depositado sem introdução de azoto e sem níquel adicional, isto é, com o alvo “tal qual” apresenta um valor superior ao do alvo: 6,7 GPa. O aço AISI 304L (alvo) tem dureza 1,4 GPa [54]; apesar de este valor ter sido determinado para cargas mais elevadas daquelas usadas para calcular a dureza dos filmes. Como referido, no caso dos filmes finos e de modo a não ter influência do substrato foi utilizada uma carga máxima de 10 mN. Os filmes de aço inoxidável depositados por pulverização catódica apresentam um aumento de dureza relativamente ao aço maciço, devido à microestrutura, nomeadamente ao reduzido tamanho de grão (relação de Hall-Petch), às tensões residuais e à morfologia dos filmes finos [34,35,58]. Quanto ao módulo de Young, o valor calculado para o filme

(249 GPa) é ligeiramente superior ao valor do aço austenítico 304L maciço (190-210 GPa) [54]) e por maioria de razão ao correspondente à fase ferrítica/martensítica presente nos filmes finos, após deposição.

### 3.5.1 – Após deposição reactiva em atmosfera de azoto

Na tabela XIII estão expressos os valores de dureza e módulo de elasticidade em função do teor de azoto, correspondentes a uma média de pelo menos 12 ensaios. A dureza dos filmes aumenta à medida que o teor de N aumenta; embora para valores entre 8,6 %at. e 10,1 %at não haja um acréscimo significativo de dureza.

Tabela XIII – Dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos com introdução de azoto.

<b>%at. N</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Módulo de Young, E (GPa)</b>
<b>0</b>	6,7 ± 1,2	249 ± 20
<b>6,8</b>	10,2 ± 1,5	239 ± 20
<b>8,6</b>	12,2 ± 1,4	242 ± 15
<b>10,1</b>	12,4 ± 2,2	237 ± 21
<b>19,0</b>	13,8 ± 1,0	250 ± 15

Para o acréscimo de dureza podem contribuir a presença de azoto intersticial em solução sólida e a precipitação de nitretos. A formação de nitretos deve ocorrer em pequena escala, já que a presença destas fases não é detectada por difracção de raios X, (precipitados <5 %vol.). Alguns estudos têm sido realizados com o objectivo de aumentar a dureza, resistência à corrosão e resistência ao desgaste em filmes finos de aço, utilizando para isso a introdução de azoto durante a deposição com vista à formação de nitretos [36-41]. Quanto ao módulo de Young não parece haver nenhuma tendência resultante da introdução de azoto durante o processo de deposição. Os filmes possuem estruturas cristalinas distintas: ferrite/martensite, ferrite/martensite + austenite e austenite, mas esta fase na presença de azoto tem uma orientação preferencial segundo o plano (200), pelo que o módulo de elasticidade não varia significativamente.

### 3.5.2 – Após co-deposição com níquel

Valores de dureza e módulo de elasticidade em função do teor de Ni constam da tabela XIV. Como se pode observar, existe um acréscimo de dureza com o aumento do teor de níquel de 8 para 15 %at.. A partir deste valor, há uma diminuição não acentuada nos valores de dureza, que permanecem superiores ao do filme sem Ni adicional, para os quais não é detectada a fase austenítica. Com a ocorrência e aumento da quantidade de austenite, com orientação preferencial segundo o plano (111), nos filmes finos o módulo de Young apresenta, como expectável, um ligeiro aumento.

As evoluções da dureza e módulo de Young em função dos teores de azoto e níquel estão ilustradas respectivamente nas figuras 3.25 e 3.26.

Tabela XIV – Dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos com níquel adicional.

<b>%at. Ni</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Módulo de Young, E (GPa)</b>
<b>8,0</b>	6,7 ± 1,2	249 ± 20
<b>14,9</b>	9,9 ± 1,3	259 ± 26
<b>17,5</b>	8,9 ± 1,1	251 ± 28
<b>23,7</b>	8,2 ± 0,5	265 ± 41

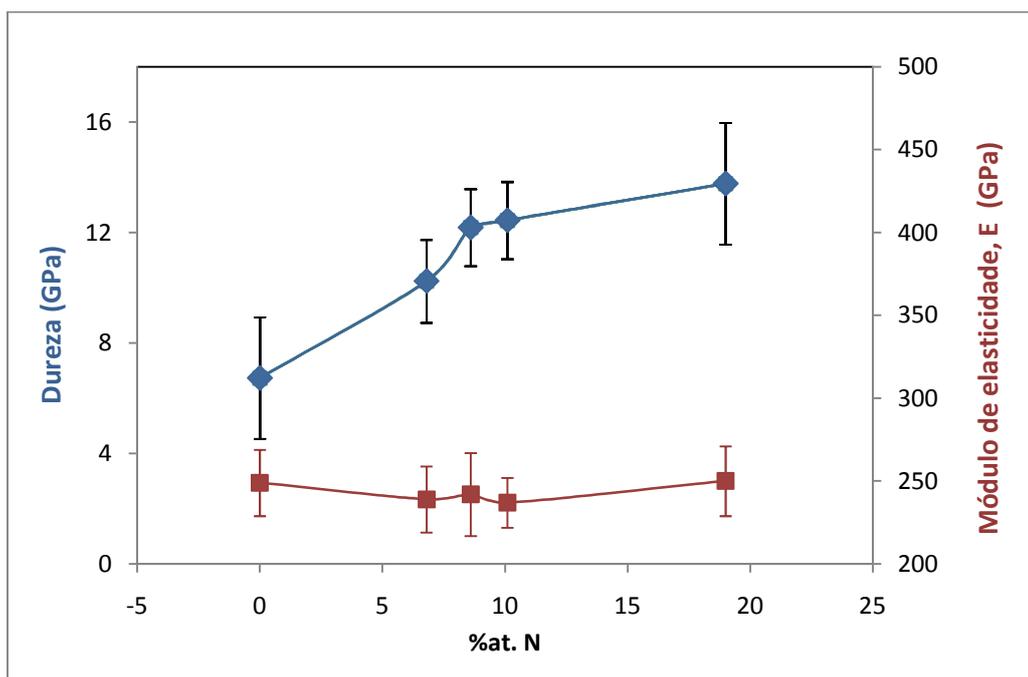


Figura 3.25 – Evolução da dureza e módulo de Young com o teor de N.

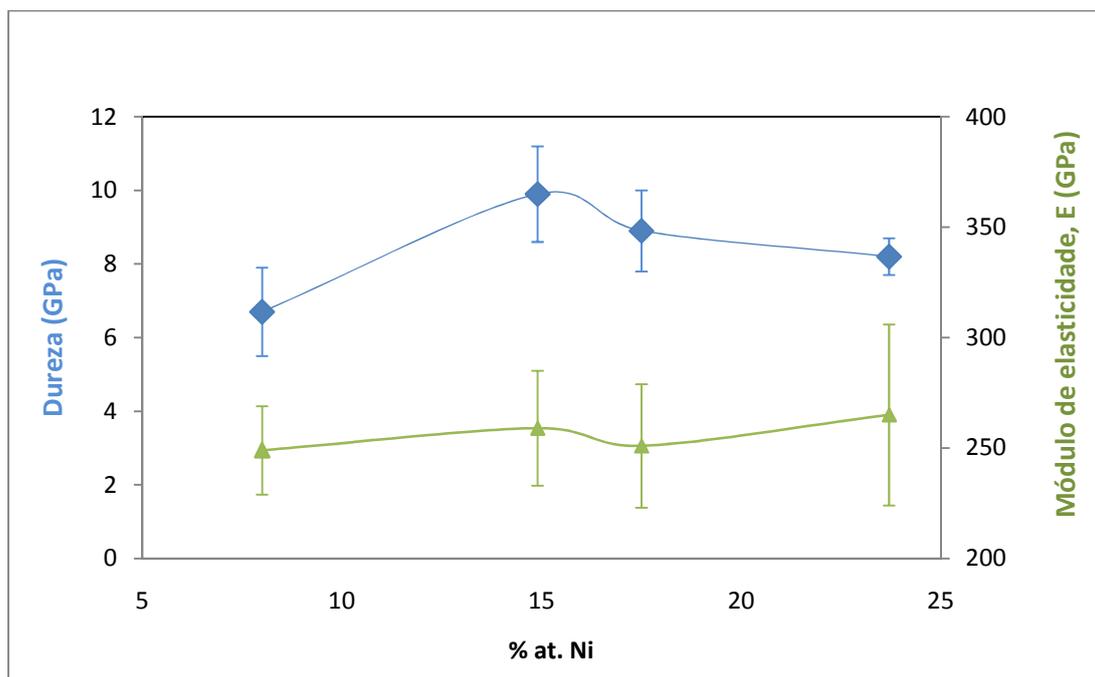


Figura 3.26 – Evolução da dureza e módulo de Young com o teor de Ni.

---

## Conclusão

A produção de filmes finos por pulverização catódica com diferentes teores de azoto ou níquel permitiu constatar que :

- A morfologia é constante e do tipo T;
- A estrutura pós-deposição é CCC e altera-se gradualmente à medida que o filme apresenta um grau de dopagem em elementos gamagéneos crescente;
- O aumento do domínio da austenite por adição de azoto resulta numa forte orientação preferencial segundo o plano (200); em contrapartida, quando o elemento dopante é o níquel, este domínio tem orientação preferencial (111);
- Os filmes finos qualquer que seja o elemento dopante assumem um valor de dureza superior aos não dopados;
- As tensões residuais instaladas após deposição são de tracção, mas de valor pouco significativo; resta a demonstrar em trabalho futuro o papel do tratamento térmico neste estado de tensão.
- O aumento da temperatura favorece a ocorrência da fase austenítica; os filmes dopados com teores crescentes de azoto e níquel apresentam estrutura bifásica.

Estes resultados são encorajadores para filmes finos *de per si* ou como espelho para aplicação em materiais 3D com efeitos em serviço auto-reparadores.

---

## Referências Bibliográficas

- [1] Van der Zwaag (2007), “An Introduction to Material Design Principles: Damage Prevention versus Damage Management”, em van der Zwaag (ed.), *Self Healing Materials- an Alternative Approach to 20 Centuries of Material Science*, Springer Series in Materials Science, Springer, The Netherlands, pp.1-18.
- [2] Hager, M.D., Greil, P., Leyens, C, van der Zwaag,S e Schubert, U.S. (2010),”Self Healing Materials”, *Advanced Materials*, Vol. 22, 5424–5430.
- [3] Manuel, M.V. e Olson,G.B. (2007), “Biomimetic Self-Healing Metals”, em: van der Zwaag(ed.), *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*, 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands. pp..
- [4] Van der Zwaag,S., van Dijk, N.H, Jonkers, H.M, Mookhoek, S.D and Sloof, W.G (2009),“Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character”, *Philosophical Transactions of the Royal Society* ,367,1689-1704.
- [5] Lumley,R.,(2007), “Self Healing in Aluminium Alloys”, em van der Zwaag (ed.), *Self Healing Materials- an Alternative Approach to 20 Centuries of Material Science*”, Springer Series in Materials Science, Springer, The Netherlands, pp.219-254.
- [6] Hautakangas, S., Schut, H, van Dijk, N.H., Rivera Díaz del Castilloc, P.E.J van der Zwaag, S, (2008) “Self-healing of deformation damage in underaged Al–Cu–Mg alloys”, *Scripta Materialia*, Vol. 58, 719–722.
- [7] He, S.M., van Dijk, N. H. , Paladugu, M., Schut, H., Kohlbrecher, J. F., Tichelaar, D. e van der Zwaag, S.(2010), “*In situ* determination of aging precipitation in deformed Fe-Cu and Fe-Cu-B-N alloys by time-resolved small-angle neutron scattering”, *Physical Review B*, 82, 174111.
- [8] Bhadeshia, H. K. D. H. e Honeycombe, R., (2006), “*Steels: Microstructure and Properties*”, 3rd Edition, Elsevier.
- [9] Krauss, G (2005), “*Steels: Processing, Structure, and Performance*”. ASM International
- [10] ASM Handbook (1993), Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys Section.
- [11] United States Geological Survey(USGS) Minerals Information: Iron and Steel. Acesso on-line em: [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron\\_&\\_steel/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel/)
- [12] Padilha, A.F., e Guedes, L.C.( 1994), “ Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades”, Hemus Editora Limitada.
- [13] Plaut, R., L., Herrera, C., Escriba, D.M., Rios, P. R., Padilha, A.F. (2007), “ A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steel ad High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance”, *Materials Research*, Vol.10, N° 4, pp. 453-460.

- [14] Bubani, F. C., Decarli, C. C. M., Brollo, G. L., Barreto, E. H., Diniz, A. E e Mei, P. R., “Efeito da Temperatura na Estrutura e Estabilidade de Ligas Fe - 18 Cr - (0 a 60)Ni” Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, Campinas, SP, Brasil.
- [15] ASM Handbook (1992), Volume 3, Alloy Phase Diagrams.
- [16] Ryoo, D.Y., Kang, N., Kang, C.Y. (2011) “Effect of Ni content on the tensile properties and strain-induced martensite transformation for 304 stainless steel”, *Material Science and Engineering A*, Vol. 528, pp.2277-2281.
- [17] Mangonon, P.T and Thomas, G (1970), “The Martensite Phases in 304 Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.1, N°6, pp.1577-1586.
- [18] Nagy, E., Mertinger, V., Tranta, F., Sólyom, J. (2003), “Deformation induced martensitic transformation in stainless steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol.378, pp.308-313.
- [19] Nagy, E., Mertinger, V., Tranta, F., Sólyom, J.(2007), “Strain-induced martensitic transformation in textured austenitic stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 481-482, pp. 718-722.
- [20] Khan, Z. e Ahmed, M (1996),”Stress-Induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels: Effect on Fatigue Crack Growth Rate”, *Journal of Materials Engineering and Performance* , Vol. 5, N° 2, 201-208.
- [21] Spencer, K. , Véron, M., Yu-Zhang, K. e Embury, J. D.(2009), “The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels Part 1 – Influence of temperature and strain history”, *Materials Science and Technology*, Vol. 25, N° 1 , pp. 7-17.
- [22] K. Spencer, K., Conlon, K. T., Bréchet, Y. e Embury, J. D. (2009) “The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels Part 2 – Effect in internal stresses on mechanical response”, Vol. 25, N° 1 , pp. 18-28.
- [23] Krupp, U., Roth, I., Christ, H.J., Kübbeler, M.e Fritzen, C.L. (2010) “In Situ SEM Observation and Analysis of Martensitic Transformation During Short Fatigue Crack Propagation in Metastable Austenitic Steel”, *Advanced Engineering Materials*, Vol.12, N° 4, pp.255-261.
- [24] Nakajima, M. , Akita, M., Uematsu, Y. e Tokaji, K. (2010) “Effect of strain-induced martensitic transformation on fatigue behavior of type 304 stainless steel”, *Procedia Engineering*, Vol. 2, N°. 1, pp. 323-330.
- [25] Kurc,A., Z. Stokłosa, Z(2010), “The effect of ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) phase transformation on microstructure and properties of austenitic Cr-Ni steels”, *Archives of Material Science and Engineering*, Vol.41,N°2, pp85-94.
- [26] Sourmail, T e Bhadeshia, H.K.D.H. (2005) “Stainless Steels”, Universidade de Cambridge. Acesso on-line em: [http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless\\_steels/stainless.html](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html)
- [27] Mingolo, N., Tschiptschin, A. P. ., Pinedo C. E. (2006) “Structure and Properties of Expanded Austenite Formed During Low Temperature Plasma Nitriding of an AISI 316L Austenitic Stainless Steel”, em 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [28] Menthe, E.; Rie, K-T. (1999) “Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding”.*Surface and Coatings Technology*,

- Vol.116-119, pp.199-205.
- [29] Pranevicius, L.; Templier, C.; Riviere, J.-P.; Méheust, P., Pranevicius, L. L.; Abrasonis, G. (2001), "On the mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol.135, pp.250-257, 2001.
- [30] Picard, S.; Memet, J. B.; Sabot, R.; Grosseau-Poussard, J. L.; Rivière, J. P.; Meilland, R.(2001), "Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel". *Materials Science and Engineering A*, v.303, pp.163-172
- [31] Dahlgren, S.D. (1970), "Equilibrium Phases in 304L Stainless Steel Obtained by Sputter-Deposition", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 1, N°. 11, pp.3095-3099.
- [32] Childress, J., Liou, S. H. e Chien, C. L. (1988), "Ferromagnetism in metastable 304 stainless steel with bcc structure", *American Institute of Physics. J. Appl. Phys.* 64, pp.6059-6061.
- [33] Eymery, J.P. (1992) "On the hyperfine field of bcc 304 L stainless steel films", *Journal de Physique IV, C3, suplemento de Journal de Physique 111*, Vol. 2, pp.211-215.
- [34] Inouea, S., Saekia, T., Uchidaa, H., Koterazawaa, K., e Iwasab, M (2002), "Effects of ion flux on the properties of dc magnetron-sputtered stainless steel films", *Vacuum*, Volume 66, N.º 3-4, pp.257-261.
- [35] Godbole, M. J., Pedraza, A. J., Allard, L. F. e Geesey, G. (1992), "Characterization of sputter-deposited 316L stainless steel films", *Journal of Materials Science* , Vol.27, N.º 20, pp.5585-5590.
- [36] Kappaghanthu, S.R., Sun, Y.( 2005), "Studies of structure and morphology of sputter-deposited stainless steel-nitrogen films", *Applied Physics A*, Vol.81, pp.737-744.
- [37] Shedden, B.A., Kaul, F.N., M. Samandi , M., Window , B. (1997), "The role of energetic neutrals in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel coatings"*Surface and Coatings Technology*. Vol. 97, N.º 1-3, pp. 102-108 .
- [38] Terwagne,G., Colaux, J., Collins, G.A., Bodart, F.(2000), "Structural and quantitative analysis of nitrided stainless steel coatings deposited by dc-magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, pp.441-446.
- [39] Terwagne,G., Hody,H. e Colaux, J. (2003), "Structural and quantitative analysis of stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering in a reactive atmosphere", *Surface and Coatings Technology*,174-175, pp. 383-388
- [40] Baranowska,J. ,Fryska,S., Przekop, J., Suszko, T. (2009), "The Properties of Hard Coating Composed of S-phase Obtained by PVD Method", *Advances in Manufacturing Science and Technology*, Vol. 33, No. 4, pp.59-69.
- [41] Cuzensa, S., Jürgen, D.,Uhrmacher, M. e Schaaf, P. (2009), "Nitrided Amorphous Stainless Steel Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering from an Austenitic Stainless Steel Targets", *Advanced Engineering Materials*, Vol.11, N° 1-2, pp.17-25.
- [42] Ohring , M. (1992), "The Materials Science Of Thin Films", *Academic Press*, pp.413-420.
- [43] Cavaleiro, A. E Vieira, M.T. (1995), "Textos de apoio às disciplinas de Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies", *Mestrado em Engenharia Mecânica, Mestrado Nacional em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de*

- Coimbra, Coimbra.
- [44] Nunes, J.M.N. (2008), “Filmes Finos Funcionais em Gradientes para Dispositivos de Cirurgia Vascular”. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, pp.37-56.
- [45] Rolo, A.G. e Gomes, M.J.M. (2003), “Pulverização Catódica em Magnetron por Radiofrequência” em Tutor-Sánchez, J., Rodríguez-Coppola, H., Armelles-Reig, G.(ed.), “Nanoestruturas Semicondutoras-Fundamentos y Aplicaciones”, capítulo 2: Técnicas de Producción de Nanoestructuras Semicondutoras, pp.155-170.
- [46] Kelly, P.J. e Arnell, R.D. (2000), “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, *Vacuum*, Vol.56, N.º 3, pp.159-172.
- [47] Scanning Electron Microscope, Radiological and Environmental Management, Purdue University. Acesso on-line: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [48] Callister, W.D. (2001), “Material Science and Engineering- An Introduction” ,7th Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [49] Böttiger, J., Chevallier, J., Kringhøj, P., e. Schweitz, K.O. (2011), “Stresses in thin films”, em Mittal, K.L, *Adhesion Aspects of Thin Films*, Vol. 1, VSP, The Netherlands, pp. 1-16.
- [50] Clyne, T.W.(2001), “Residual Stresses in Thick and Thin Surface Coatings”. Acesso on-line em: <http://www.msm.cam.ac.uk/mmc/publications/journal/twc010.pdf>
- [51] Drory, M.D., Thouless, M.D., Evans, A.C.( 1988), “On the Decohesion of Residually-Stressed Thin Films,” *Acta Metallurgica.*, Vol.36, pp.2019-2028.
- [52] Stoney, G. G., (1909), “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis,” *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82, pp. 172–175.
- [53] *ASM Handbook* (2000), Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation. ASM International
- [54] Euro-Inox- The European Stainless Steel Development Association (2007), “Stainless Steel: Tables of Technical Properties” , 2<sup>nd</sup> Edition , Materials and Applications Series, Vol. 5.
- [55] Thorton, J.A.(1977), “High rate thick film growth”, *Annual Review of Materials Science*, Vol.7, pp.239-260.
- [56] Barna, P.B., Adamik, M., (1997), “Formation and characterisation of the structure of surface coatings” em Paulaeau, Y e Barna, P.B.(ed.), *Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications*, NATO ASI Series Vol.21, pp.279-298.
- [57] Gennaro, D.J. (2010), “Design, Construction and optimization of a magnetron sputtering system for urania deposition”. Master of Science Thesis in Nuclear Engineering, Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Illinois, pp 16-19.
- [58] Thorton, J.A. (1986), “The Microstructure of Sputter-deposited coatings”, *Journal Vacuum Science Technology. A*, Vol. 4, N.º. 6, pp 3059–3065.
- [59] Calinas, R., Vieira, M.T., Ferreira, P.J.(2008), “The Effect of Nitrogen on the Formation of Nanocrystalline Copper Thin Films”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.8, pp.1-6

