

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER APLICADA AO ESTUDO  
DA LIGA AÇO BAIXO CARBONO-AI NITRETADA**

**Mario Sergio Vinicius Kapp**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
como requisito parcial para a  
obtenção do Título de Mestre em  
Física

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza

São Carlos-SP  
2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

K17em

Kapp, Mario Sergio Vinicius.

Espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo da liga  
aço baixo carbono-Al nitretada / Mario Sergio Vinicius Kapp.  
-- São Carlos : UFSCar, 2005.

98 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2005.

1. Física de superfície. 2. Espectroscopia de Mössbauer.  
3. Nitretação a plasma. I. Título.

CDD: 530.427 (20ª)

# AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a Deus, porque se não fosse por Ele esse trabalho não seria realizado.

- Ao professor Dr. Sylvio Dionysio de Souza, pela amizade e pela atenção dispensada em toda a minha orientação.

- A professora Dra. Maristela Olzon Dionysio de Souza, pela amizade e pela atenção nas discussões a respeito do trabalho.

- Ao professor Dr. Adenilson Chiquito pela amizade e colaboração durante a preparação de amostras.

- Ao técnico Edgar do Laboratório de Semicondutores pela amizade e colaboração durante a deposição dos filmes de alumínio.

- Ao professor Dr. João Batista pela atenção dispensada durante a realização das medidas de espectroscopia Mössbauer.

- Aos técnicos Eliezer, Silvano e Pedro do Departamento de Engenharia de Materiais, pela atenção e colaboração.

- Aos companheiros de Laboratório Eduardo, Marcelo e Lúcia pela ajuda durante a realização deste trabalho.

- Aos técnicos Ortega da Oficina Mecânica e Picon pelas dicas durante a usinagem das amostras.

- Ao técnico Galo do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, pela ajuda e colaboração durante as medidas de MEV.

- Aos pastores e irmãos da igreja Batista da Lagoinha pelos conselhos, orações e apoio espiritual durante toda a realização deste trabalho.

- À minha noiva Juliana Sens Nunes pela amizade, compreensão e carinho dispensados durante a realização deste trabalho.

“Porque Deus amou ao mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.” *Jo3:16*.

À Deus em primeiro lugar, à minha  
mãe, à Juli, aos meus irmãos e  
a toda a minha família.

## RESUMO

Apresentamos neste trabalho um estudo da influência da espessura do filme de Al depositado em substrato de aço baixo carbono. Ligas de aço baixo carbono e alumínio são largamente empregadas em indústrias automobilísticas e aeroespaciais. Estudamos a formação de nitretos, a partir de um processo de pré-tratamento das amostras por aquecimento na câmara de nitretação seguido de nitretação a plasma, nas temperaturas de 300°C e 400°C. Para a caracterização dessas amostras foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, além de ensaios de microdureza Vickers. A pureza do alumínio utilizado na produção dos filmes é de 99,99%. A matriz de aço baixo carbono foi fornecida pelo IPT-SP (Instituto de Pesquisas Tecnológicas-SP) e após as amostras serem cortadas e polidas, receberam o filme de alumínio. Em seguida foram pré-tratadas por aquecimento (seção 4.1) e nitretadas nas temperaturas de 300°C e 400°C durante 4 horas em atmosfera composta por 80% de H<sub>2</sub> e 20%N<sub>2</sub>. Após a nitretação as amostras foram caracterizadas pelas técnicas referidas acima. Para a temperatura de 300 oC, os resultados obtidos com a técnica de difração de raios-x mostraram a formação das fases  $\alpha$ -Fe, Al e AlN. A espectroscopia Mössbauer; por outro lado, mostrou  $\alpha$ -Fe e formação de solução sólida de Fe em alumínio. Já para a temperatura de 400 oC, observamos ainda a formação da fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>, pelas duas técnicas. A Espectroscopia Mössbauer também mostrou que o aumento da porcentagem da fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> tem uma possível dependência com a temperatura de nitretação e com a espessura do filme de alumínio. As imagens de MEV e as medidas de microdureza Vickers, revelaram a presença de nitretos de ferro apenas nas bordas das amostras.

## ABSTRACT

We presented in this work a study of the influence of the thickness of Al thin film deposited in substratum of low carbon steel. Alloys of steel low carbon and aluminum are used broadly in automobile and aerospace industries. We studied the nitrides formation, starting from a process of pre-heat-treatment of the samples in the nitriding camera followed by plasma nitriding, in the temperatures of 300°C and 400°C. The following techniques: Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy (CEMS), X-ray diffraction (XRD), Scan Eletron Microscopy (SEM) and Vickers microhardness test were used for the characterization of those samples. The Aluminium purity for the films was 99,99%. The steel low carbon substrate was supplied by IPT-SP (Institute of Researches Technological-SP) and after the samples be cut and polished, they received the film of aluminum. Soon after they were pre-heat-treated (section 4.1) and nitreded in the temperatures of 300°C and 400°C for 4 hours in composed atmosphere for 80% of H<sub>2</sub> and 20%N<sub>2</sub>. After the nitriding the samples were characterized by the techniques referred above. For the temperature of 300°C, the X-ray Diffraction results showed the formation of the phases  $\alpha$ -Fe, Al and AlN. The Mössbauer spectroscopy showed  $\alpha$ -Fe and formation of solid solution of Fe in aluminum. For the temperature of 400°C, we still observed the formation of the phase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>, for the two techniques. The Mössbauer Spectroscopy also showed that the increase of the percentage of the phase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> has a possible dependence with the nitriding temperature and with the thickness of the film of aluminum. The images of MEV and the Vickers microhardness tests, just revealed the presence of nitrides of iron in the borders of the samples.

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	v
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. METODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	1
1.2. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POR IMERSÃO EM PLASMA	2
<b>2. OBJETIVO</b>	<b>4</b>
<b>3. ESTUDO TEÓRICO BÁSICO</b>	<b>5</b>
3.1. NITRETAÇÃO A PLASMA	5
3.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	9
3.2.1. INTRODUÇÃO	9
3.2.2. EMISSÃO DA RADIAÇÃO- $\gamma$ E EFEITO DOPPLER	10
3.2.3. O EFEITO MÖSSBAUER	14
3.2.4. O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$	15
3.2.5. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO $^{57}\text{Fe}$	16
3.2.6. INTERAÇÕES HIPERFINAS	19
3.2.6.1. Interação Monopolar Elétrica	19

3.2.6.2. Interação Dipolar Magnética	20
3.2.6.3. Interação Quadropolar Elétrica	21
3.2.7. ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER	22
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	25
3.3.1. INTRODUÇÃO	25
3.3.2. PRODUÇÃO DOS RAIOS-X	25
3.3.3. FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	27
3.3.4. LEI DE BRAGG	27
3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	30
3.4.1. INTRODUÇÃO	30
3.5. ENSAIOS DE MICRODUREZA	32
3.5.1. DUREZA VICKERS	32
3.6. O AÇO	34
3.6.1. INTRODUÇÃO	34
3.6.2. O FERRO – ESTRUTURA IDEAL	34
3.6.2.1. Ferro – $\alpha$ (FERRITA)	35
3.6.2.2. Ferro – $\gamma$ (AUSTENITA)	36
3.6.2.3. Ferro - $\delta$	37
3.6.2.4. Transformação Polimórfica	38
3.6.3. O FERRO – ESTRUTURA REAL	40
3.6.3.1. Estrutura Atômica do Aço	42
3.6.4. O ALUMÍNIO E A LIGA AÇO BAIXO CARBONO – Al	44
3.6.4.1. Sistema Fe-Al	46
3.6.4.2. Sistema Fe-N	48



<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>50</b>
<b>4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	<b>50</b>
4.1.1. PREPARAÇÃO DA MATRIZ DE Fe	50
4.1.2. DEPOSIÇÃO DO FILME DE Al	51
4.1.3. PRÉ-TRATAMENTO E NITRETAÇÃO	54
<b>4.2. NITRETAÇÃO A PLASMA</b>	<b>56</b>
4.2.1. O EQUIPAMENTO	56
4.2.2. OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO	58
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	<b>59</b>
4.3.1. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	59
4.3.1.1. Detector de Fluxo de Gás	61
4.3.2. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	62
4.3.3. MEDIDAS DE MEV	63
4.3.4. MEDIDAS DE MEV	63
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>64</b>
<b>5.1. AMOSTRAS SEM TRATAMENTO</b>	<b>64</b>
5.1.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	64
5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	67
<b>5.2. AMOSTRAS TRATADAS A 300°C</b>	<b>70</b>
5.2.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	70
5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	74
5.2.3. MEDIDAS DE MEV	76
5.2.4. MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS	78

<b>5.3. AMOSTRAS TRATADAS A 400°C</b>	<b>80</b>
5.3.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	80
5.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	82
5.3.3. MEDIDAS DE MEV	86
5.3.4. MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS	87
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>89</b>
6.1. IMPORTÂNCIA DO TRABALHO	90
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>92</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Nas últimas décadas o número de processos de modificação de superfícies têm aumentado, principalmente com a finalidade de melhorar as propriedades superficiais dos materiais sem alterar as suas propriedades internas. Esse aumento se deve justamente ao interesse que se tem em produzir peças que apresentem maior resistência, por exemplo, a desgastes superficiais a que são submetidas<sup>[1-4]</sup>.

Atualmente, as técnicas utilizadas são baseadas na aplicação de *laser*, *plasmas*, *feixes de íons* ou *elétrons*, *deposições química e física de vapor*, sendo progressivamente abandonadas técnicas como a *galvanoplastia*, *zincagem*, *pastas metálicas*, *nitretação* e *cementação convencionais* que possuam substâncias nocivas ao ambiente e, ou baixa eficácia comparada às técnicas modernas<sup>[5-7]</sup>.

Nos métodos de deposição de superfície um material com propriedades diferentes é depositado sobre a superfície da matriz dando origem a uma *nova superfície*. Dentro destes métodos podemos citar a *deposição química a vapor* e a *deposição física a vapor*<sup>[5-7]</sup>. Neste processo, a deposição é feita através de vapores em alto vácuo ( $10^{-6}$  a  $10$  Pa ou  $10^{-8}$  a  $10^{-1}$  torr) na superfície de um substrato, podendo-se usar dois tipos de evaporação: a evaporação térmica e a induzida por bombardeio de partículas energéticas<sup>[5-7]</sup>. No outro processo, a

deposição química ocorre através de uma reação térmica (*pirólise*) ou reação química com outros gases ou vapores formando um filme nessa superfície aquecida.

Ainda podemos citar os tratamentos com *laser*, *feixes de íons* ou *elétrons* que endurecem a superfície através de solidificação rápida, os tratamentos com difusão como a *cementação*, *nitretação* e *boretção* que modificam a composição da superfície; os tratamentos químicos, tais como *ataque* e *oxidação*, que removem ou mudam a composição dos materiais com reação química e a implantação iônica, onde a composição da superfície é modificada pela implantação de íons de alta energia em camadas próximas à superfície<sup>[5-7]</sup>.

## 1.2 TRATAMENTO POR IMERSÃO EM PLASMA

Dentre os diversos métodos e técnicas de tratamento superficial referidos, a *imersão em plasma* (*descarga luminosa*) é uma técnica para a produção de revestimentos onde espécies químicas podem ser adicionadas à superfície de uma peça, colocando-se um gás ativado em contato direto com a superfície, enquanto sua temperatura é mantida elevada. O tratamento superficial por imersão em plasma diferencia-se de outras técnicas por utilizar o fenômeno da descarga elétrica luminosa para ativar as espécies químicas.

A descarga luminosa usada no tratamento a plasma ocorre quando uma voltagem externa é aplicada entre dois eletrodos, posicionados numa câmara com

uma mistura gasosa a uma determinada pressão parcial. Na operação, o espaço entre a *câmara* e o porta *amostra* é preenchido com gás, a uma determinada pressão, o qual contém as espécies químicas desejadas por exemplo,  $N_2$  e  $H_2$ . A ionização do gás permite uma corrente elétrica auto-sustentada.

Após o gás ter sido ionizado por elétrons, os íons positivos recém formados serão acelerados sobre a amostra onde podem combinar-se com elementos químicos da superfície da amostra formando novos compostos, determinando modificações nas características superficiais<sup>[2-4]</sup>.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da influência da espessura do filme de Al depositado em aço baixo carbono, na formação de nitretos, a partir do processo de nitretação a plasma, às temperaturas de 300°C e 400°C. Também se objetivou investigar uma relação entre as fases formadas e suas propriedades superficiais como a dureza.

Para tanto, na investigação da estrutura e composição das fases formadas na superfície das amostras, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de microdureza Vickers.

## 3. ESTUDO TEÓRICO BÁSICO

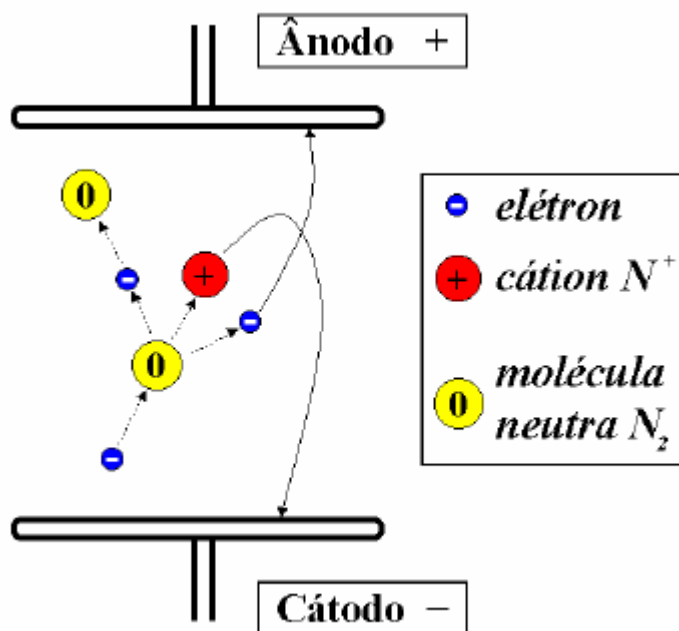
Neste capítulo apresentaremos um breve estudo teórico sobre as técnicas que foram utilizadas no presente trabalho.

### 3.1 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação a plasma realiza-se através da *descarga elétrica* em um gás. Os íons positivos são acelerados contra a superfície a ser tratada, formando ali uma camada, constituída dos mais diversos tipos de compostos. Portanto, discutir os fundamentos da nitretação a plasma significa discutir os processos de descarga gasosa; o fenômeno da pulverização resultante do choque iônico com a superfície metálica; a formação de *precipitados* e *compostos* e a melhoria das propriedades *mecânicas* e *tribológicas* resultante dessa modificação superficial.

A descarga gasosa ocorre quando uma tensão externa é aplicada entre dois eletrodos no interior de uma mistura gasosa sob determinada pressão. Usualmente o eletrodo negativo (*cátodo*) funciona como porta-amostras e o positivo (*ânodo*) é a carcaça da câmara. Conforme ilustração apresentada na **figura 1** para o caso do nitrogênio, as moléculas do gás são ionizadas por colisões com elétrons que fluem do eletrodo negativo para o positivo. Esta ionização possibilita uma corrente elétrica auto-sustentada, ou seja, fluxo de

elétrons do porta amostras para o ânodo e, mais importante, de íons positivos do gás ionizado para o porta-amostras.



**Figura 1-** Processo de nitretação iônica.

A **figura 2** representa a variação da voltagem em função da corrente, para um gás a uma pressão da ordem de 1 torr ( $\approx 1,33$ mbar). Como se vê, a curva apresenta regiões com características bem definidas. Todavia, não cabe detalhar aqui os processos envolvidos nas diversas regiões. Uma discussão aprofundada pode ser vista na referência [9]. É importante salientar que o processo de nitretação é realizado na região conhecida como "*luminosidade anormal*", região esta marcada na **figura 2** como "*nitretação iônica*", onde existe uma relação linear entre voltagem e corrente, e toda a superfície da amostra é coberta com uma intensa e uniforme luminosidade. A densidade de corrente nesta região fica geralmente entre 0,1 e 5,0 mA/cm<sup>2</sup>, para voltagens entre 400 e 800 V.



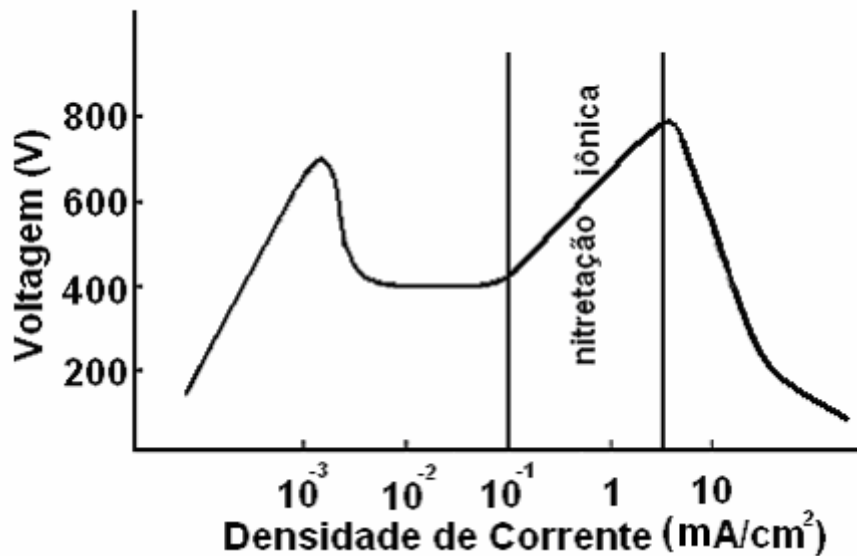


Figura 2 – Curva de voltagem *versus* corrente<sup>[9]</sup>

O fenômeno imediatamente posterior à ionização do gás é a aceleração de íons em direção ao cátodo. Durante a colisão, os seguintes fenômenos podem ocorrer:

- o íon é refletido;
- um elétron é ejetado do cátodo;
- o íon é implantado no cátodo;
- o cátodo apresenta transformações estruturais;
- átomos do cátodo são ejetados.

O último fenômeno relacionado é conhecido como *pulverização*, um fenômeno com ampla faixa de aplicação, todas relacionadas com a tecnologia de filmes finos. O mecanismo exato pelo qual o átomo superficial é ejetado ainda não é bem conhecido, mas é possível estabelecer modelos simples e razoáveis a partir

da suposição de que as interações entre o íon energético e os átomos da superfície são do tipo clássico como entre duas bolas de bilhar.

Qualquer que seja o mecanismo responsável pela pulverização, o fato é que nas condições típicas em que a nitretação é realizada os íons de nitrogênio adquirem energia de algumas centenas de eV, propiciando a pulverização de cátodos metálicos, como ferro, titânio e suas ligas.

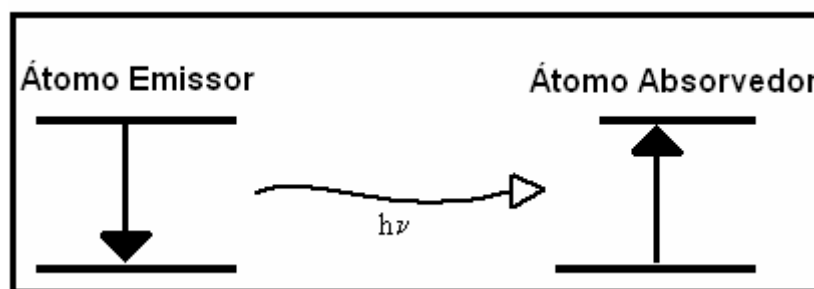
Uma vez livres, os átomos do cátodo reagem com os espécies do plasma formando diversos tipos de nitretos (dependendo do tipo do cátodo e do gás nitretante). Esses nitretos são adsorvidos na superfície e posteriormente dissolvidos, em função da temperatura do cátodo, em torno de 400°C. O nitrogênio assim liberado pode se difundir para o interior da amostra, ali permanecendo em solução sólida, ou reprecipitando-se sob a forma de nitretos mais diluídos.

De um modo geral costuma-se dividir a amostra nitretada, ao longo da normal à sua superfície, em três regiões: a camada superficial, ou camada de compostos, com uma espessura inferior a 10  $\mu\text{m}$ ; uma extensa região (pode ir até 0.75 mm) conhecida como zona de difusão; e o restante da amostra que é o substrato<sup>[10]</sup>.

## 3.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 3.2.1 INTRODUÇÃO

Todo o processo de observação do efeito Mössbauer e sua posterior análise vêm precedidos por uma série de outras experiências desde o início do século XX. Tudo parece ter se iniciado quando num experimento bem sucedido, R. W. Wood demonstrou a ressonância em sistemas atômicos<sup>[11,12]</sup>. Ele utilizou radiação emitida por átomos de sódio (Na) para irradiar um tubo em cujo interior havia também átomos da mesma espécie. Foi observada uma fluorescência no tubo, ou seja, os átomos no interior do tubo absorviam parte da radiação incidente e a reemitiam posteriormente, indicando que havia ressonância entre os átomos emissores e absorvedores. A **figura 3** ilustra este processo.



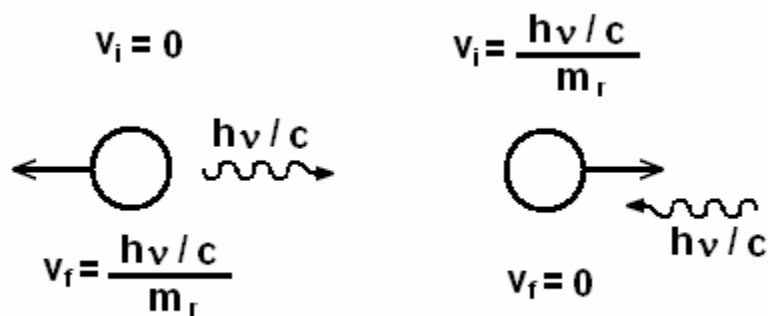
**Figura 3** – Esquema de níveis de energia das transições eletrônicas no processo de absorção ressonante<sup>[13]</sup>.

Várias explicações posteriores, foram sugeridas para o fenômeno. Mais tarde houve o entendimento de que havia a desexcitação (*excitação*) do átomo de um estado para outro com a emissão (*absorção*) de fótons. Mas somente com a teoria de Dirac e seus subseqüentes desenvolvimentos é que se pôde descrever completamente a ressonância fluorescente.

### 3.2.2 EMISSÃO DA RADIAÇÃO- $\gamma$ E EFEITO DOPPLER

Reproduzindo a análise teórica para a situação de átomos livres tem-se que levar em consideração a conservação do momento linear e da energia do átomo antes e após a emissão do fóton- $\gamma$  pelo respectivo núcleo.

Consideremos uma transição do primeiro estado excitado com energia  $E_0$  para o estado fundamental com energia zero. De acordo com as leis de conservação, se um fóton é emitido por um átomo numa certa direção, o átomo deverá recuar, com um momento  $p$ , nessa mesma direção, porém em sentido contrário ao da emissão; a **figura 4** representa este processo.



**Figura 4** – Esquema do recuo do átomo no momento da emissão e na absorção da radiação<sup>[14]</sup>.

Esse processo acontece com uma perda de energia de recuo dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (1)$$

$$E_\gamma^F = E_0 - E_R, \quad (2)$$

onde  $E_R$  é a energia de recuo do átomo,  $M$  é a massa do átomo,  $c$  é a velocidade da luz,  $E_0$  é a energia de transição e o índice “ $F$ ” representa a fonte emissora de raios- $\gamma$ .

Por outro lado, ao considerarmos o mesmo átomo como sendo absorvedor de um fóton, cuja energia é  $E_\gamma^A > E_0$ , tem-se

$$E_\gamma^A = E_0 + E_R, \quad (3)$$

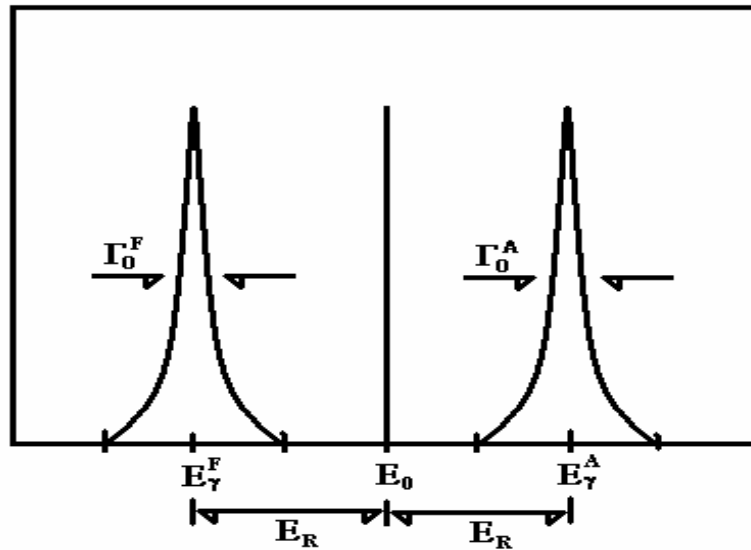
onde o índice “ $A$ ” se refere ao absorvedor.

Desta maneira, o processo de absorção ressonante, que parecia trivial, tornou-se naturalmente impossível, a não ser que a energia de recuo seja compensada. Sendo assim, o que explica a existência da absorção ressonante é a incerteza na energia de transição, dada pelo *Princípio da Incerteza de Heisenberg*, que afirma que não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado. Esse processo é representado na **figura 5** por uma curva lorentziana. A partir do Princípio de Incerteza introduzimos um fator chamado de largura de linha natural de Heisenberg  $\Gamma_0$ , que pode ser relacionada com o tempo de vida média  $\tau$ , por:

$$\Gamma_0 \tau = \hbar \quad (4)$$

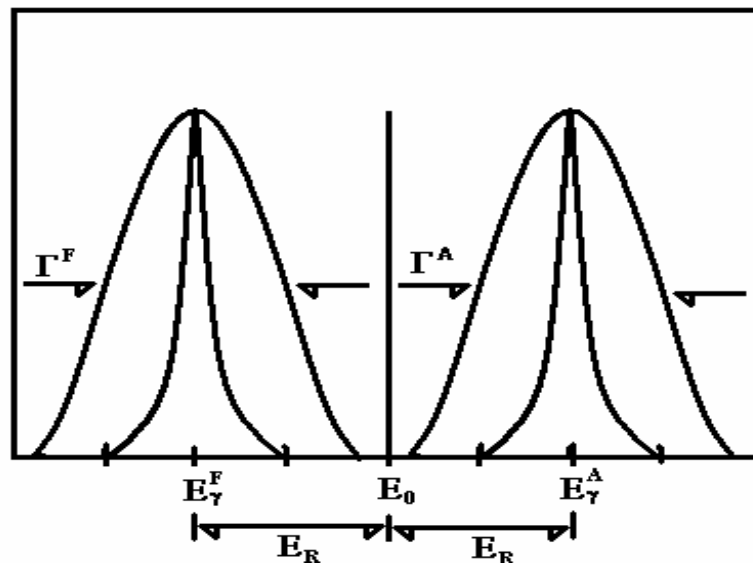
onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ .

Na **figura 5** a seguir, estão representadas as larguras  $\Gamma_0^F$  e  $\Gamma_0^A$  referentes à fonte e ao absorvedor respectivamente. Elas são medidas como a largura da distribuição de energias à meia altura da intensidade máxima central e representam a incerteza da energia do estado excitado do núcleo.



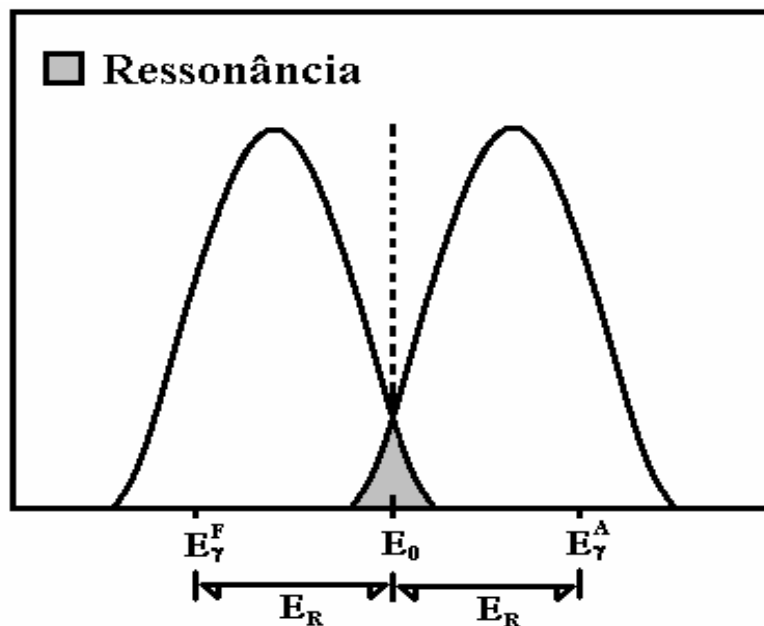
**Figura 5** - Representação das energias emitida e absorvida em forma de radiação- $\gamma$  considerando-se a largura de linha de Heisenberg.

Além disso, deve-se acrescentar o termo de Alargamento Doppler ou alargamento térmico devido à agitação térmica dos núcleos excitados<sup>[12]</sup>, representado por uma curva gaussiana. A **figura 6** apresenta as duas curvas superpostas, representando melhor o processo de absorção ressonante.



**Figura 6** - Representação das energias emitida e absorvida em forma de radiação- $\gamma$  considerando-se a largura de linha de Heisenberg e o termo de alargamento térmico.

Observa-se que só há ressonância caso as linhas de radiação- $\gamma$  emitida e absorvida se sobreponham, ou seja, se alguns dos fótons emitidos pela fonte tiverem energias tais que equivalham exatamente a alguns valores de energia possíveis para a absorção no absorvedor. Na **figura 7** podemos observar um pequeno intervalo onde ocorre a ressonância.



**Figura 7-** Curvas de energia de emissão e absorção onde ocorre uma região de ressonância.

(5)

Percebeu-se que a velocidade da fonte na direção do absorvedor poderia trazer contribuições importantes para que houvesse ressonância<sup>[12]</sup>. Supondo que uma fonte seja móvel com velocidade  $+v$  em sentido oposto ao raio- $\gamma$  ou  $-v$  no mesmo sentido do raio- $\gamma$  em relação ao absorvedor, a energia do raio- $\gamma$ , devida ao efeito Doppler, irá variar conforme

$$\Delta E = \pm(v/c)E_\gamma$$

onde  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvedor,  $c$  é a velocidade da luz<sup>[11,13,15]</sup>. A partir da equação acima vemos que através do efeito Doppler é possível controlar a energia do raio- $\gamma$  facilitando as condições de ressonância, pois ele permite o aumento do intervalo de intersecção entre as curvas de emissão e absorção.

### 3.2.3 O EFEITO MÖSSBAUER

O fenômeno de emissão e ou absorção de um fóton- $\gamma$ , em que é possível desprezar a energia de recuo é chamado de *Efeito Mössbauer*<sup>[11,16]</sup>. Como vimos anteriormente para que o efeito pudesse ser observado a condição de ressonância deveria ser satisfeita, mas, uma vez que a velocidade necessária para a condição de ressonância era muito alta, usava-se o recurso do alargamento térmico, pois o aumento da temperatura provoca um alargamento nas linhas de absorção e emissão até que estas apresentassem uma região de coincidência.

Sendo assim, pensou-se que ao abaixar a temperatura do sistema o alargamento das linhas não aconteceria, o que acabaria com a condição de ressonância. No entanto, Rudolf Mössbauer observou justamente o contrário, com a diminuição da temperatura havia um aumento da ressonância<sup>[11,12]</sup>. Este fato pode ser assim explicado: com a diminuição da temperatura as ligações químicas que formam a estrutura passam por um enrijecimento, o que dificulta o recuo de um átomo e com isso as linhas de absorção e emissão coincidem satisfazendo a condição de ressonância<sup>[14]</sup>. Este resultado inesperado, que foi corretamente



interpretado por Rudolf Mössbauer, ficou conhecido como “*absorção ressonante sem recuo*” ou “*efeito Mössbauer*”, e valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1961<sup>[16]</sup>.

### 3.2.4 O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$

Como fonte para o experimento Mössbauer deve-se utilizar preferencialmente um isótopo radioativo com meia vida longa. Isto acontece quando utilizamos o  $^{57}\text{Fe}$  como fonte. Para este caso, o isótopo utilizado é o  $^{57}\text{Co}$  (meia vida 270 dias), que por captura de elétrons, decai para os estados excitados do  $^{57}\text{Fe}$  com  $I=5/2$ , que decai para o estado  $I=3/2$ , ou diretamente para o estado fundamental  $I=1/2$ , conforme ilustra a **figura 8**<sup>[12,17]</sup>. Desta forma a condição de ressonância só será satisfeita se existirem átomos iguais ao  $^{57}\text{Fe}$  no absorvedor, que possui uma abundância relativa de 2,2% no ferro natural<sup>[16]</sup>.

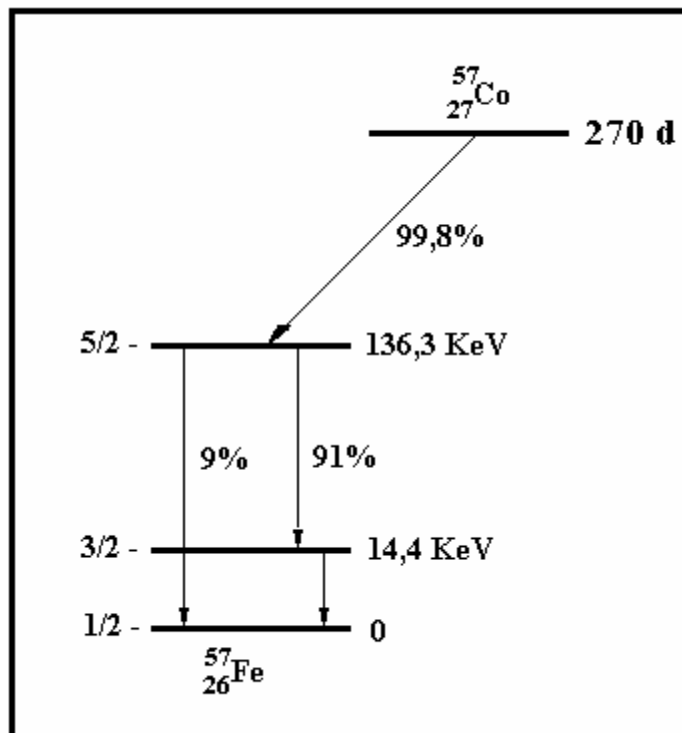


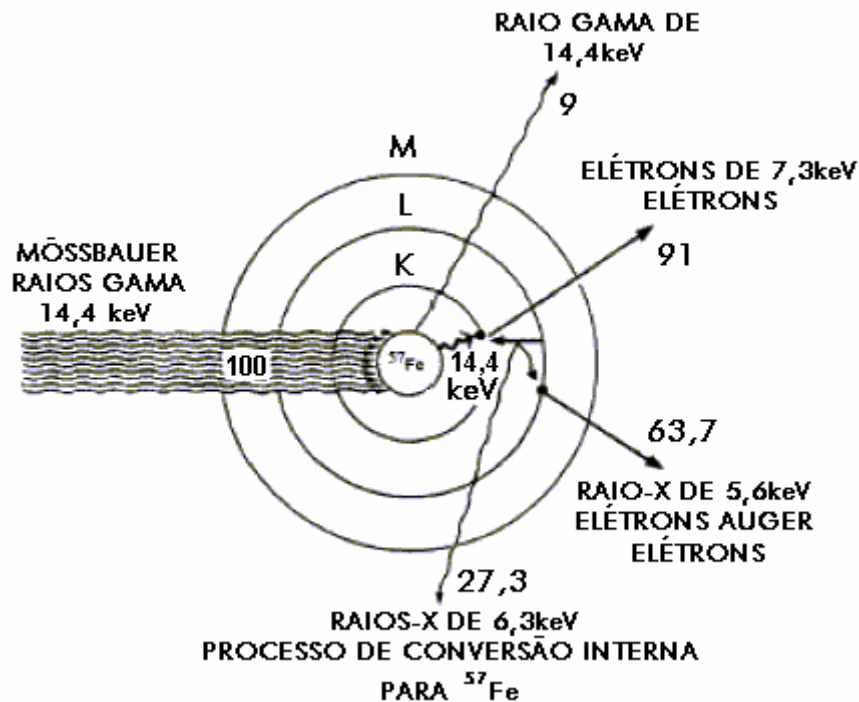
Figura 8- Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$ <sup>[12]</sup>.

### 3.2.5 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO $^{57}\text{Fe}$

Como vimos na seção 3.2.4, das duas possíveis transições mostradas na figura 8, a mais adequada para a espectroscopia Mössbauer é a que resulta na liberação do fóton de 14,4 keV. Na figura 8 temos uma idéia do que ocorre na fonte de Mössbauer. Núcleos de  $^{57}\text{Co}$ , decaem produzindo núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  excitados que ao serem desexcitados emitem raios- $\gamma$  e raios-x. Ao serem absorvidos por uma amostra, os raios- $\gamma$  produzem uma excitação dos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  pertencentes a amostra os quais retornam para o estado fundamental após a desexcitação.

O que nos interessa neste processo é a desexcitação dos núcleos da amostra e neste caso existem duas maneiras competitivas de desexcitação, como mostra a **figura 9**. A primeira com 9% de probabilidade de ocorrer, refere-se a emissão de um raio- $\gamma$  e a outra, com 91% de probabilidade de ocorrer, é quando há a emissão de um elétron pelo processo de conversão interna<sup>[18]</sup>. Uma vez que o núcleo não está isolado, a proximidade dos elétrons e até a penetração de alguns, faz com que a probabilidade da perda da energia de excitação através da emissão desse elétron seja maior e diz-se então que o núcleo decaiu por conversão interna.

Durante o processo de conversão interna são produzidas lacunas nas camadas do átomo, que quando são preenchidas provocam a emissão de raios-x característicos das transições envolvidas, como mostra a **figura 9**. Nessa figura vemos que de 100% da radiação emitida devido ao processo de conversão interna, 63,7% são raios-x de 5,6 keV, elétrons Auger e outros elétrons e os 27,3% restantes são raios-x de 6,3 keV. Assim, existem três opções para a obtenção de um espectro Mössbauer: raios- $\gamma$ , raios-x ou elétrons.



**Figura 9-** Representação esquemática do processo de desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$ , envolvido no efeito Mössbauer<sup>[18]</sup>.

No caso da detecção dos elétrons de conversão interna, temos a espectroscopia de elétrons de conversão (CEMS); para a detecção dos raios-x provenientes da conversão interna, temos a espectroscopia de raios-x de conversão (CXMS) e para o terceiro caso onde os raios- $\gamma$  que atravessam a amostra são detectados temos a espectroscopia Mössbauer de transmissão. Em decorrência destes fenômenos, os espectros Mössbauer podem ser obtidos também através da geometria de retroespalhamento, onde podemos detectar fótons ou elétrons retroespalhados. Como os elétrons de conversão se atenuam rapidamente na própria amostra, somente aqueles elétrons produzidos nas regiões próximas da superfície do sólido conseguem escapar. Portanto a técnica de espectroscopia de elétrons de conversão (CEMS) é utilizada em amostras

espessas, onde se deseja analisar uma fina camada da superfície, cerca de  $2\mu\text{m}$ , enquanto que a espectroscopia de raios-x de conversão (CXMS) nos dá informações de regiões mais internas, em torno de  $20\mu\text{m}$ <sup>[19]</sup>.

### 3.2.6 INTERAÇÕES HIPERFINAS

Interações Hiperfinas são as interações eletromagnéticas entre distribuições de cargas eletrônicas e nucleares<sup>[16]</sup>. Três dessas interações são facilmente detectadas com a utilização da espectroscopia Mössbauer e representam a influência nos níveis nucleares, devido a fatores como a densidade de elétrons que transitam pelo núcleo, a presença de campos magnéticos na região nuclear e a existência de um gradiente de campo elétrico no núcleo, relacionando à assimetria das cargas eletrônicas. São elas: *Interação monopolar elétrica*, *interação dipolar magnética* e *interação quadrupolar elétrica*<sup>[15,16]</sup>. Para efeito didático, usaremos para nossas explicações o decaimento do  $^{57}\text{Co}$  para os estados excitados do  $^{57}\text{Fe}$ .

#### 3.2.6.1 Interação Monopolar Elétrica

A interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo, que resulta no deslocamento dos níveis de energia do núcleo<sup>[13,15]</sup>. Este deslocamento, que chamaremos  $\delta$ , depende do estado de energia em que o núcleo está e é causado, principalmente, pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons da camada mais próxima. A **figura 10** (b) mostra esquematicamente como acontece a interação monopolar elétrica, onde vemos que os estados fundamental (1/2) e primeiro estado excitado (3/2), são deslocados de suas posições originais tendo uma variação em seu “gap” de energia, que passa de  $E_0$  para  $E_0'$ .

### 3.2.6.2 Interação Dipolar Magnética

A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético das cargas externas ao núcleo abre completamente a degenerescência dos estados nucleares<sup>[13,15]</sup>. Isto é, cada estado que possui Spin L passará a ter  $2L+1$  subníveis correspondentes às orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético. Na **figura 10** (c) está esquematizado o efeito de interação hiperfina magnética. As transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado, mostradas na **figura 10** (c), são regidas por uma regra de seleção quântica, sendo possíveis apenas seis transições entre os estados com seus respectivos “gaps” de energia; na **tabela 1** estão representadas as transições.

**Tabela 1** – Transições entre os estados

Transição	Estados Envolvidos	Energia
-----------	--------------------	---------

1	1/2	-3/2	$E_1$
2	1/2	-1/2	$E_2$
3	1/2	+1/2	$E_3$
4	-1/2	-1/2	$E_4$
5	-1/2	+1/2	$E_5$
6	-1/2	+3/2	$E_6$

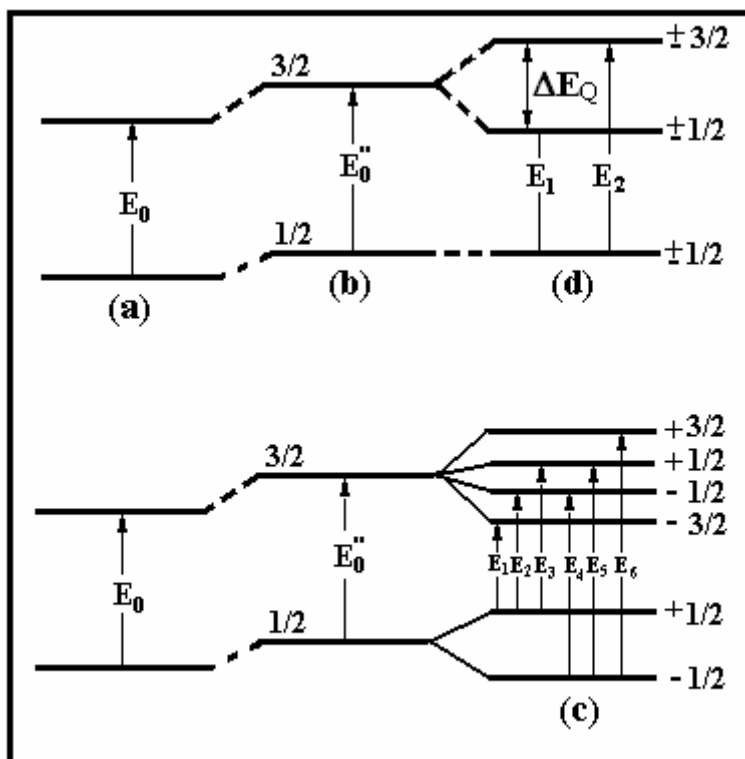
Esta interação nada mais é do que o *efeito Zeemann nuclear* devido a um campo hiperfino agindo no núcleo, o qual pode se originar dentro do próprio átomo ou dentro do cristal associando-se a interações de troca. Pode haver também a contribuição de um campo magnético externamente aplicado.

### 3.2.6.3 Interação Quadrupolar Elétrica

A simetria da distribuição de cargas nuclear nem sempre é esférica<sup>[15]</sup>, o que fica caracterizado pela quantidade  $Q$ , denominada momento quadrupolar elétrico, que é a medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear<sup>[13]</sup>. Quando um átomo em um sólido está rodeado por vizinhos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de cargas eletrônicas deste átomo é simétrica e a interação entre os elétrons que o rodeiam e o momento quadrupolar elétrico do núcleo será nula<sup>[20]</sup>.

No entanto, se a simetria dos vizinhos for diferente da simetria cúbica, a distribuição eletrônica deste átomo deixa de ser simétrica. Com isso, o momento quadrupolar elétrico do núcleo interage com os átomos vizinhos que apresentam

distribuição eletrônica não esférica, dando origem ao desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ). A **figura 10** (d) mostra um esquema do desdobramento quadrupolar nuclear<sup>[13]</sup>, onde  $\Delta E_Q$  representa a diferença de energia entre os estados  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ .



**Figura 10** - Efeito das Interações Hiperfinas nos níveis de energia do  $^{57}\text{Fe}$ . (a) sem interação, (b) Interação Monopolar Elétrica, (c) Interação Dipolar Magnética, (d) Interação Quadrupolar Elétrica<sup>[17]</sup>

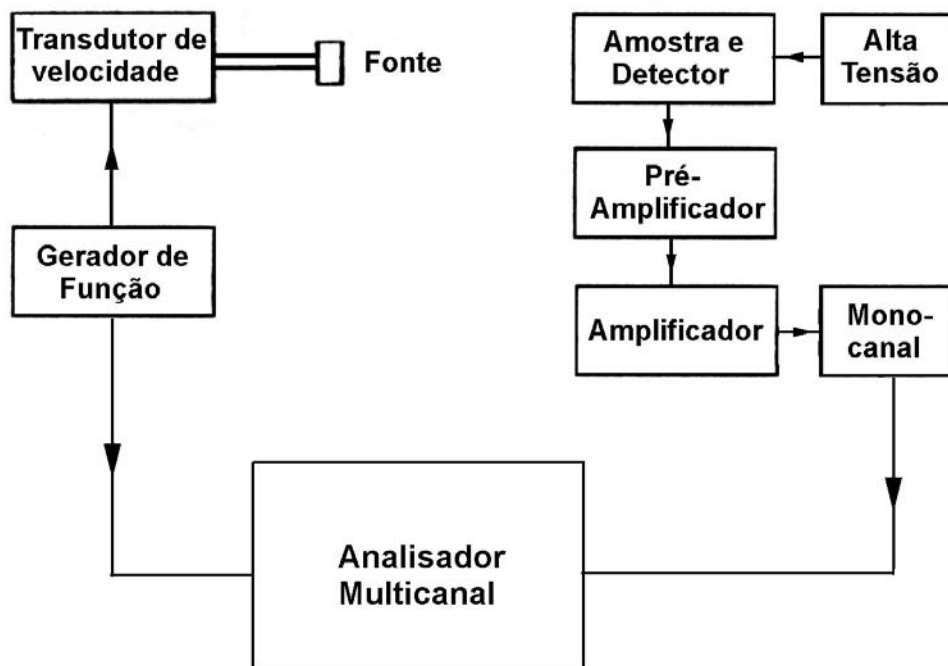
### 3.2.7 ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

A **figura 11** apresenta o diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer. O Transdutor de velocidade tem como finalidade movimentar a fonte,



para que através do *efeito Doppler*, a diferença de energia entre a do núcleo fonte e a da amostra seja compensada. A fonte, como vimos na *seção 3.2.4* e para efeito didático, é de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh.

O gerador de função tem como finalidade enviar sinais igualmente espaçados para o transdutor de velocidade, na forma de uma onda triangular ou senoidal, ao mesmo tempo em que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal. Os detectores freqüentemente utilizados na espectroscopia Mössbauer são os detectores proporcionais, que fornecem pulsos proporcionais à energia dissipada no seu interior. No detector, cada fóton incidente dá origem a um pulso elétrico de amplitude diretamente proporcional à energia do fóton detectado. O processo de detecção é basicamente o mesmo tanto para CEMS como para CXMS, o que varia é o gás utilizado, que para CEMS é uma mistura de 95%He + 5%CH<sub>4</sub> e para CXMS é uma mistura de 95%Ar + 5%CH<sub>4</sub><sup>[20,21]</sup>. Os sinais obtidos são amplificados para poderem ser analisados pelo monocanal.



**Figura 11** – Diagrama de blocos para espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios-x de conversão (CXMS)<sup>[20]</sup>.

No monocanal os pulsos amplificados são eletronicamente selecionados por uma *janela de energia* que em nosso caso fica em torno de 4 KeV, para o enquadramento dos pulsos de 14,4 KeV do  $^{57}\text{Fe}$ . Assim, de todos os fótons detectados, apenas aqueles que possuem energia em torno do valor selecionado pela janela, serão contados. O sistema multicanal operando no modo MCS (*Multi Channel Scaler*), faz com que cada canal de memória fique aberto por um intervalo de tempo determinado e em nosso caso, este intervalo de tempo é determinado pelo gerador de função<sup>[13,20]</sup>. Desta forma acumula-se o número de pulsos em função da velocidade da fonte.

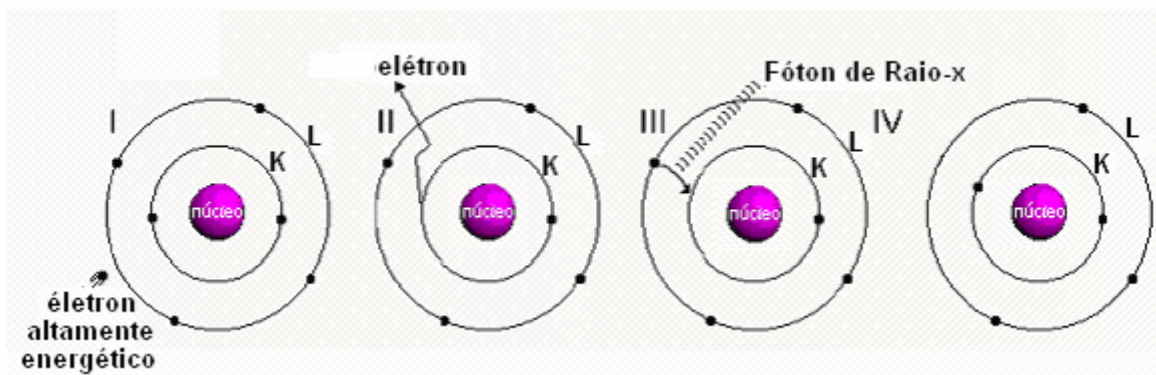
## 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

### 3.3.1 INTRODUÇÃO

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica consagrada na identificação e determinação de estruturas cristalinas presentes em diversos tipos de materiais. Dependendo do nível de complexidade do composto, tal identificação pode ser feita de forma bastante simples, através da comparação dos difratogramas obtidos com dados já tabelados. Neste tópico discutiremos alguns conceitos básicos usados na Difração de Raios-X.

### 3.3.2 PRODUÇÃO DOS RAIOS-X

Os raios-x são fótons produzidos através de transições atômicas. A maneira mais comum de se produzir raios-x é a aceleração de elétrons contra um alvo metálico<sup>[22]</sup>. No momento em que o elétron acelerado choca-se contra o alvo, um elétron da *camada K* do átomo do alvo é emitido produzindo uma vacância na *camada K*. Com isso um elétron de uma das camadas mais externas vai para essa *camada K* emitindo um fóton de raio-x, como ilustrado na **figura 12**. Desta maneira a energia do fóton de raio-x vai depender da diferença de energia entre as camadas envolvidas na transição eletrônica, podendo variar de 0.1 keV até 100 keV<sup>[22]</sup>.



**Figura 12-** Representação da produção do raio-x. (I) elétron atingindo o alvo, (II) fotoelétron é emitido e a vacância é formada, (III) elétron de uma camada mais externa vai para a camada K, emitindo um fóton raio-x, (IV) camada K completa<sup>[22]</sup>.

Com o advento da teoria eletromagnética clássica, que previa que cargas elétricas irradiam ondas eletromagnéticas ao serem aceleradas ou desaceleradas, era natural admitir que os raios-x eram *ondas eletromagnéticas* produzidas pela desaceleração de elétrons ao se chocarem contra um *alvo metálico*<sup>[23]</sup>. Uma vez que os raios-x eram ondas eletromagnéticas, estes poderiam sofrer difração caso encontrassem um obstáculo da ordem do seu comprimento de onda. Foi então que em 1912, M. Von Laue, propôs que se o comprimento de onda dos raios-x fosse da ordem da separação entre os átomos em um cristal, este funcionaria como uma *rede tridimensional* para a difração dos raios-x.

Seguindo a proposta de Laue, W. Friedrich e P. Knipping produziram um aparato no qual um feixe colimado de raios-x era emitido contra um cristal e ao atravessá-lo, se chocaria contra uma chapa fotográfica. Como resultado eles observaram um padrão regular de pontos com o qual foi possível calcular o comprimento de onda dos raios-x. Confirmava-se, assim, as hipóteses de que os raios-x eram *ondas eletromagnéticas* e que os cristais são formados por uma *rede regular de átomos*<sup>[23]</sup>.

### 3.3.3 FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) resulta da interação desta radiação com átomos em um sólido, e do fato de que as distâncias entre átomos em uma estrutura cristalina são comparáveis ao comprimento de onda da radiação incidente<sup>[24]</sup>.

Cada família de planos, com espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ), acarreta as condições de interferência produzindo um padrão de reflexões. Cada composto tem seu conjunto característico de valores  $d$  e relação de intensidades, os quais podem ser usados para a sua identificação.

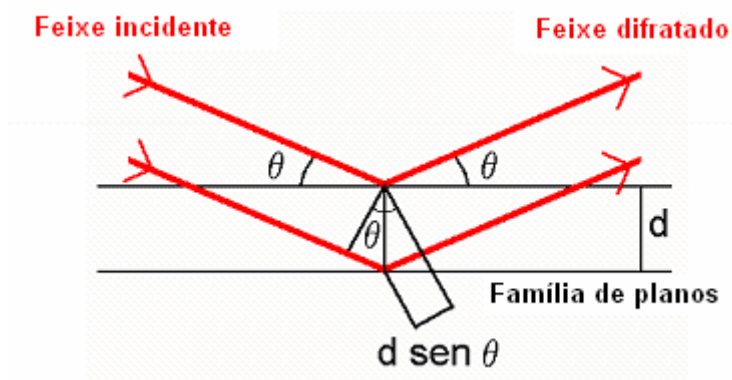
Os difratogramas são obtidos usando difratômetros e podem ser ajustados para a obtenção da posição, da largura e da intensidade de cada pico difratado. A partir desses 3 parâmetros, informações podem ser obtidas sobre a natureza do material, sua quantidade (em uma mistura), parâmetros da célula unitária ou cristalinidade<sup>[18]</sup>.

### 3.3.4 LEI DE BRAGG

Os elementos que basicamente fazem parte da técnica DRX são um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração, e os feixes difratados, como ilustra a **figura 13**. Além destes, tem se ainda detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem, etc.

A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas

difratadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado<sup>[18]</sup>.



**Figura 13**– Representação esquemática da DRX.

O ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino da amostra. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar  $d$  constante. As ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa condição é descrita pela lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

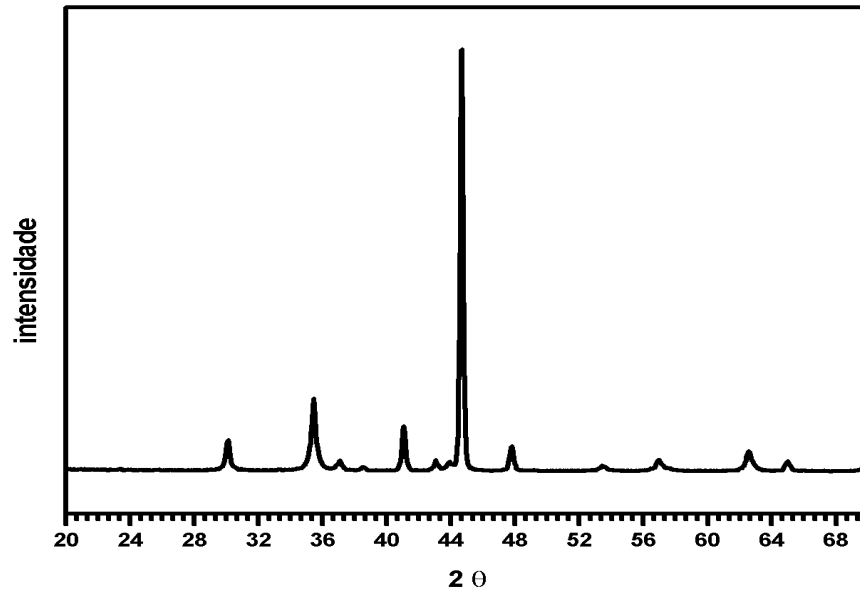
onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  é a ordem de difração. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha base, de modo que a forma usual e prática da lei de Bragg é

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (7)$$

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos  $hkl$  existentes neste material), apresenta uma

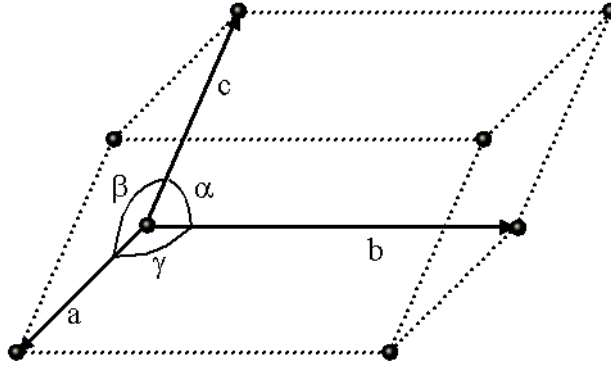
família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta_{hkl}$ , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

O difratograma de uma amostra é um gráfico, como o da **figura 14**, da intensidade de reflexão observada em função do ângulo de Bragg ( $\theta$ ).



**Figura 14** – Representação de um difratograma de raio-X – aço 1020 oxinitretado.

Falta ainda a relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma. A **figura 15** é a ilustração de uma célula unitária,



**Figura 15** – Parâmetros de rede numa célula unitária.

No caso de um sistema cúbico ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), a relação entre a distância interplanar  $d$  da família de planos  $hkl$  e o parâmetro de rede  $a$  é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que define as famílias  $hkl$ ) e parâmetros de rede (que definem as distâncias interplanares).

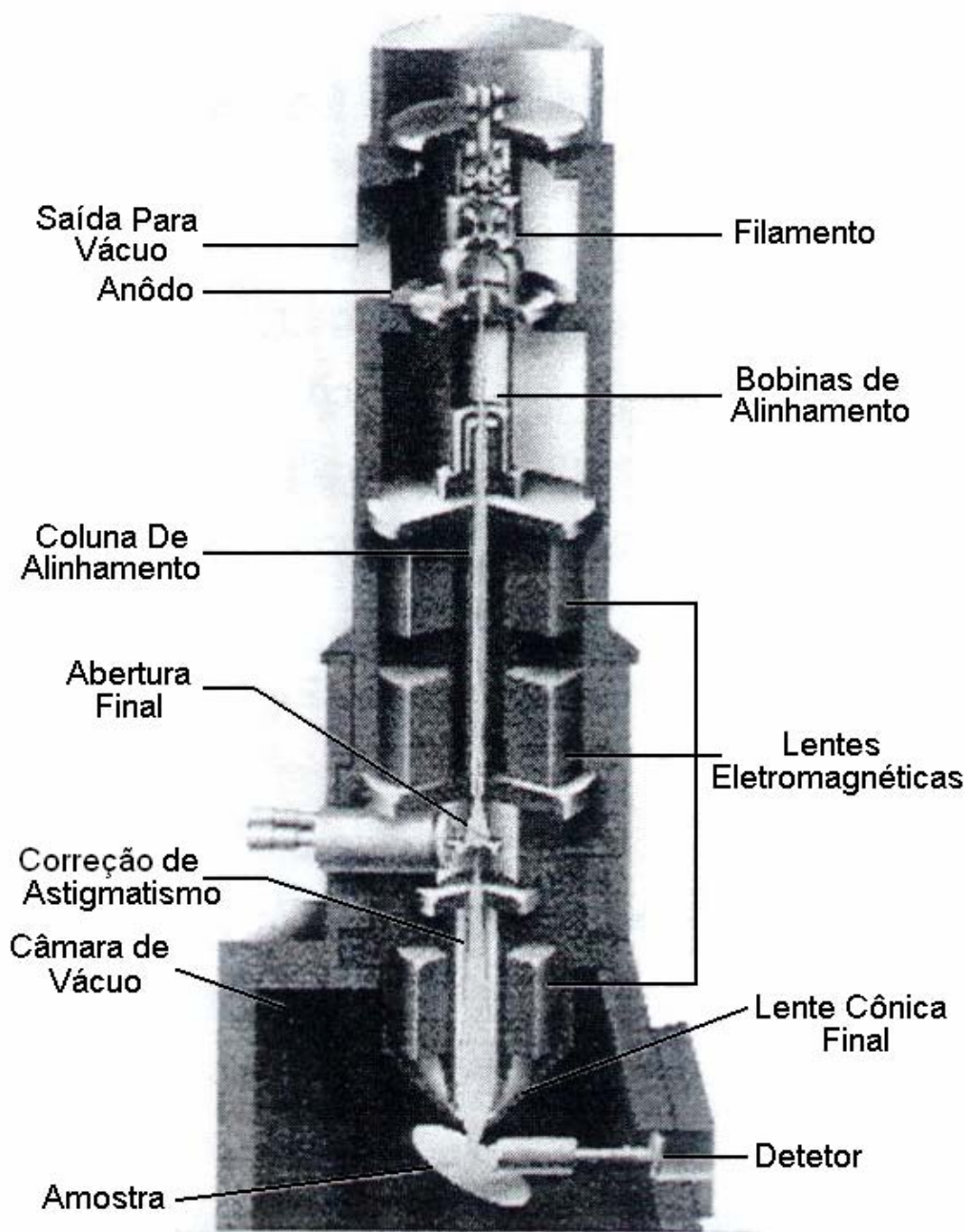
## 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

### 3.4.1 INTRODUÇÃO

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta extremamente potente e eficaz na caracterização microestrutural de materiais. Esta técnica tem a capacidade de nos fornecer imagens topográficas com foco até 300X superior ao da microscopia ótica. Os elétrons utilizados pela técnica são

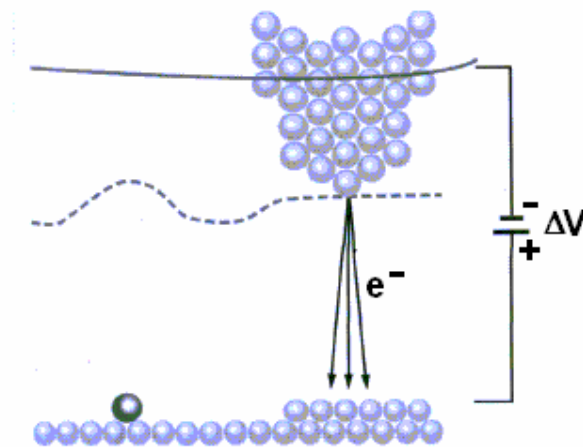


gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial de 20-40 kV<sup>[25]</sup>. Tais elétrons, são colimados e focados por lentes eletromagnéticas até que o diâmetro do feixe atinja aproximadamente 2nm. A **figura 16** ilustra um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 16** – Estrutura interna da coluna e da câmara de amostras de um microscópio eletrônico de varredura<sup>[25]</sup>.

O feixe de elétrons ao atingir a superfície da amostra interage com os elétrons da mesma gerando uma corrente. À medida que deslocamos o feixe sobre a superfície da amostra a corrente oscilará devido às imperfeições na superfície da amostra, a **figura 17** representa o deslocamento do feixe sobre a superfície da amostra. Esta variação é medida e convertida em pulsos de maior ou menor intensidade, que são visualizados em um tubo de raios catódicos, produzindo uma imagem da superfície da amostra.

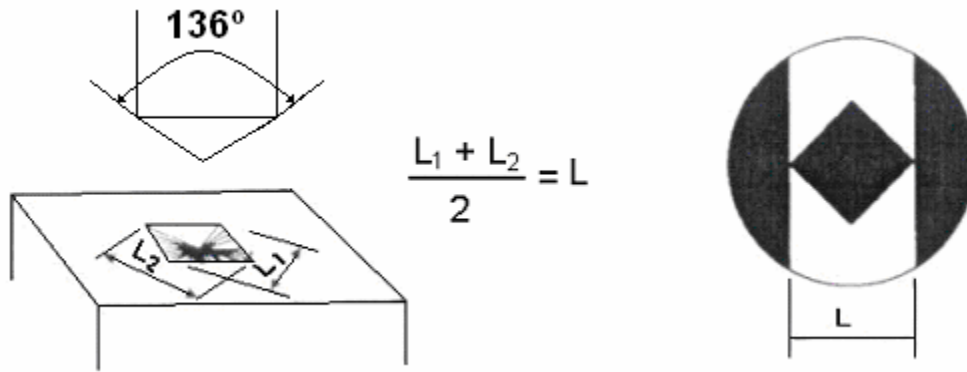


**Figura 17** – Caminho percorrido pelo feixe de elétrons (linha tracejada) ao varrer a superfície da amostra<sup>[23]</sup>.

## 3.5 ENSAIOS DE MICRODUREZA

### 3.5.1 MICRODUREZA VICKERS

Este tipo de dureza foi introduzido em 1925. O método é baseado na penetração de uma ponta de base quadrada, com ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$  feita de diamante. Na **figura 18** podemos ver um esquema do penetrador.



**Figura 18** – Representação esquemática do penetrador Vickers.

As cargas aplicadas podem variar de 10 mN a 10 N, com tempo de aplicação de 10 a 15 segundos, depois de atingido o valor total da carga. A dureza é obtida através da medida das diagonais da impressão produzida na peça, pela expressão:

$$HV = \frac{2F \operatorname{sen}(\alpha/2)}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (9)$$

onde  $F$  é a carga aplicada,  $d$  é a medida das diagonais da impressão e  $\alpha$  é o ângulo entre as faces do penetrador  $136^\circ$ .

O ensaio de microdureza Vickers apresenta uma ótima sensibilidade em comparação a outros ensaios de dureza, podendo ser usado tanto em chapas finas como em grandes volumes.

## 3.6 O AÇO

### 3.6.1 INTRODUÇÃO

Os aços são definidos como ligas de ferro-carbono e a maioria deles contém de 0,1 a 1,5% em peso de carbono, sendo que recentemente o termo “aço” foi estendido, incluindo ligas de ferro com baixíssimos teores de carbono<sup>[26]</sup>. Seu elemento principal é o ferro, que ligado com outros elementos, como carbono, silício, manganês, cromo, níquel, molibdênio, produz certas propriedades especiais<sup>[26,27]</sup>. Desta maneira para se entender melhor a estrutura do aço vamos analisar a estrutura do ferro, assumindo o caso ideal, sem falhas, como vacâncias, discordâncias etc.

### 3.6.2 O FERRO – ESTRUTURA IDEAL

O ferro é um material muito abundante em toda a crosta terrestre. O diâmetro de suas esferas atômicas é da ordem de 2,5 Å. É um elemento alotrópico, ou seja, apresenta mudanças reversíveis em sua estrutura cristalina para certos intervalos de temperatura<sup>[28]</sup>, conforme a **figura 19**. Estas transformações de estrutura são bastante comuns entre os metais, principalmente nos metais de transição e para o ferro são designadas pelas letras do alfabeto grego, alfa, gama e delta ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ )<sup>[27]</sup>. Na **figura 19** podemos ver as fases alotrópicas do ferro cristalino.

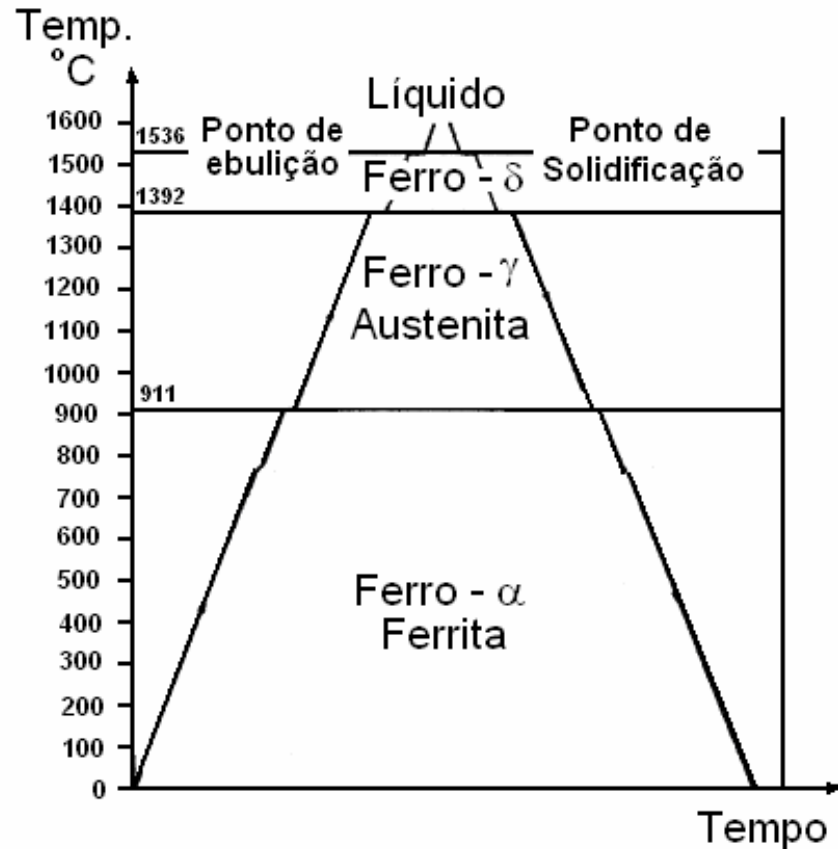
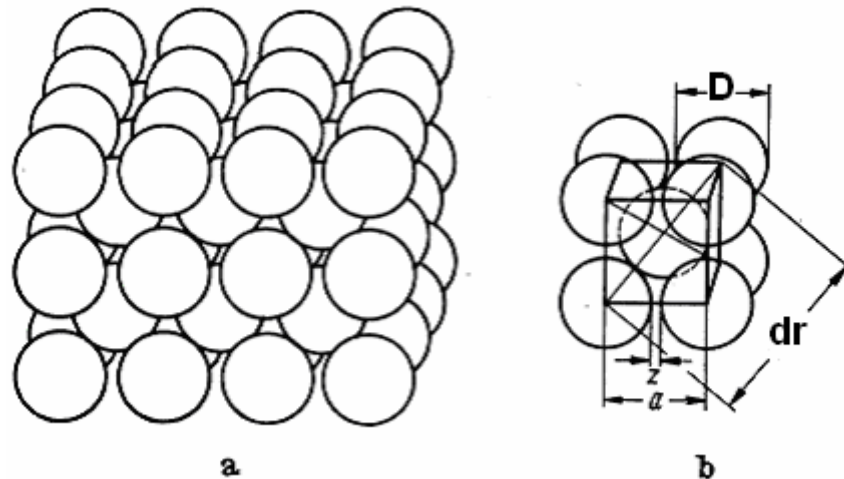


Figura 19 - Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro<sup>[28]</sup>

### 3.6.2.1 Ferro- $\alpha$ - (Ferrita)

A solução sólida de carbono em ferro CCC, denominada ferrita ou ferro- $\alpha$ , existe até a temperatura de 912°C<sup>[27-29]</sup>, como pode se ver na **figura 19**. Na **figura 20a**, as esferas estão dispostas sob forma de uma rede espacial com disposição  $\alpha$ . Esta rede é composta por várias células cúbicas, uma das quais está representada na **figura 20b**.

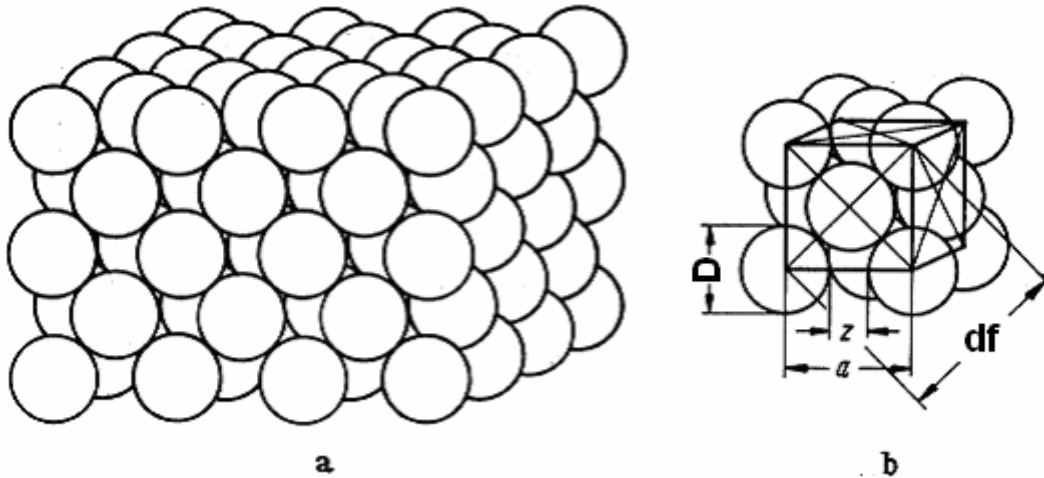


**Figura 20** - a) Disposição regular de átomos de ferro no ferro- $\alpha$  cúbico de corpo centrado; b) Célula elementar do ferro- $\alpha$ ;  $D$  = diâmetro do átomo de ferro,  $a$  = comprimento da aresta da célula elementar (parâmetro de rede),  $z$  = distância entre os átomos<sup>[27]</sup>.

A dimensão característica da rede espacial é o comprimento da aresta da célula elementar, conhecido como parâmetro  $a$ . Na **figura 20b** vemos que os átomos se interceptam na diagonal do cubo  $dr$  da célula elementar e  $dr = 2D = a\sqrt{3}$ , logo  $a \approx 2,9\text{Å}$ <sup>[26,27]</sup>. E a distância entre os átomos é  $Z \approx 0,4\text{Å}$ <sup>[26]</sup>.

### 3.6.2.2 Ferro $\gamma$ (Austenita)

Na **figura 19** também se pode ver que a estrutura cúbica de faces centradas do ferro puro é estável entre  $910^{\circ}\text{C}$  e  $1400^{\circ}\text{C}$ . Na **figura 21a**, podemos ver a disposição atômica na rede espacial e na **figura 21b** temos a representação de uma célula elementar cúbica de face centrada.



**Figura 21** – a) Disposição regular de átomos de ferro- $\gamma$  cúbico de face centrada; b) Célula elementar do ferro- $\gamma$ <sup>[27]</sup>.

Na **figura 21b** vemos que as esferas se interceptam na diagonal  $df$  da face da célula elementar. Mas pela figura temos que,  $df = 2D = a\sqrt{2}$ , logo  $a \approx 3,6\text{Å}$  e a distância entre os átomos é  $Z \approx 1,1\text{Å}$ . Pelas dimensões encontradas vemos que a célula cúbica de face centrada é maior que a célula cúbica de corpo centrado, uma vez que a célula cúbica de corpo centrado possui menos átomos<sup>[27]</sup>.

### 3.6.2.3 Ferro $\delta$

As características geométricas do ferro- $\delta$ , cúbico de corpo centrado, são semelhantes, com exceção da faixa de temperatura nas quais são estáveis<sup>[26,30]</sup>. Na **figura 19**, vemos que a faixa de ocorrência desta estrutura é acima de  $1392^\circ\text{C}$  e abaixo de  $1536^\circ\text{C}$ . Devido às semelhanças citadas, esta fase é muitas vezes chamada de ferrita- $\delta$ <sup>[29,30]</sup>.

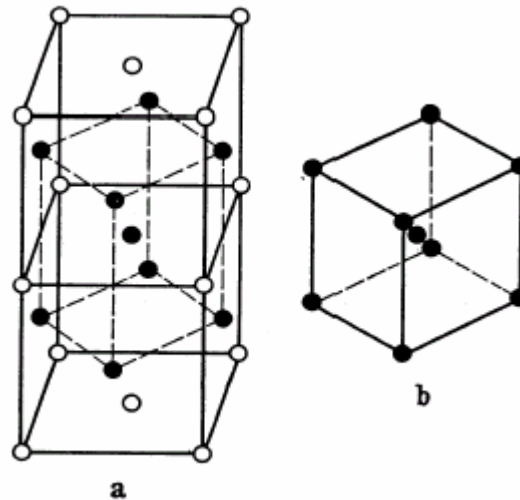
### 3.6.2.4 Transformação Polimórfica

Como vimos anteriormente o ferro pode assumir diferentes estruturas de rede. Estas transformações, sob pressão atmosférica, ocorrem com a variação da temperatura<sup>[26-28]</sup>. Em baixas temperaturas o ferro apresenta-se na forma cúbica de corpo centrado, ou ferro- $\alpha$ , permanecendo nesta estrutura até a temperatura de  $911^{\circ}\text{C}$ <sup>[26-30]</sup>.

Em temperaturas acima de  $911^{\circ}\text{C}$  o ferro se recristaliza formando a estrutura cúbica de face centrada, ou ferro- $\gamma$  o qual, a  $1392^{\circ}\text{C}$ , se transforma novamente na estrutura cúbica de corpo centrado, ou ferro- $\delta$ <sup>[26-30]</sup>. Aumentando-se ainda mais a temperatura o ferro- $\delta$  se funde a  $1536^{\circ}\text{C}$ . Resfriando-se o metal em fusão, as transformações de fase ocorrem praticamente nas mesmas temperaturas, como no aquecimento<sup>[26-30]</sup>. Estas transformações podem ser visualizadas na **figura 19**.

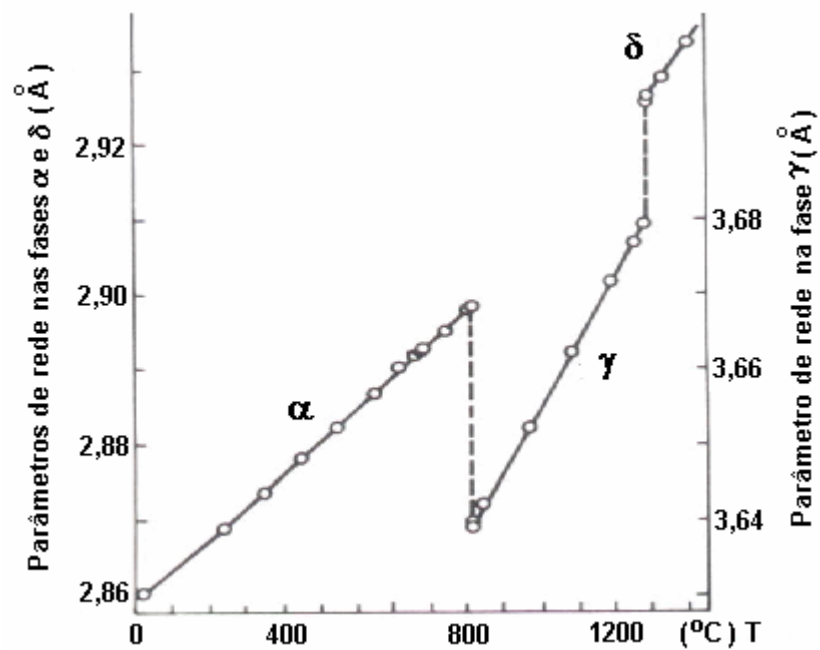
Na recristalização, os átomos apenas se movimentam por pequenas distâncias, frações do parâmetro de rede  $a$ <sup>[26]</sup>. Na **figura 22**, vemos que os átomos dos centros das superfícies formam uma célula de corpo centrado, de dimensões menores. Portanto se esta célula, representada por linhas tracejadas, **figura 22a**, se contrair um pouco na sua altura e, para compensar, se dilatar um pouco em largura e profundidade, teremos uma célula elementar de ferro- $\alpha$  ou ferro- $\delta$ <sup>[27]</sup>. No momento em que a temperatura de transformação é alcançada, os átomos repentinamente saltam para suas novas posições.





**Figura 22** – Representação esquemática de uma transformação  $\alpha/\gamma$ ; a) duas células elementares superpostas do ferro- $\gamma$ , cúbico de face centrada; b) célula elementar resultante do ferro- $\alpha$ , cúbico de corpo centrado<sup>[27]</sup>.

Na **figura 23** podemos ver a relação da temperatura com o parâmetro de rede **a**, nas diferentes estruturas<sup>[29]</sup>.



**Figura 23** – Efeito da temperatura sobre o parâmetro de rede do ferro<sup>[30]</sup>.

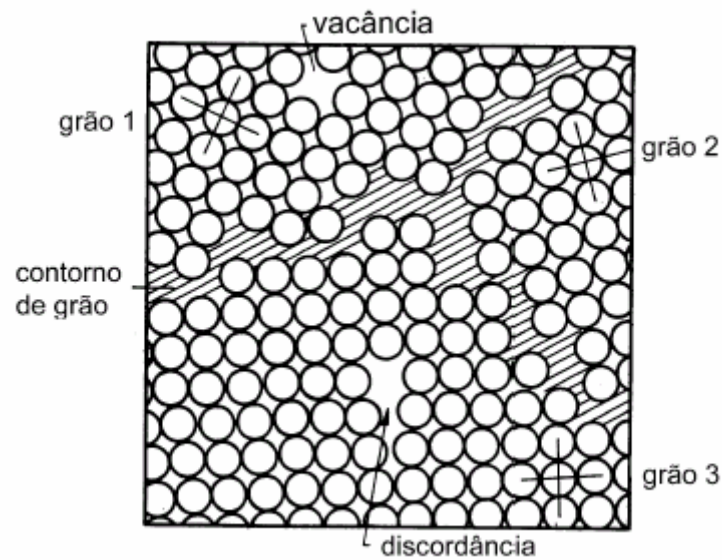
Agora passaremos a descrever a estrutura real do ferro, bem como suas falhas.

### 3.6.3 O FERRO – ESTRUTURA REAL

A estrutura cristalina do ferro nem sempre é bem ordenada como foi descrito anteriormente. A observação a ser feita é a de que uma barra de ferro não é composta por um único cristal contínuo e sim por um conjunto de pequenos cristais, unidos entre si, chamados de cristalitos ou grãos, **figura 24**<sup>[27]</sup>. A causa disso é que os átomos desordenados do metal em fusão, durante a solidificação, passam a constituir uma rede espacial.

À medida que a solidificação ocorre, átomos têm que se unir para formar o ponto de partida da rede cristalina, ou seja, um núcleo de cristalização que irá crescer pela aglomeração de outros átomos<sup>[27]</sup>. Esses núcleos ocorrem ao mesmo tempo em várias regiões do material e crescem até se encontrarem e não sobrar mais ferro líquido.

As direções de crescimento de cada núcleo são ocasionais, podendo variar de núcleo para núcleo; por este motivo as redes espaciais dos diversos núcleos não se encaixam perfeitamente. Esta falha no encaixe das redes causa o aparecimento de uma zona desordenada, conhecida como contorno do grão, ilustrado na **figura 24**.



**Figura 24** – Contorno de grão formando a união entre grãos cristalinos com diferente orientação de rede espacial; outras falhas da rede, como discordâncias e vacâncias<sup>[27]</sup>.

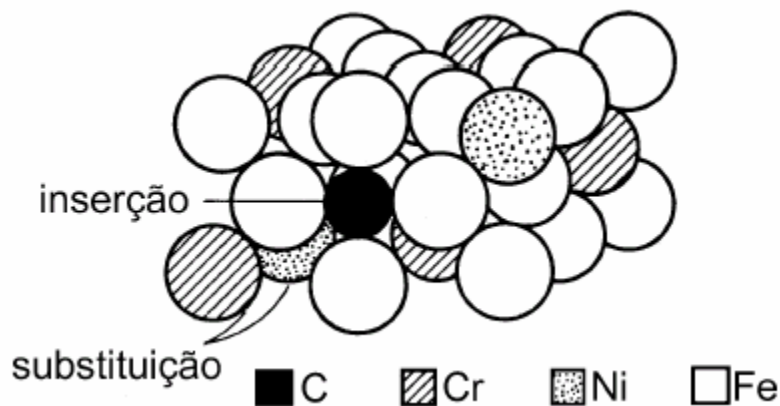
Além do contorno de grão, temos também outros defeitos como as vacâncias e as discordâncias. As vacâncias são definidas como defeitos puntiformes e trata-se da ausência de átomos, também presentes na **figura 24**<sup>[27]</sup>. O número de defeitos como este aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que os átomos oscilam violentamente, sendo mais provável que saltem para um interstício ou para a superfície.

As discordâncias são caracterizadas por longas falhas tubulares, com largura menor do que um átomo, ainda na **figura 24**. Ao longo desta falha a rede cristalina perde metade de seu plano atômico. Esta perturbação faz com que a rede seja tensionada em toda a vizinhança de uma discordância, com isso podemos afirmar que a tensão no interior da rede cresce com o número de discordâncias, fazendo com que o material fique mais duro e resistente<sup>[27]</sup>.

### 3.6.3.1 Estrutura Atômica do Aço

Como vimos anteriormente o aço não é composto somente de ferro puro. Elementos como carbono, silício, manganês, cromo, níquel, molibdênio, podem fazer parte de sua estrutura e são conhecidos como *elementos de liga*<sup>[27]</sup>.

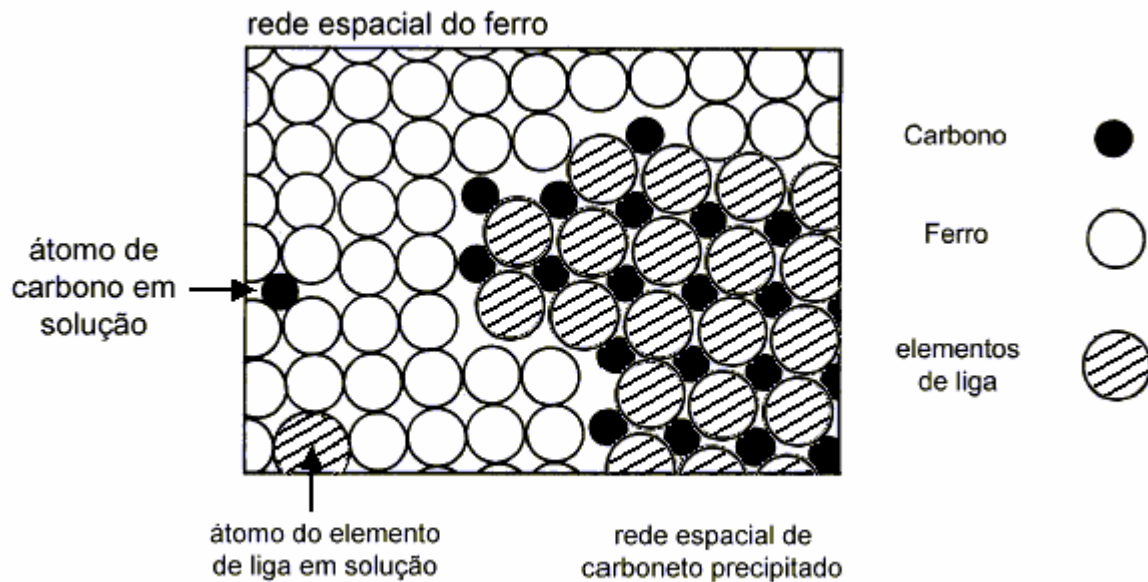
Os átomos dos elementos de liga são dissolvidos no aço em fusão durante o processo de fabricação. No momento da fusão estes átomos se distribuem uniformemente na rede do ferro permanecendo assim mesmo após a solidificação<sup>[27]</sup>. A esta estrutura chamamos de *solução sólida*, ilustrada na **figura 25**.



**Figura 25** – Exemplo de um cristal misto<sup>[27]</sup>.

A distribuição dos elementos de liga na rede do ferro ocorre de duas maneiras. Na primeira, os átomos de liga, por possuírem aproximadamente o mesmo diâmetro atômico do ferro, ocupam o lugar dos átomos de ferro na rede cristalina, por exemplo, o manganês e o cromo, como na **figura 25**. Na segunda, os átomos de liga, por possuírem diâmetro atômico menor do que o do ferro são dispostos entre esses átomos na rede cristalina, por exemplo, o carbono, ainda na **figura 25**. Em um cristal podem ocorrer substituição e inserção simultaneamente.

A inserção de átomos, maiores do que os espaços interatômicos causa uma deformação da rede espacial do ferro, que se torna maior à medida que aumenta o número de átomos inseridos, limitando a solubilidade da rede do ferro para o elemento de liga<sup>[27]</sup>. Na **figura 23** vimos que com o aumento da temperatura o parâmetro de rede também aumenta, fazendo com que mais átomos sejam inseridos na rede, ou seja, quanto maior a temperatura maior a solubilidade.



**Figura 26** – Esquema de um carboneto de elemento de liga, precipitado para fora da rede espacial do ferro<sup>[27]</sup>.

No entanto se os átomos dos elementos de liga forem muito diferentes dos átomos de ferro, então dificilmente serão dissolvidos no ferro sólido. Devido às suas dimensões, não são depositados nos pontos de rede ou nos espaços interatômicos, tendo que se reunir fora da rede cristalina do ferro, em espaços separados.

Neste caso eles se combinam geralmente com ferro ou outros elementos de liga e formam uma rede cristalina própria, o que resulta em pequenos cristalitos entre ou dentro dos grãos cristalinos do ferro, conforme vemos na **figura 26**. Como exemplo disso temos o carbono que é dissolvido no ferro até cerca de 0,02% sob forma de cristal misto por inserção. Teores mais elevados de átomos de carbono não são mais inseridos, porém combinam-se com o ferro e outros metais de liga formando carbonetos<sup>[27]</sup>.

### **3.6.4 O ALUMÍNIO E A LIGA AÇO BAIXO CARBONO – ALUMÍNIO**

As combinações das propriedades apresentadas pelo alumínio e suas ligas fazem com que esses materiais metálicos sejam muito versáteis, econômicos e atrativos<sup>[31,32]</sup>. Estes materiais são usados em uma ampla gama de aplicações, desde folhas maleáveis e altamente dúcteis até produtos para aplicações de engenharia mais severas. As características mais apreciadas são a sua baixa densidade e a alta resistência específica (razão resistência/peso).

Sua alta condutividade térmica e elétrica o capacita para diversas aplicações. O alumínio é altamente refletivo tanto para luz visível como para calor radiante; não é um material ferromagnético, o que interessa às indústrias elétricas e eletrônicas. Não produz faíscas, devido ao atrito, o que permite sua utilização próximo a materiais inflamáveis ou explosivos<sup>[33]</sup>.

O alumínio e muitas de suas ligas possuem ótima maleabilidade podendo ser trabalhadas até a forma desejada, além disso, aceita grande variedade de acabamentos superficiais que podem torná-lo mais atrativo, durável e funcional. Seu acabamento pode variar de suave e lustroso até o brilhante e especular.

A estrutura cristalina do alumínio é cúbica de face centrada, sua densidade fica em torno de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , aproximadamente  $1/3$  do aço, cobre ou bronze<sup>[33,34]</sup>. Tal baixa densidade aliada à alta resistência de algumas ligas, permite a construção de estruturas leves e resistentes, o que é de grande interesse às indústrias automobilísticas e aéreas<sup>[35-37]</sup>. O alumínio apresenta alta resistência à corrosão, ao ar, água salgada ou doce e a diversos produtos químicos e suas soluções, o que o habilita como revestimento contra corrosão.

Aços revestidos com filme de alumínio apresentam resistência à corrosão devido à formação, em sua superfície, de uma barreira de óxidos decorrente da propriedade do alumínio de formar rapidamente um filme de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fino e tenaz (tipicamente 5-25nm de espessura), o qual é praticamente impermeável e insolúvel em diversos meios oxidantes comuns<sup>[38]</sup>.

### 3.6.4.1 Sistema Fe-Al

Na figura 27 está representado o diagrama de equilíbrio Fe-Al.

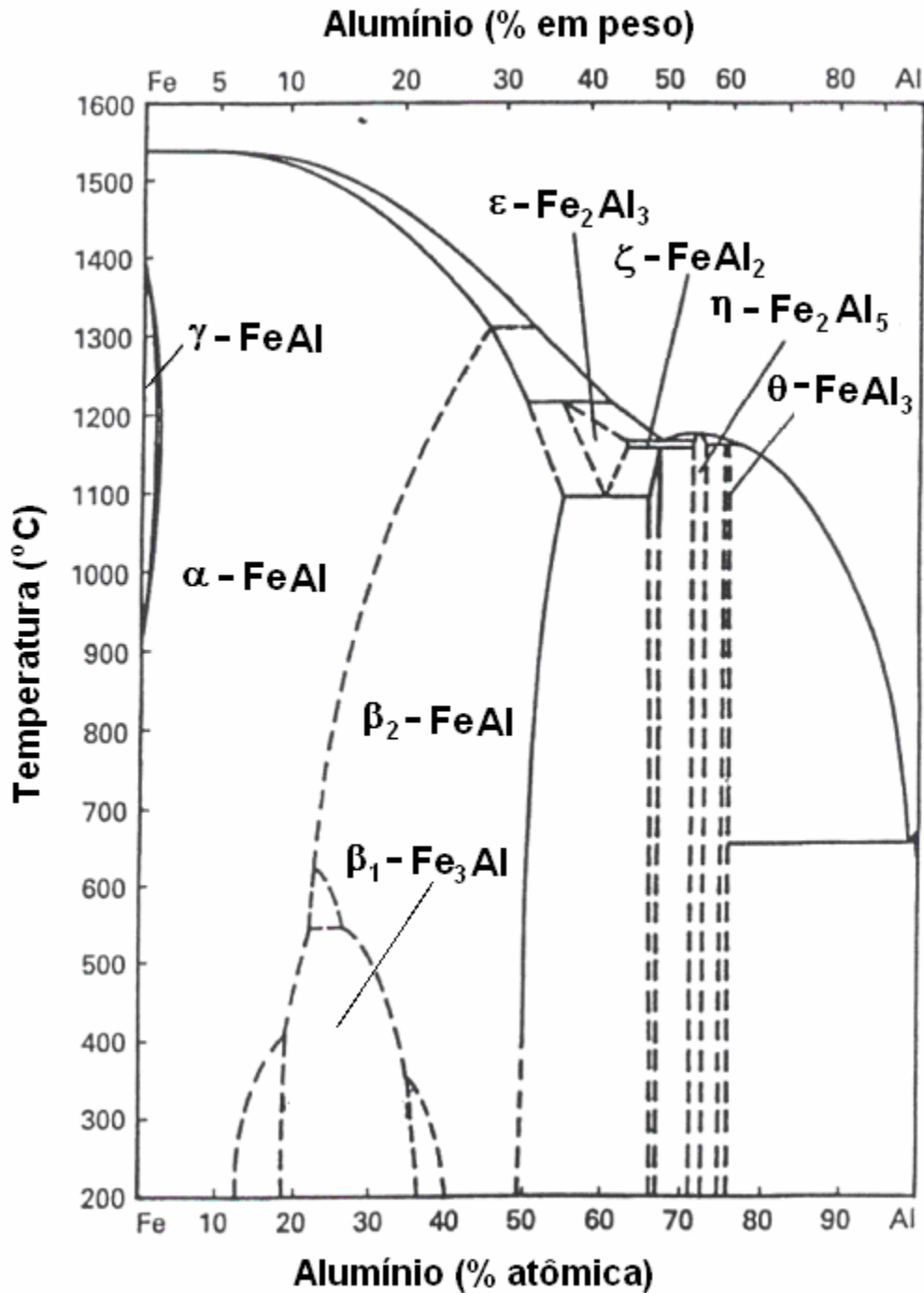


Figura 27 – Diagrama de Equilíbrio Fe-Al<sup>[39]</sup>.



As possíveis fases formadas em temperaturas na faixa de 300°C e 400°C, estão na **tabela 2**.

**Tabela 2** – Sistema Fe-Al<sup>[38]</sup>

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina
$\alpha$ -FeAl	. . . .	ccc
$\beta_2$	Fe-Al	ccc
$\beta_1$	Fe <sub>3</sub> -Al	ccc
$\xi$	Fe-Al <sub>2</sub>	Monoclínica
$\eta$	Fe <sub>2</sub> -Al <sub>5</sub>	Ortorrômica
$\theta$	Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> ou Fe-Al <sub>3</sub>	Monoclínica

A maior solubilidade do alumínio no ferro ocorre na fase  $\alpha$ -Fe, chegando a 37% em peso de alumínio<sup>[27]</sup>. Na **figura 27**, no intervalo de 0 a 34% em peso de alumínio, na faixa de temperatura de 300 °C – 400 °C, existe uma série de fases de soluções sólidas baseadas no retículo cristalino cúbico de corpo centrado ( $\alpha$ -FeAl,  $\beta_1$ -Fe<sub>3</sub>Al,  $\beta_2$ -Fe-Al) que estão relacionados na **tabela 2**. No intervalo de 34% a 64% em peso de alumínio, três diferentes compostos de Fe-Al são encontrados  $\xi$  -FeAl<sub>2</sub>,  $\eta$  -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> e  $\theta$  -FeAl<sub>3</sub>.

Todas estas fases podem estar presentes na camada intermetálica, após a deposição do filme de alumínio sobre o substrato de aço baixo carbono.

### 3.6.4.2 Sistema Fe-N

Na figura 28 está representado o diagrama de equilíbrio Fe-N.

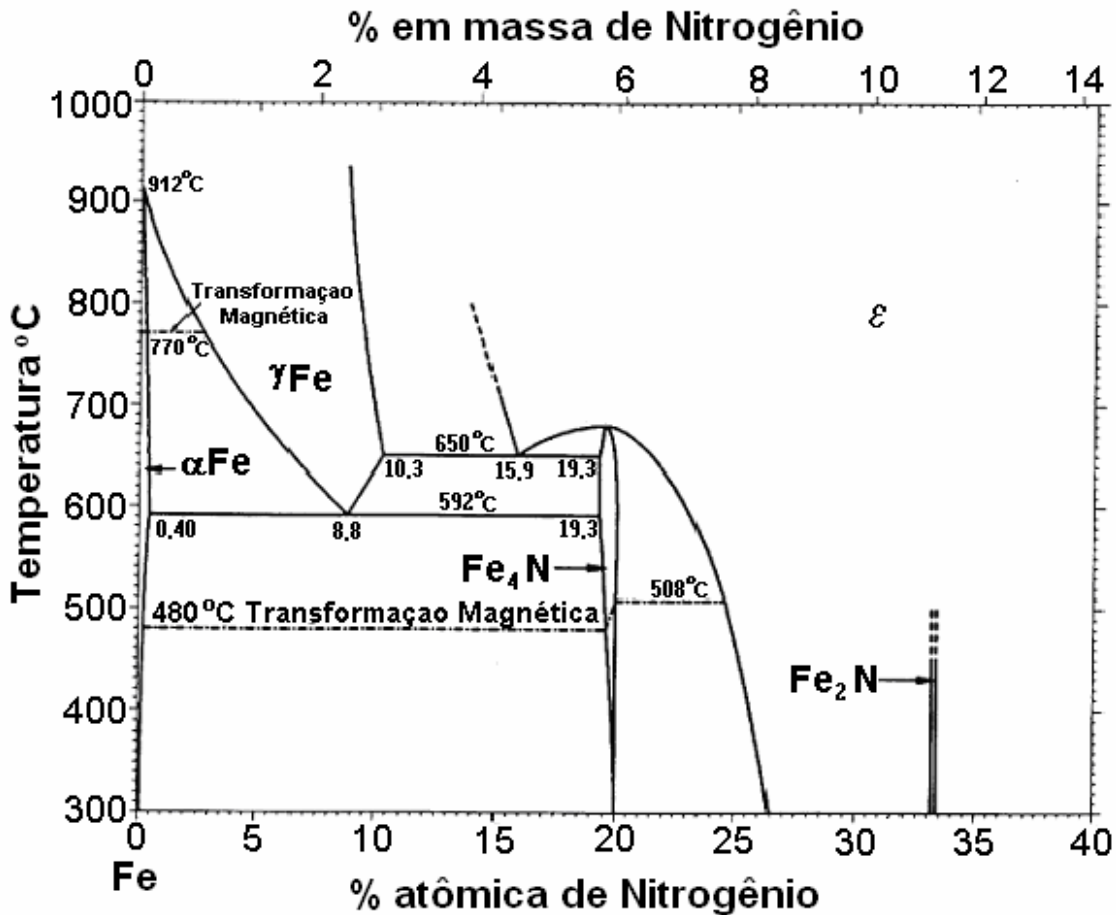


Figura 28 – Diagrama de equilíbrio Fe-N<sup>[40]</sup>.

As soluções sólidas de N, assim como de carbono, no ferro, são, a ferrita  $\alpha$ (ccc), a austenita  $\gamma$ (cfc) e a fase  $\epsilon$ (hcp). Em materiais à base de ferro, o nitrogênio existe como átomos simples em solução sólida, nos sítios da rede ou nos interstícios até que o limite de solubilidade seja atingido<sup>[14]</sup>. Quando este limite é atingido todo o nitrogênio excedente é responsável pela formação de compostos

intermetálicos denominados “nitretos”. Os nitretos formados no sistema Fe-N estão representados na **tabela 3**.

**Tabela 3** – Sistema Fe-N<sup>[41]</sup>

Fase	Composição	% em massa de N	% atômica de N	Sistema Cristalino
Ferrita ( $\alpha$ )	Fe	0,1	0,4	ccc
Austenita ( $\gamma$ )	Fe	2,8	11	cfc
Martensita ( $\alpha'$ )	Fe	2,6	10	tcc
$\alpha''$	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	3	11,1	tcc
$\gamma''$	$\text{Fe}_4\text{N}$	5,9	20	cúbica
$\varepsilon$	$\text{Fe}_{2+x}\text{N}_{1-x}$	4,5-11,0	18-32	hexagonal
$\zeta$	$\text{Fe}_2\text{N}$	11,14	33,3	ortorrômbica

Os nitretos são compostos metaestáveis, onde os átomos de ferro arranjam-se novamente de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos, com nitrogênio ocupando somente os interstícios octaédricos<sup>[14]</sup>. Segundo a referência [29] existem materiais que auxiliam na formação de nitretos, que são: titânio, alumínio (poderoso formador de nitretos), nióbio, vanádio, cromo e molibdênio.

No caso de ligas de Fe com a presença de nitrogênio, o alumínio forma nitretos de alumínio, os quais desempenham um importante papel nas propriedades mecânicas do material<sup>[42-44]</sup>.

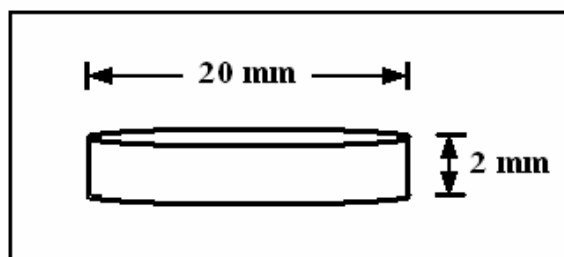
## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste tópico será apresentado todo o procedimento de preparação das amostras, desde a preparação da matriz até a deposição do filme.

#### 4.1.1 PREPARAÇÃO DA MATRIZ DE Fe

As amostras foram retiradas de um bloco de ferro com uma pureza de 99,83%, fornecido pelo IPT-SP (Instituto de Pesquisas Tecnológicas-SP). As amostras foram torneadas em forma de pastilhas com dimensões de espessura e diâmetro de 2 mm por 20 mm respectivamente, ilustradas na **figura 29**. Sua composição química está apresentada na **tabela 4**.



**Figura 29** - Dimensões da amostra em pastilha.

**Tabela 4** - Composição (% em massa) dos elementos presentes no Fe.

C	Si	Mn	P	S
0.02	0.03	0.01	0.1	0.013

### a) Polimento

As amostras foram lixadas usando-se lixas com granulação de 150, 240, 320, 400, 600, 1200, 2000, passando posteriormente para o polimento com pano e alumina 0.3  $\mu\text{m}$ .

### b) Limpeza

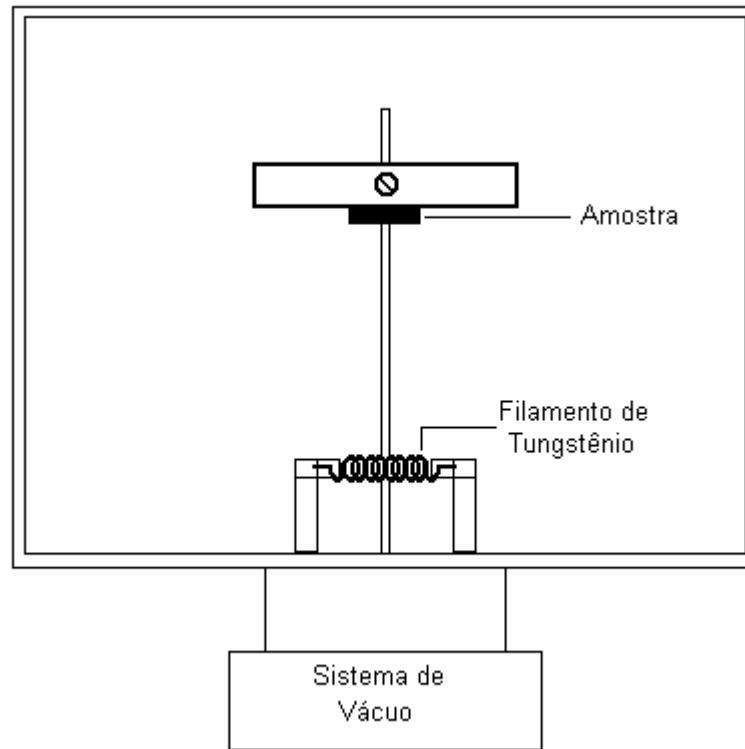
Uma vez terminado o processo de polimento as amostras foram limpas ultrasonicamente em solução de álcool etílico absoluto, com o comprometer a aderência do filme. objetivo de se retirar resíduos que poderiam comprometer a aderência do filme

## 4.1.2 DEPOSIÇÃO DO FILME DE AI

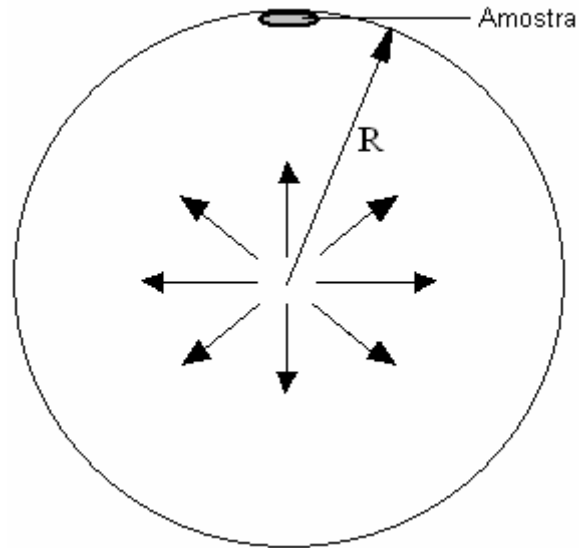
O filme de alumínio foi obtido através da técnica “*deposição física de vapor*”. Neste processo, em um ambiente mantido a baixa pressão, as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme.

O aparato experimental para a confecção do filme esquematizado na **figura 30**, consiste de uma câmara, um filamento de tungstênio que é o “cadinho” (onde a massa a ser evaporada é colocada), uma fonte de potência e um sistema de alto vácuo. Neste sistema as quantidades de massa e volume evaporados são

homogêneos em todas as direções, o que nos permite estimar a espessura do filme depositado<sup>[45]</sup>, conforme ilustrado na **figura 31**.



**Figura 30** – Representação esquemática do sistema de evaporação através da deposição física de vapor (PVD).



**Figura 31** – Esquema da evaporação<sup>[45]</sup>.

A densidade do material a ser evaporado,  $\rho$ , é dada por:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{A_{ce} E} \quad (10)$$

onde,  $m$  é a massa a ser evaporada,  $v$  é o volume depositado sobre toda a área da amostra,  $A_{ce}$  é a área da esfera de evaporação e  $E$  é a espessura do filme depositado.

A expressão acima pode ser escrita da seguinte maneira:

$$m = 4\pi R^2 \rho E \quad (11)$$

onde  $R$  é o raio da esfera que para nosso caso foi de aproximadamente 12cm.

Uma evaporação realizada em um sistema com controle de espessura (cristal piezoelétrico) para calibração, mostrou que a massa obtida com a equação descrita acima é válida.

Na **tabela 5** estão as especificações dos filmes que foram depositados.

**Tabela 5** – Especificações dos filmes depositados

Código	Espessura do Filme	Massa Depositada
A	1000 Å	0,0490 g
B	3000 Å	0,1470 g
C	4000 Å	0,1960 g
D	5000 Å	0,2447 g

Todos os filmes foram obtidos no laboratório de Semicondutores da Universidade Federal de São Carlos.

### 4.1.3 PRÉ-TRATAMENTO E NITRETAÇÃO

As amostras passaram por um pré-tratamento térmico na própria câmara de nitretação em atmosfera de 20%N<sub>2</sub> - 80%H<sub>2</sub>, com o objetivo de promover a difusão e melhor aderência do filme de alumínio, seguindo a rampa de temperatura da **figura 32**. Após esse pré-tratamento as amostras foram nitretadas sob mesma atmosfera, nas temperaturas de 300 °C e 400 °C durante 4 horas.



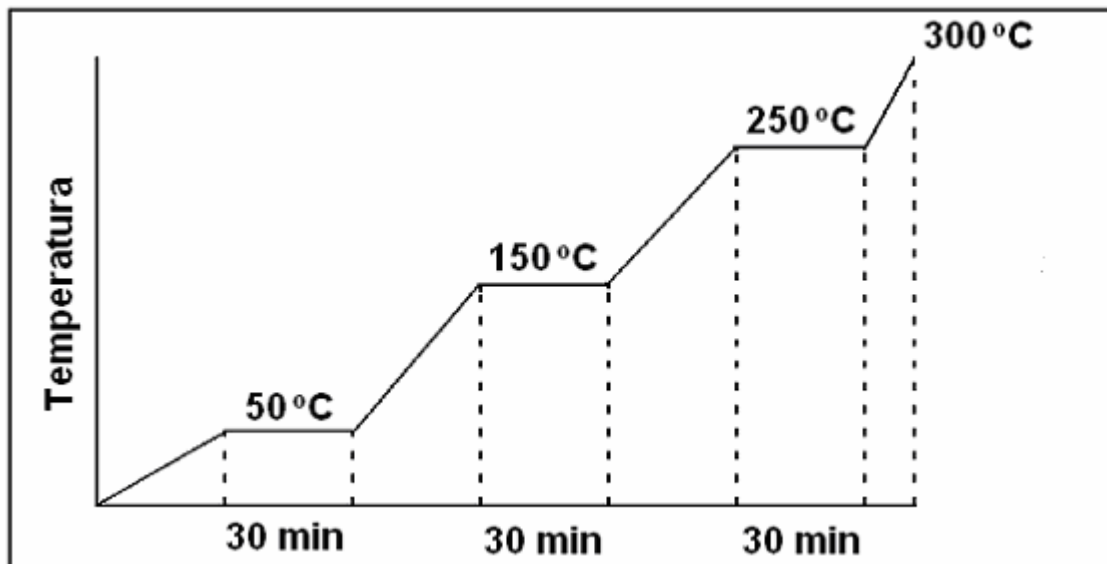


Figura 32 – Rampa de temperatura usada no pré-tratamento.

Na **tabela 6** estão designadas as especificações das amostras produzidas neste trabalho. Foram produzidos dois conjuntos de de cada amostras, um para realizar as medidas de espectroscopia Mössbauer e outro para as medidas de difração de raios-x, MEV e microdureza Vickers.

**Tabela 6** – Código das amostras bem como suas especificações.

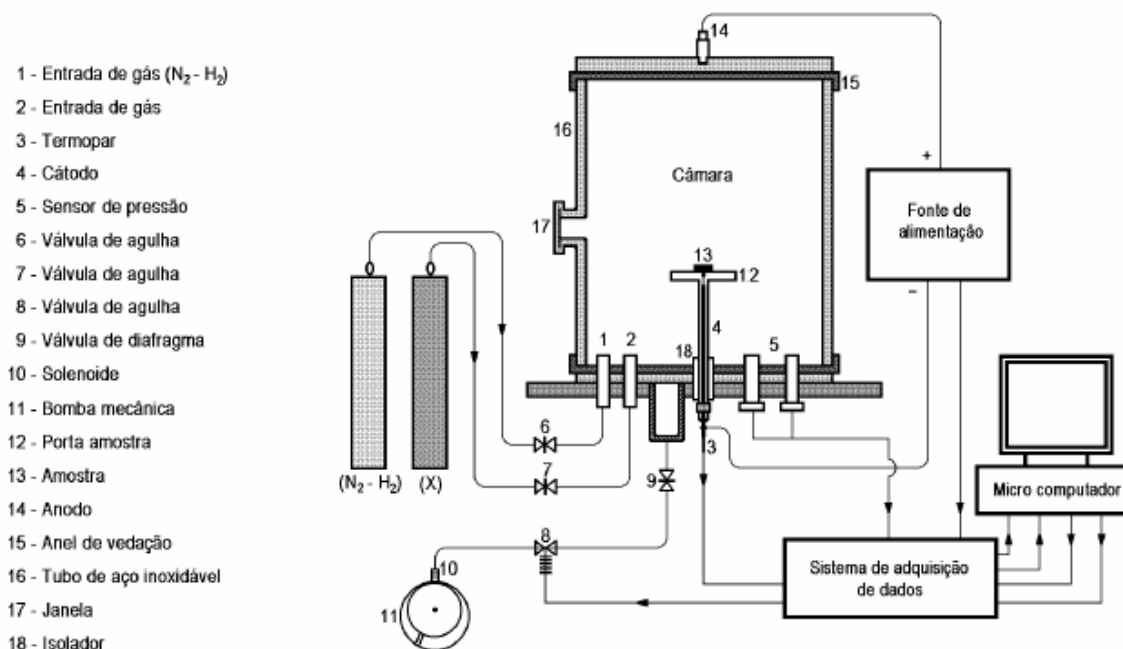
Amostra	Espessura do Filme de Al (Å)	Pré-tratamento Câmara	Nitretação 20%N <sub>2</sub> 80%H <sub>2</sub>
A	1000		
B	3000		
C	4000		
D	5000		
A1	1000	Rampa de Temperatura	400°C/4h
B1	3000	Rampa de Temperatura	400°C/4h
C1	4000	Rampa de Temperatura	400°C/4h
D1	5000	Rampa de Temperatura	400°C/4h
A2	1000	Rampa de Temperatura	300°C/4h
B2	3000	Rampa de Temperatura	300°C/4h
C2	4000	Rampa de Temperatura	300°C/4h
D2	5000	Rampa de Temperatura	300°C/4h

## 4.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

### 4.2.1 O EQUIPAMENTO

O equipamento de nitretação a plasma é composto basicamente por uma câmara de reação, uma fonte de tensão e um sistema de vácuo, além de um

sistema de fluxo controlador de gás. Na **figura 33** temos a representação esquemática do equipamento.



**Figura 33** - Representação esquemática do equipamento de nitretação á plasma utilizado<sup>[20]</sup>.

A câmara de reação é apoiada sobre a parte superior de um “rack”, em cujo interior se aloja a bomba de vácuo. A câmara é constituída de um tubo de aço inoxidável, com dimensões de 60 cm de altura por 40 cm de diâmetro, possuindo duas flanges que são usadas para fechar (superior) e apoiar (inferior) a câmara. Na flange superior, móvel, está conectado um terminal positivo da fonte de potência, juntamente com a lateral, constituindo o ânodo.

Na flange inferior estão dispostos cinco orifícios, quatro dos quais são utilizados para conexões de instrumentação de aquisição de dados como sensores de pressão, temperatura (termopar *chromel-alumel*), válvulas de vácuo,

entrada de gás e quebra de vácuo. O porta amostras (cátodo) é formado por um disco de metal com 10,0 cm de diâmetro e 0,6 cm de espessura disposto sobre uma haste blindada eletricamente. A fonte de tensão possui as seguintes características: alimentação 220V/60Hz, tensão máxima de saída 800V DC ajustável, potência máxima de 2KVA, podendo gerar tensão pulsada quadrada.

O sistema de vácuo é constituído de uma bomba mecânica rotativa, modelo E2M8 da Edwards, acoplada a duas válvulas, uma de isolamento, tipo solenóide (PV25EK-Edwards) na linha de entrada e outra tipo diafragma situada na entrada da câmara. A válvula de isolamento é eletricamente ligada em paralelo com o motor. Os mostradores de temperatura, tensão, corrente, ciclo, frequência, pressão situam-se no painel do equipamento, bem como os potenciômetros de ajuste de tensão, corrente, ciclo e frequência, o que facilita o monitoramento.

## **4.2.2 OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**

Para a operação do sistema são cumpridos alguns procedimentos básicos descritos a seguir. Inicialmente é feita uma pré-limpeza do interior da câmara com algodão e álcool. Em seguida faz-se vácuo no interior da câmara até a pressão de aproximadamente

$10^{-2}$  mbar. O vácuo é então quebrado com a entrada do gás de trabalho para a chamada purgagem (limpeza), processo este que é repetido três vezes. Após a etapa de limpeza adiciona-se o gás de trabalho até atingir a pressão de 0,1 mbar, quando a fonte de tensão então é ligada. A tensão é aumentada continuamente até a abertura do plasma. Neste momento o bombardeamento atômico é iniciado,

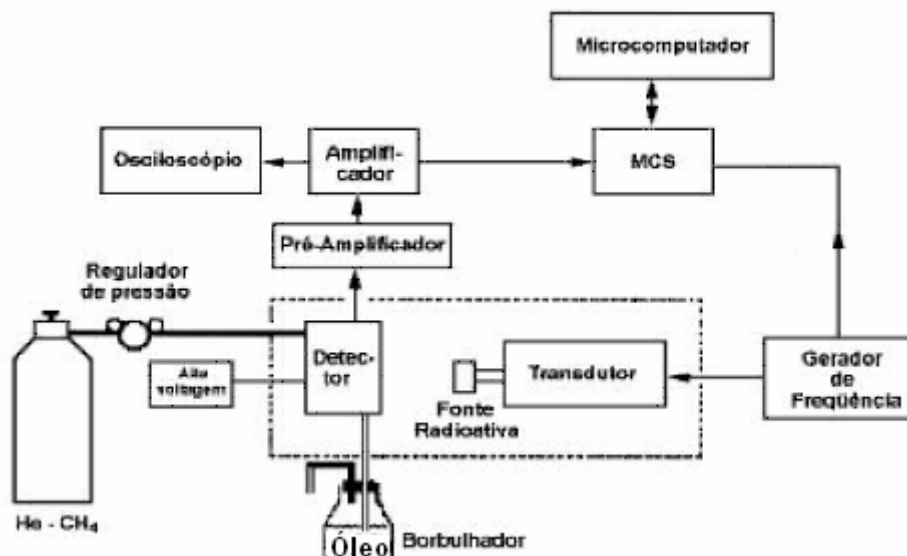
provocando o aquecimento e a pulverização de impurezas que estavam sobre a superfície da amostra, podendo surgir algumas faíscas.

Com a estabilidade do plasma a temperatura no porta amostras é gradativamente aumentada, e então controla-se os valores da corrente, tensão e pressão, até a amostra atingir a temperatura de trabalho. Começamos então, a contagem do tempo. No final do tratamento o equipamento é desligado, sendo as amostras resfriadas na própria câmara. Todas as nitretações foram realizadas no laboratório de Interações Hiperfinas da Universidade Federal de São Carlos.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.3.1 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Todas as medidas de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando-se a geometria de retroespalhamento, fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh. O aparato utilizado está representado na **figura 34**. O sistema de espectroscopia Mössbauer é composto por um detector proporcional, que fornece pulsos proporcionais à energia dissipada em seu interior. Foram utilizados um pré-amplificador (Ortec modelo 142PC) e um amplificador de corrente (Canberra modelo 816) para amplificar o nível do sinal captado. Depois de ser amplificado, o sinal passa por um discriminador ou um analisador de pulso (Hamner modelo NC-11) e por um analisador multicanal (placa MCS EG&G ligada a um computador) onde o sinal é armazenado.



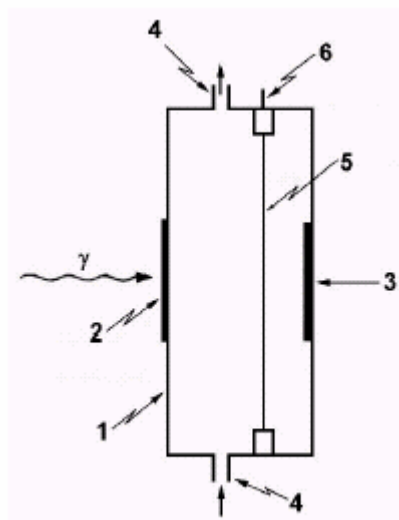
**Figura 34** - Representação por diagrama de blocos do aparato experimental utilizado<sup>[20]</sup>.

Como vimos anteriormente na seção 3.2.2, para que ocorra a absorção ressonante as diferenças de energia devem ser compensadas pelo efeito Doppler. Utiliza-se então um gerador de função (Wissel modelo DFG-1200), que alimenta um transdutor eletromecânico (Wissel modelo MR-260A), com onda triangular, que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal. Desta maneira o número de pulsos é armazenado em função da velocidade da fonte.

Como resultado deste processo temos os espectros Mössbauer, que são analisados através de “softwares”, os quais ajustam os espectros com funções Lorentzianas, que melhor descrevem o espectro de energia. Finalmente com a análise dos resultados podemos tirar informações como: as fases formadas que não são obtidas por Difração de Raios-X, e também as suas porcentagens, esta com melhor precisão que o DR-X.

### 4.3.1.1 Detector de Fluxo de Gás

O detector utilizado é do tipo contador proporcional com fluxo contínuo de mistura gasosa de 95%He + 5%CH<sub>4</sub> (CEMS), ilustrado na **figura 35**<sup>[14,18,20]</sup>.



**Figura 35** – Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás. (1) corpo de alumínio; (2) janela de “mylar”; (3) amostra; (4) entrada e saída de gás; (5) anodo de W com 50μm de diâmetro; (6) alta tensão de aproximadamente 1300V<sup>[14,18,20]</sup>.

Este tipo de detector é bastante simples e permite a detecção tanto de elétrons de conversão interna e Auger quanto de raios-x gerados no processo de conversão interna dependendo só do gás utilizado. Para elétrons de conversão o processo de detecção é iniciado no momento em que os elétrons liberados pela superfície da amostra são acelerados em direção ao ânodo, que é um fio de tungstênio polarizado com alta tensão. Ao atingirem a região próxima ao fio, estes elétrons sob a ação do alto campo elétrico ganham energia suficiente para ionizar os átomos de He por colisão, dando origem a uma cascata de ionizações<sup>[20]</sup>. Além

deste, ocorrem outros processos, como a emissão secundária e a excitação do He para seu primeiro estado excitado que ao decair emite fótons que, via efeito fotoelétrico, produzem outros elétrons, que contribuem para o ruído de fundo.

No entanto estes processos podem ser sensivelmente reduzidos pela ação de gases poliatômicos, o que é de grande interesse para as medidas, como por exemplo, CH<sub>4</sub>, que ao absorver os fótons emitidos pelo He, impedem que elétrons sejam arrancados das paredes do detector<sup>[20,46,47]</sup>.

### **4.3.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar (LIEC). O equipamento utilizado consiste de um difratômetro D5000 da Siemens, equipado com um monocromador de grafite e alvo de CuK $\alpha$  com comprimento de onda de 1.54056 Å. As medidas foram tomadas nas condições  $2\theta/\theta$  contínuo com passo de 1 grau/minuto para que a espessura analisada pela DRX fosse aproximadamente a mesma analisada pela espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS).

Os difratogramas obtidos foram analisados com a ajuda de um programa de computador específico para análise de difração de raios-x. O programa possui um banco de dados onde estão catalogados padrões de difração de vários materiais. Os dados obtidos foram analisados por meio de comparação com os difratogramas do banco de dados. Como cada material tem um padrão de difração



característico, usando a composição química do sólido como parâmetro, o programa lista todas as possíveis estruturas correspondentes ao material estudado<sup>[14]</sup>.

Os resultados obtidos pela técnica de DRX foram comparados com os da técnica de espectroscopia Mössbauer, para uma melhor caracterização da superfície da amostra.

### **4.3.3 MEDIDAS DE MEV**

As medidas de MEV nos permitem conhecer a morfologia da superfície nitretada bem como a microestrutura de corte transversal. A partir das imagens obtidas podemos comparar qual sistemática de tratamento apresentou melhor desempenho. Para isto utilizamos o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5800LV da JEOL. Para realizar as medidas de MEV ao longo da camada de difusão, as amostras foram cortadas transversalmente, embutidas em resina, polidas e atacadas quimicamente.

### **4.3.4 MEDIDAS DE MICRODUREZA**

Todas as medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro LEICA, equipado com um indentador Vickers e cargas de 10 mN até 10N. A carga utilizada nos ensaios de todas as amostras foi de 500 mN com tempo de aplicação de 15s.

# 5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos pelas técnicas: espectroscopia Mössbauer, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers para as amostras de aço baixo carbono recobertas com filme de alumínio, sem tratamento e submetidas à pré-tratamento e nitretação por plasma nas temperaturas de 300°C e 400°C. Para uma melhor apresentação dos resultados, optou-se por dividir este capítulo em três partes: na primeira *seção 5.1*, apresentaremos os resultados das medidas das amostras sem tratamento, na segunda (*seção 5.2*), das amostras nitretadas a 300°C por 4 horas, e na terceira (*seção 5.3*), serão apresentados os resultados das amostras nitretadas a 400°C por 4 horas.

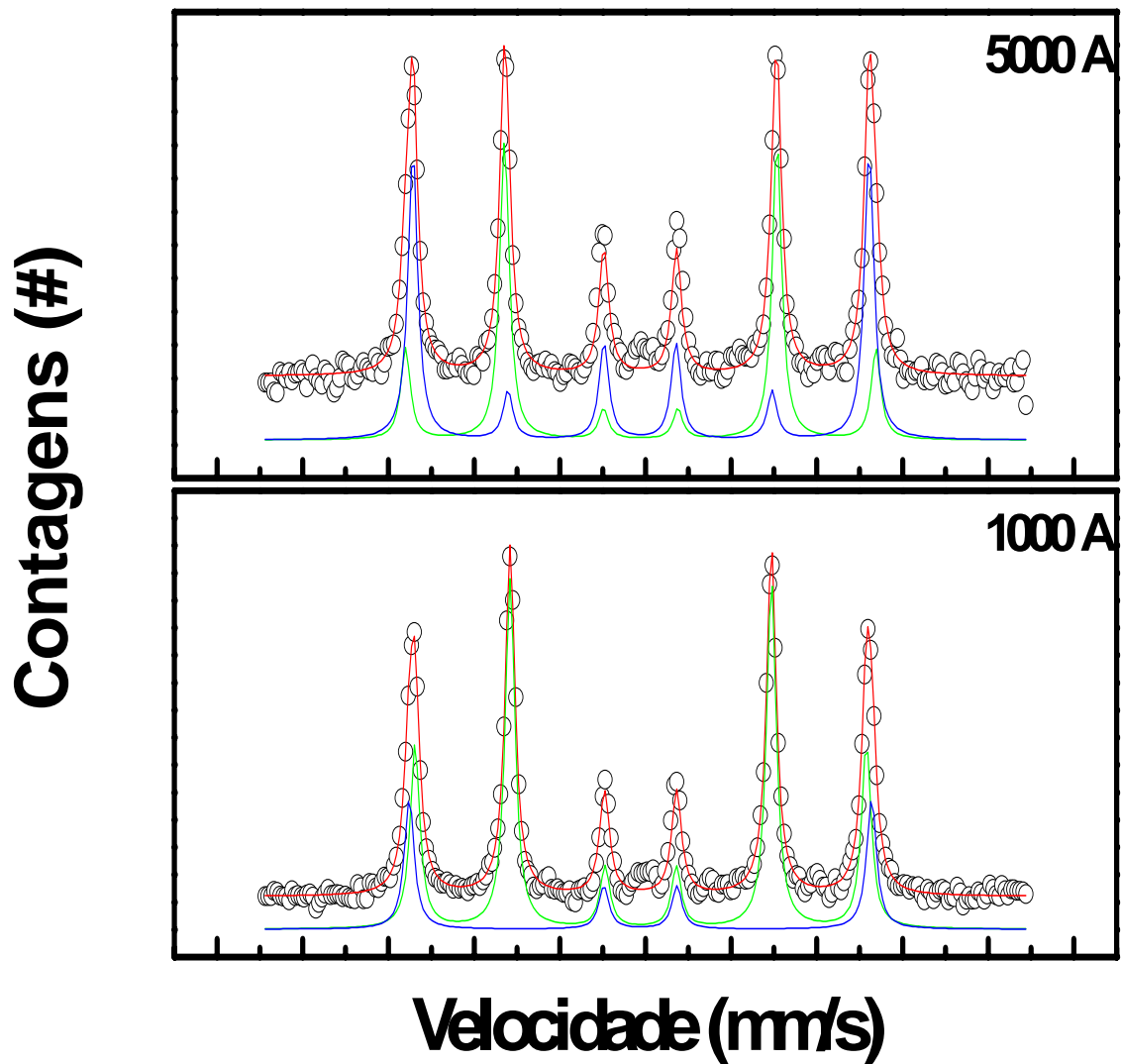
## 5.1 AMOSTRAS SEM TRATAMENTO

### 5.1.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A seguir são apresentados os resultados de espectroscopia Mössbauer utilizando medidas CEMS. Estes resultados nos fornecem informações sobre a estrutura e composição da camada superficial das amostras, até uma profundidade de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  ou 20000Å<sup>[19]</sup>. Foram feitas as medidas apenas para as amostras com filme de alumínio de espessura de 1000 Å e 5000 Å.

A **figura 36** apresenta os espectros ajustados para essas amostras. Os pontos representam os dados experimentais enquanto que a linha contínua em vermelho representa a curva ajustada. O ajuste dos dois espectros foi obtido com a soma de dois sub-espectros (linhas coloridas), ambos sextetos. A presença destes sextetos, característica de uma interação hiperfina magnética, indica a presença de um campo magnético no interior da amostra, ou seja, a matriz está ordenada magneticamente, correspondendo à fase  $\alpha\text{-Fe}^{[20]}$ . Outro fato que observamos é que os picos dos sextetos não seguem a razão de 1:2:3 característica desta interação, este fato pode caracterizar a presença de textura na amostra.

A **tabela 7** apresenta os parâmetros hiperfinos correspondentes aos ajustes da **figura 36**, onde  $H$  corresponde ao campo hiperfino magnético,  $EQ$  indica o valor da interação quadrupolar elétrica,  $\delta$  representa o valor do desvio isomérico nuclear, causado pela interação monopolar elétrica,  $\Gamma$  é a largura à meia altura do pico e  $A_R$  é a área relativa para cada uma das fases.



**Figura 36** – Espectro Mössbauer (CEMS) das amostras de aço baixo carbono com filme de Al de 1000 Å (amostra A) e com filme de 5000 Å (amostra D) sem nenhum tratamento.

**Tabela 7** – Parâmetros hiperfinos utilizados no ajuste dos espectros das amostras de aço baixo carbono com filme de alumínio de 1000 Å e 5000 Å sem tratamento.

<b>Amostra A (Filme de 1000 Å de Al)</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b><math>A_R</math>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	$327 \pm 3$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$77 \pm 2$
$\alpha$ -Fe	$335 \pm 3$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$	$23 \pm 1$
<b>Amostra D (Filme de 5000 Å de Al)</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b><math>A_R</math>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	$341 \pm 3$	$-0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$49 \pm 1$
$\alpha$ -Fe	$331 \pm 3$	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$51 \pm 2$

Na **tabela 7** vemos que a fase  $\alpha$ -Fe está presente em ambas as amostras com uma pequena variação em seus parâmetros hiperfinos, o que caracteriza variações na rede cristalina.

### 5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na **Figura 37** são apresentados os difratogramas para essas amostras. A **tabela 8** apresenta as posições dos ângulos difratados,  $2\theta$ , referentes ao Fe e ao Al.

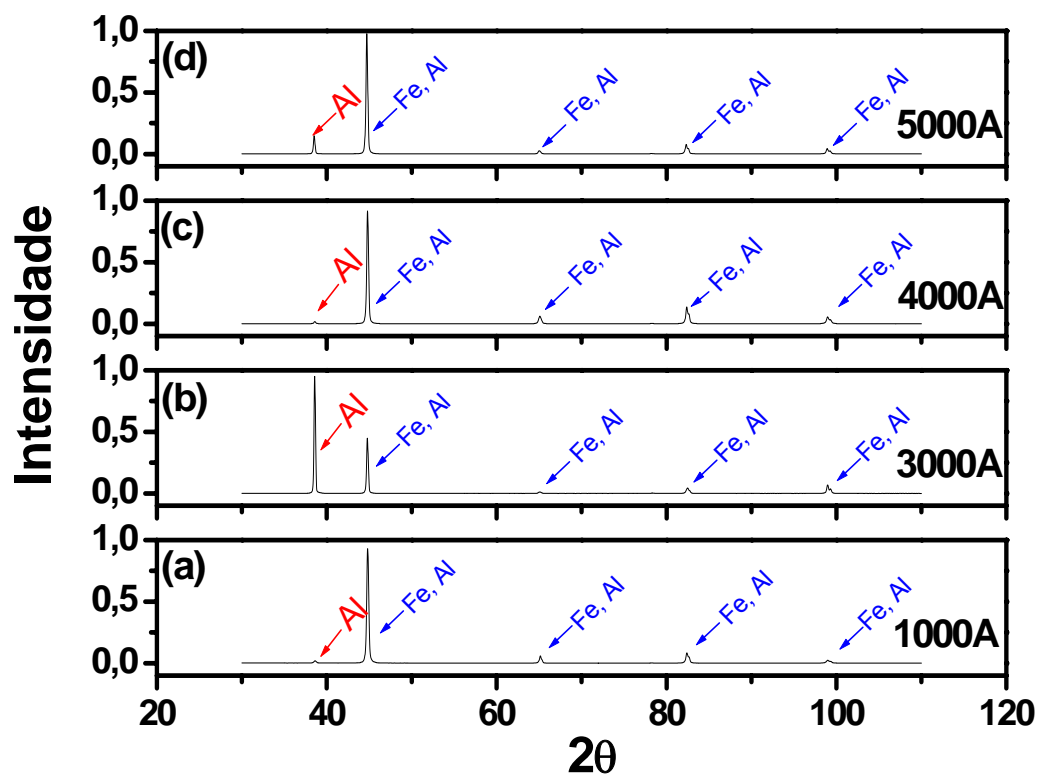


Figura 37 – Difratoograma das amostras de aço baixo carbono com filme de alumínio, sem tratamento.

**Tabela 8** – Padrões de difração do Fe e do Al.

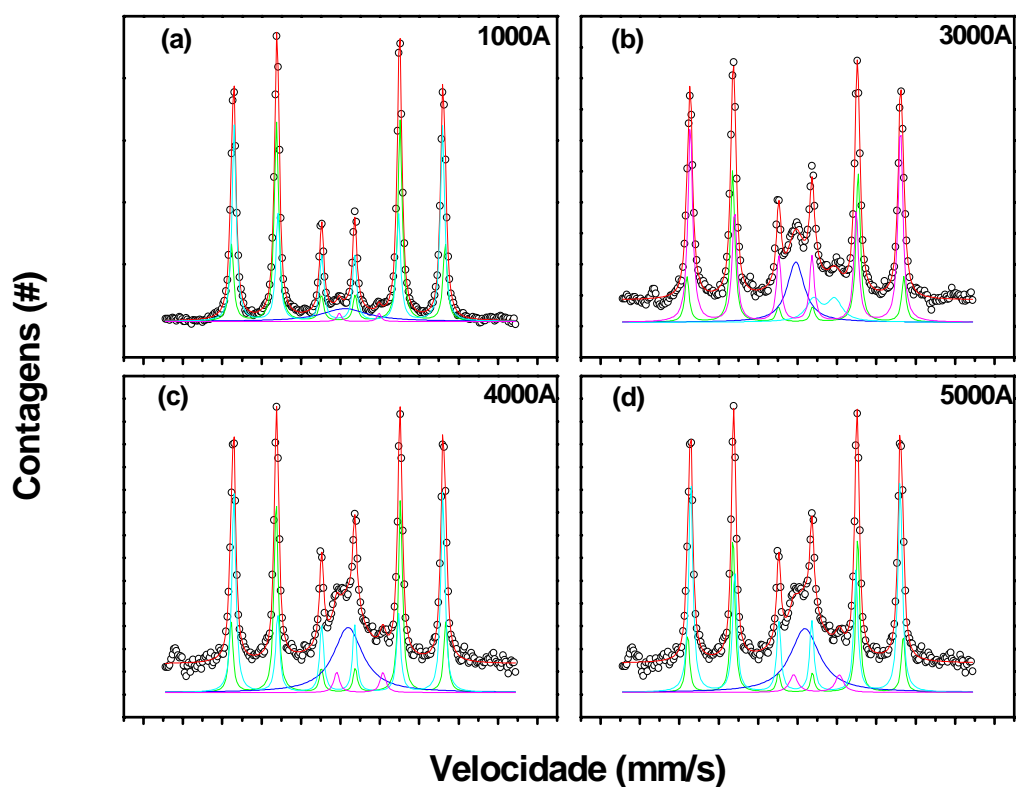
$\alpha$ -Fe PDF (060696)			Al PDF (030932)		
$2\theta$	I	h k l	$2\theta$	I	h k l
			<b>38,472</b>	<b>100</b>	<b>1 1 1</b>
<b>44,671</b>	<b>100</b>	<b>1 1 0</b>	<b>44,738</b>	<b>47</b>	<b>2 0 0</b>
<b>65,018</b>	<b>20</b>	<b>2 0 0</b>	<b>65,135</b>	<b>22</b>	<b>2 2 0</b>
			<b>78,227</b>	<b>24</b>	<b>3 1 1</b>
<b>82,329</b>	<b>30</b>	<b>2 1 1</b>	<b>82,435</b>	<b>7</b>	<b>2 2 2</b>
<b>98,940</b>	<b>10</b>	<b>2 2 0</b>	<b>99,078</b>	<b>2</b>	<b>4 0 0</b>
			<b>112,04</b>	<b>8</b>	
<b>116,37</b>	<b>12</b>		<b>116,56</b>	<b>8</b>	
<b>137,12</b>	<b>6</b>		<b>177,45</b>	<b>8</b>	

Da observação da **figura 37** podemos perceber que o difratograma referente à amostra de 3000 Å difere das demais, pois apresenta a linha do alumínio mais acentuada. Como se pode ver na **tabela 8**, as posições das linhas de difração do Al e do Fe são muito próximas. Assim, a análise desses difratogramas, possibilitou somente afirmar que existe a presença das fases Fe e Al.

## 5.2 AMOSTRAS TRATADAS A 300°C

### 5.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na **figura 38** são apresentados os espectros Mössbauer dessas amostras. O melhor ajuste dos espectros Mössbauer, foi obtido com a sobreposição de quatro sub-espectros. São eles: dois sextetos, um singleto e um dubleto. Os parâmetros hiperfinos bem como suas áreas relativas estão apresentados na **tabela 9**.



**Figura 38** – Espectros Mössbauer (CEMS) das amostras de aço baixo carbono com filme de alumínio tratadas e nitretadas a 300°C/4h.



**Tabela 9** - Parâmetros hiperfinos utilizados no ajuste dos espectros dessas amostras.

<b>Amostra A2 (Filme de 1000 Å de Al tratada e nitretada 300°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	336 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,26 ± 0,01	42 ± 1
$\alpha$ -Fe	328 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,25 ± 0,01	48 ± 1
Fe <sup>2+</sup>	–	2,03 ± 0,02	1,06 ± 0,01	0,25 ± 0,01	1 ± 1
Singleto	–	–	0,33 ± 0,01	2,88 ± 0,01	9 ± 1
<b>Amostra B2 (Filme de 3000 Å de Al tratada e nitretada 300°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	341 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,26 ± 0,01	26 ± 1
$\alpha$ -Fe	331 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,28 ± 0,01	50 ± 1
Fe <sup>2+</sup>	–	1,07 ± 0,01	1,45 ± 0,01	0,90 ± 0,01	9 ± 1
Singleto	–	–	0,02 ± 0,01	1,06 ± 0,01	15 ± 1
<b>Amostra C2 (Filme de 4000 Å de Al tratada e nitretada 300°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	338 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,24 ± 0,01	32 ± 1
$\alpha$ -Fe	329 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,24 ± 0,01	38 ± 1
Fe <sup>2+</sup>	–	2,35 ± 0,02	1,09 ± 0,01	0,34 ± 0,01	3 ± 1
Singleto	–	–	0,49 ± 0,01	1,81 ± 0,02	27 ± 1
<b>Amostra D2 (Filme de 5000 Å de Al tratada e nitretada 300°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	340 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,22 ± 0,01	24 ± 1
$\alpha$ -Fe	330 ± 3	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,25 ± 0,01	46 ± 1
Fe <sup>2+</sup>	–	2,33 ± 0,02	1,07 ± 0,01	0,49 ± 0,01	4 ± 1
Singleto	–	–	0,48 ± 0,01	1,80 ± 0,02	26 ± 1

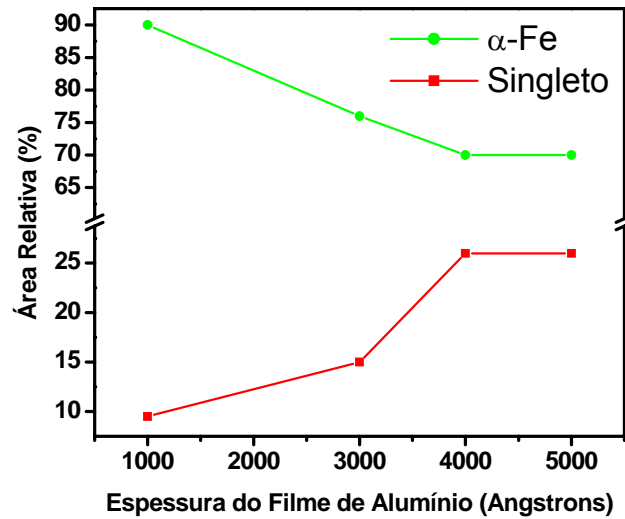
Os dois sextetos observados nessas amostras referem-se à fase  $\alpha$ -Fe da matriz. O singleto, observado apenas nessas amostras tratadas e nitretadas

possui valores altos para a largura de linha e valores diferentes para o desvio isomérico, como mostra a **tabela 9**.

Em um estudo de ligas diluídas de Ferro em Alumínio, no intervalo de concentração atômica de 0,005 até 1,2 % feito por Preston e Gerlach<sup>[48]</sup>, foi observada uma situação semelhante. Com base em seus resultados, não parece ser possível identificar este singlete como a fase  $Al_{13}Fe_4$  ou a formação de uma solução sólida.

O dubleto, também foi observado somente nas amostras tratadas e nitretadas. Seus parâmetros hiperfinos são referentes à presença do Fe no estado de valência 2+ ( $Fe^{2+}$ ), proveniente do óxido ferroso  $FeO$ <sup>[50]</sup>, que se origina da presença do oxigênio na câmara de nitretação durante o processo de nitretação, provavelmente presente no gás utilizado.

Na **figura 39** apresentamos as áreas relativas de cada fase (onde a área da fase  $\alpha$ -Fe é a soma das duas contribuições) em função da espessura do filme de alumínio, com exceção do  $Fe^{2+}$ .

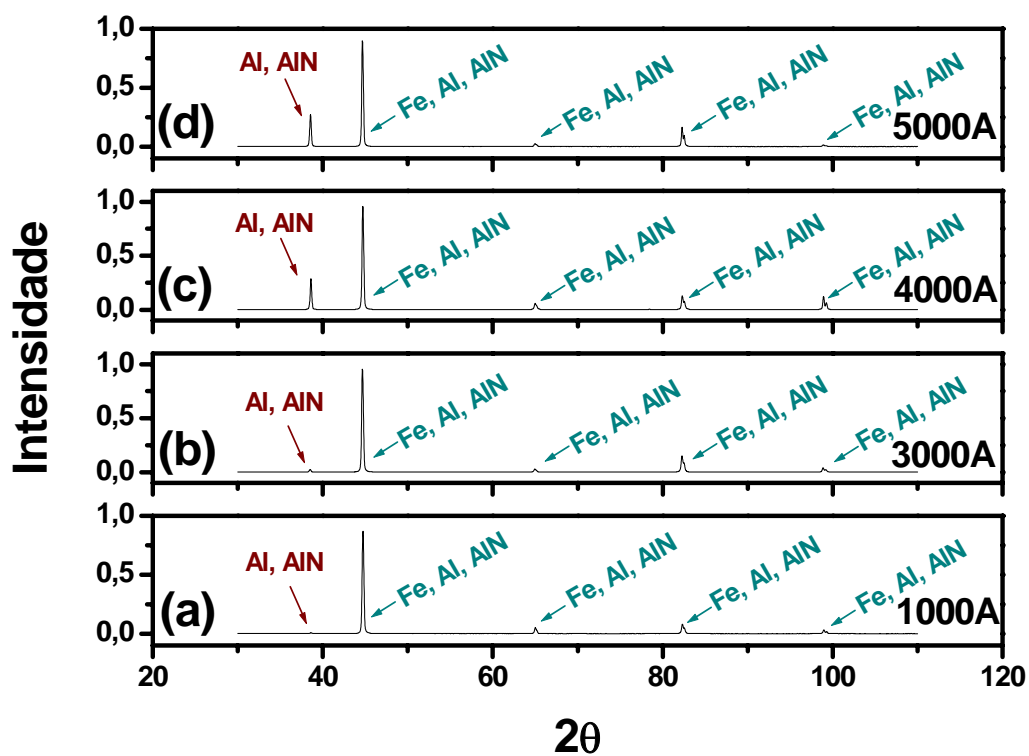


**Figura 39** – Representação do comportamento da área relativa de cada fase para as amostras tratadas e nitretadas a 300°C/4h.

Dessa figura vemos que com o aumento da espessura do filme de alumínio a porcentagem do singleto aumenta em relação à fase  $\alpha$ -Fe. Com base neste estudo, podemos afirmar que o pré-tratamento e a nitretação a 300°C por 4 horas auxiliaram na formação de um solução sólida de ferro em alumínio para amostras com maior espessura do filme. Outro fato importante é o de que não observamos a formação de nitretos de Fe, nem outro composto de Fe-Al-N em quantidades mensuráveis.

## 5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados de difração de raios-x para essas amostras estão representados na **figura 40**, onde estão indicadas as possibilidades de fases presentes conforme a **tabela 10**.



**Figura 40** – Difractogramas das amostras de aço baixo carbono tratadas e nitretadas a 300°C/4h.

**Tabela 10** – Linhas de difração do Al, AlN.

Al [PDF 030932]		AlN- [PDF 461200]	
2 $\theta$	I	2 $\theta$	I
38,472	100	38,563	30
44,738	47	44,809	100
65,135	22	65,244	55
78,227	24	78,417	10
82,435	7	82,620	11
99,078	2	99,332	6
112,04	8	112,34	4
116,56	8	116,92	17

Se compararmos os difratogramas da **figura 40** com os da **figura 37**, vemos que são consistentes. Por outro lado, observando as posições dos ângulos da **tabela 10**, vemos também que são muito próximos.

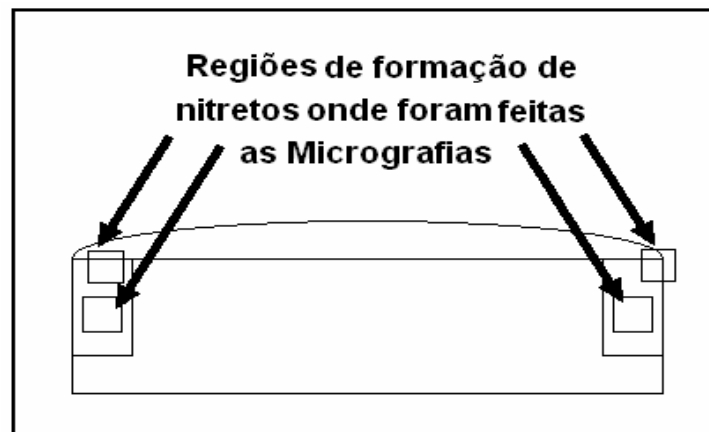
Dessa forma, a colocação das fases na **figura 40** não é conclusiva, ou seja, não podemos afirmar que de fato a fase AlN tenha se formado, acrescentando ainda que este nitreto não pode ser percebido pela técnica de espectroscopia Mössbauer.

Se agora voltarmos aos resultados de Mössbauer, onde o singlete apresentou uma porcentagem de até 27% e como a fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> não foi observada nos difratogramas, o mais provável é que o singlete se refira à solução sólida.

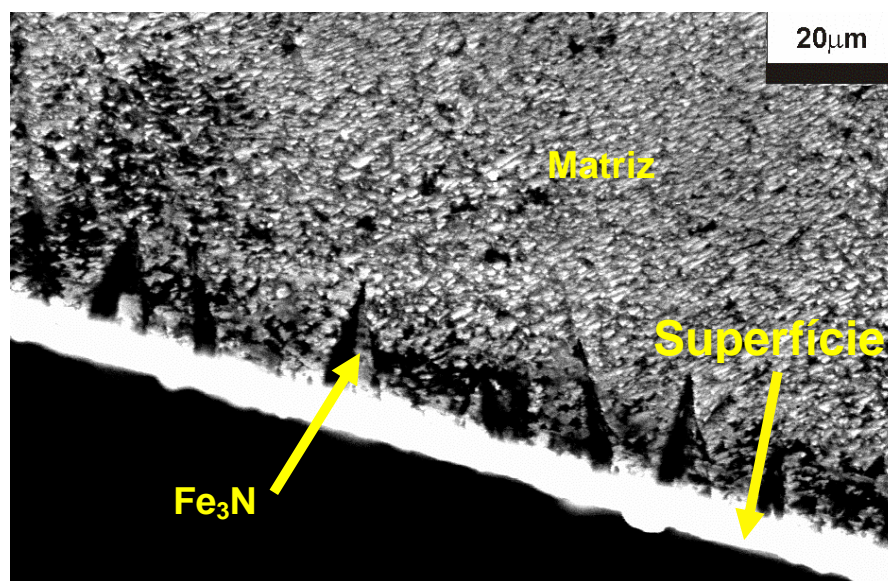
Convém ainda ressaltar que a difração de raios-x não acusa a formação de nitretos de Fe, confirmando o resultado da espectroscopia Mössbauer.

### 5.2.3 MEDIDAS DE MEV

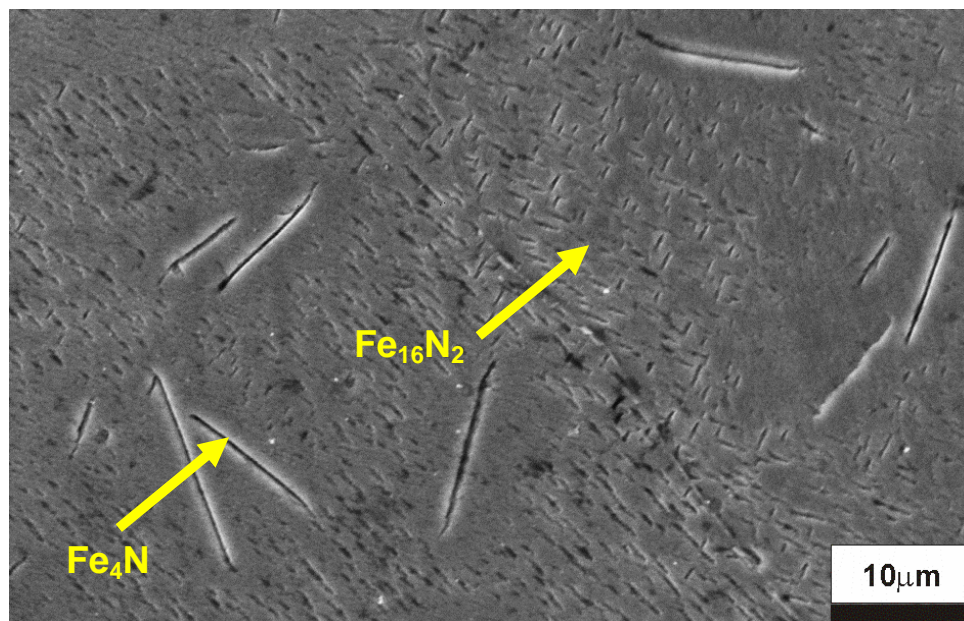
As imagens de MEV foram tomadas de regiões próximas às bordas, como mostra a **figura 41**. A seguir nas **figuras 42 e 43** estão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de perfil de algumas dessas amostras.



**Figura 41** – Representação esquemática das regiões onde foram feitas as imagens de MEV.



**Figura 42** – Micrografia (MEV) da amostra de aço baixo carbono com filme de 1000Å pré-tratada e nitretada a 300°C/4h em uma região próxima à borda.



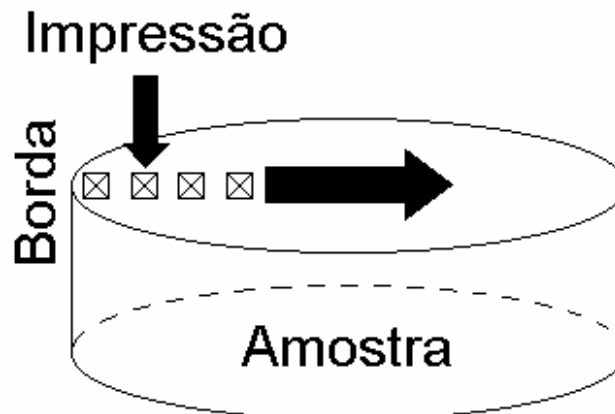
**Figura 43** – Micrografia (MEV) da amostra de aço baixo carbono com filme de alumínio de 3000Å de espessura pré-tratada e nitretada a 300°C/4h, aumento da região próxima à borda.

A **figura 42** indica a formação do nitreto  $\text{Fe}_3\text{N}$  na superfície próxima à região da borda. A **figura 43** indica a presença dos nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ <sup>[51]</sup>, que não foram detectados pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x. Isto pode ser explicado levando-se em conta que os nitretos se formam nas bordas das amostras, região extremamente pequena em relação ao volume total das amostras. Assim sua contribuição para os espectros Mössbauer e para os difratogramas deve ser desprezível.

## 5.2.4 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

As imagens de MEV revelaram que a região de formação de nitretos é próxima à borda da amostra, por este motivo as medidas de microdureza foram tomadas em função da distância da borda para o centro da amostra, como está representado na **figura 44**.

As medidas de microdureza dessas amostras foram comparadas com as medidas de microdureza das amostras sem tratamento, ambas apresentadas na **figura 45**.



**Figura 44** – Representação das medidas de microdureza.

Na **figura 45** estão apresentados os gráficos de microdureza Vickers em função da distância da borda da amostra. Estes resultados indicam um aumento relativo da dureza próximo à borda indicando a presença de nitretos de ferro nesta região, confirmando a discussão feita para as **figuras 42 e 43**.



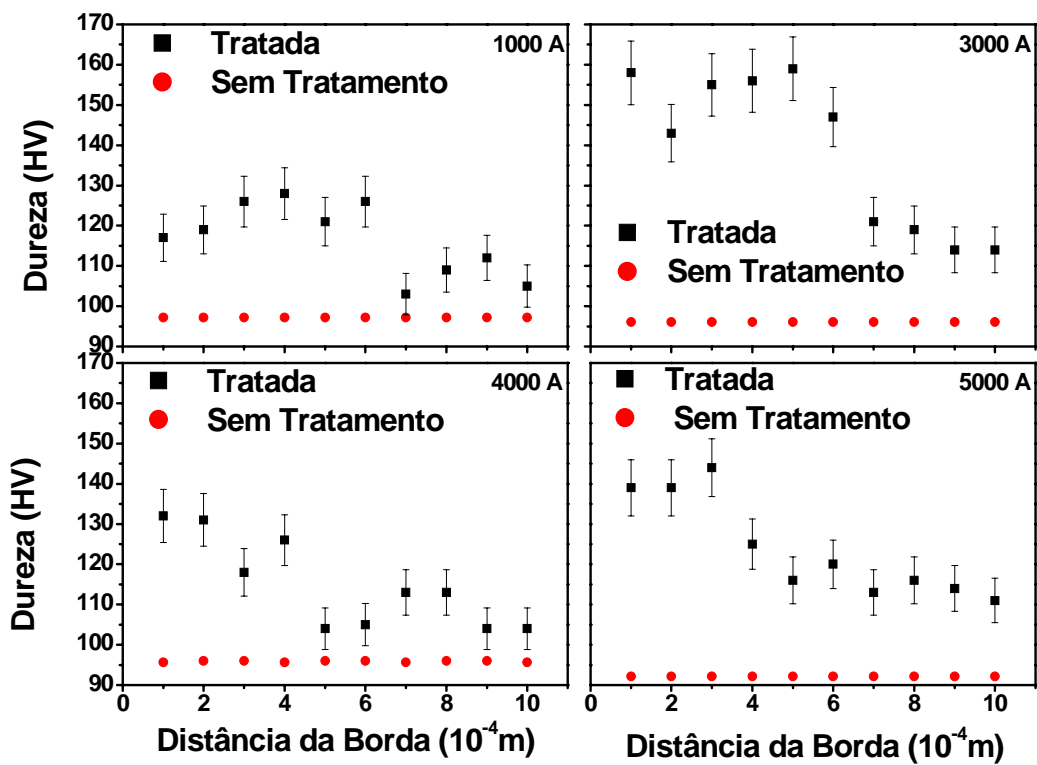
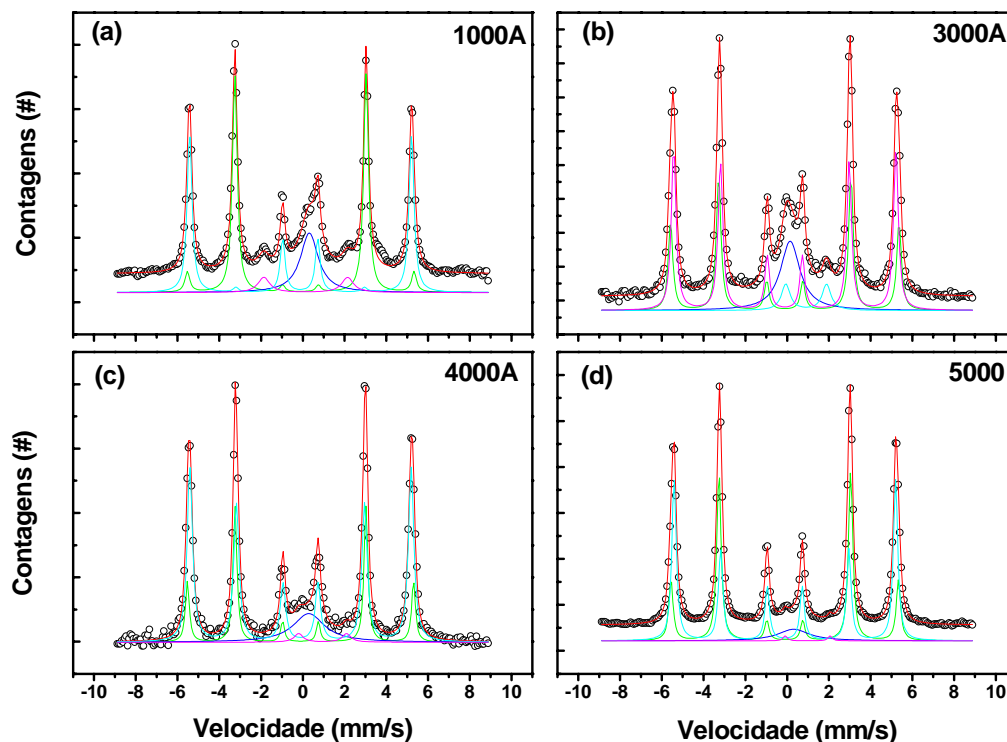


Figura 45 – Gráficos de dureza em função da distância da borda, para as amostras tratadas e nitretadas a  $300^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ .

## 5.3 AMOSTRAS TRATADAS A 400°C

### 5.3.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na **figura 46**, estão apresentados os espectros Mössbauer dessas amostras. Os melhores ajustes desses espectros foram obtidos com a sobreposição dos mesmos sub-espectros (dois sextetos, um dubleto e um singleto) vistos para as amostras tratadas e nitretadas a 300°C por 4 horas. Na **tabela 11** estão representados os parâmetros hiperfinos destes sítios bem como suas áreas relativas.

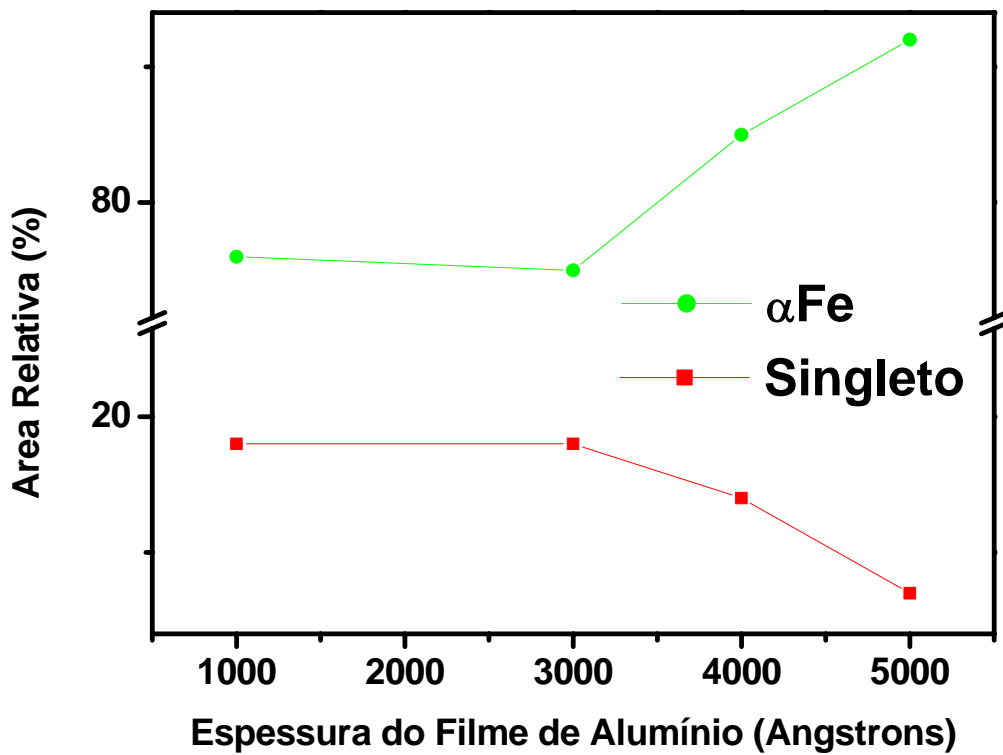


**Figura 46** – Espectros Mössbauer (CEMS) das amostras de aço baixo carbono com filme de alumínio tratadas e nitretadas a 400°C/4h.

**Tabela 11** - Parâmetros hiperfinos utilizados no ajuste dos espectros dessas amostras.

<b>Amostra A1 (Filme de 1000Å de Al tratada e nitretada 400°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	337 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0,01 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,01	40 $\pm$ 1
$\alpha$ -Fe	330 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0,01 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,01	36 $\pm$ 1
Fe <sup>2+</sup>	–	4.01 $\pm$ 0,04	0.25 $\pm$ 0,01	0.67 $\pm$ 0,01	6 $\pm$ 1
Singleto	–	–	0.42 $\pm$ 0,01	1.03 $\pm$ 0,01	18 $\pm$ 1
<b>Amostra B1 (Filme de 3000Å de Al tratada e nitretada 400°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	340 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,01	30 $\pm$ 1
$\alpha$ -Fe	331 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0 $\pm$ 0,01	0,27 $\pm$ 0,01	46 $\pm$ 1
Fe <sup>2+</sup>	–	1,95 $\pm$ 0,02	1,02 $\pm$ 0,01	0,50 $\pm$ 0,01	6 $\pm$ 1
Singleto	–	–	0,25 $\pm$ 0,01	1,12 $\pm$ 0,01	18 $\pm$ 1
<b>Amostra C1 (Filme de 4000Å de Al tratada e nitretada 400°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	335 $\pm$ 3	-0,01 $\pm$ 0,01	0,01 $\pm$ 0,01	0,22 $\pm$ 0,01	27 $\pm$ 1
$\alpha$ -Fe	329 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0,01 $\pm$ 0,01	0,31 $\pm$ 0,01	58 $\pm$ 2
Fe <sup>2+</sup>	–	2.28 $\pm$ 0.02	1,04 $\pm$ 0,01	0,40 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 1
Singleto	–	–	0,39 $\pm$ 0,01	1,80 $\pm$ 0,02	14 $\pm$ 1
<b>Amostra D1 (Filme de 1000Å de Al tratada e nitretada 400°C/4h )</b>					
<b>Fase</b>	<b>H(kOe)</b>	<b>EQ(mm/s)</b>	<b><math>\delta</math>(mm/s)</b>	<b><math>\Gamma</math>(mm/s)</b>	<b>A<sub>R</sub>(%)</b>
$\alpha$ -Fe	338 $\pm$ 3	-0,01 $\pm$ 0,01	0.01 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,01	41 $\pm$ 1
$\alpha$ -Fe	329 $\pm$ 3	0,01 $\pm$ 0,01	0.01 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,01	51 $\pm$ 2
Fe <sup>2+</sup>	–	2,14 $\pm$ 0.02	1,09 $\pm$ 0,01	0,23 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 1
Singleto	–	–	0,42 $\pm$ 0,01	1,79 $\pm$ 0,02	7 $\pm$ 1

Uma análise dos parâmetros mostra que à medida que a espessura do filme de alumínio aumenta, a porcentagem do singleto diminui em relação à fase  $\alpha$ -Fe, resultado este que pode ser melhor observado na **figura 47**.



**Figura 47** - Representação do comportamento da área relativa de cada fase para as amostras tratadas e nitretadas a 400°C/4h.

Este comportamento nos mostra que a formação do singlete diminui com a espessura do filme de alumínio.

### 5.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na **figura 48** são apresentados os difratogramas obtidos para essas amostras, bem como as possibilidades de fases presentes conforme a **tabela 12**.

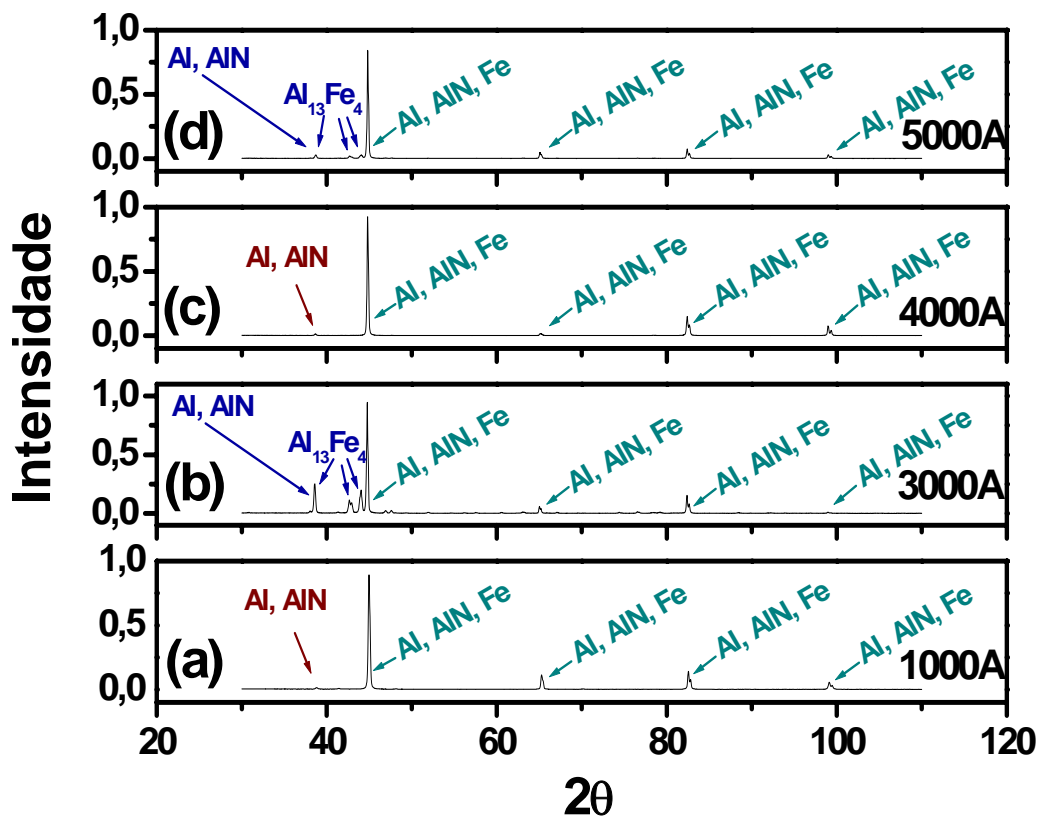


Figura 48 - Difratomogramas das amostras de aço baixo carbono tratadas e nitretadas a 400°C/4h.

**Tabela 12** – Linhas de difração do Al, AlN e do Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>.

Al PDF (030932)		AlN PDF (4612000)		Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> PDF (290042)	
2θ	I	2θ	I	2θ	I
38,472	100	38,563	30	38,870	6
44,738	47	44,809	100	39,563	3
65,135	22	65,244	55	39,837	17
78,227	24	78,417	10	41,503	3
82,435	7	82,620	11	41,764	10
99,078	2	99,332	6	42,401	10
112,04	8	112,34	4	43,015	75
116,56	8	116,92	17	43,145	100
				43,516	38
				43,871	26
				44,164	85
				44,346	83
				44,576	62
				44,808	62
				44,949	46

De uma primeira observação vemos que existe uma semelhança entre as **figuras 48(b) e 48(d)** e entre as **figuras 48(a) e 48(c)**. No entanto as **figuras 48(b) e 48(d)** apresentam duas linhas de difração entre o primeiro pico do Al e o pico mais intenso, linhas estas que são referentes à fase Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, conforme a **tabela 12**.

Neste caso então, é mais provável que o singlete observado pela espectroscopia Mössbauer, se refira a esta fase, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>.

Em um outro estudo anterior, realizado por Jung-Moo Lee e outros<sup>[49]</sup>, em que usaram uma temperatura de 800°C concluiu-se que a primeira fase formada

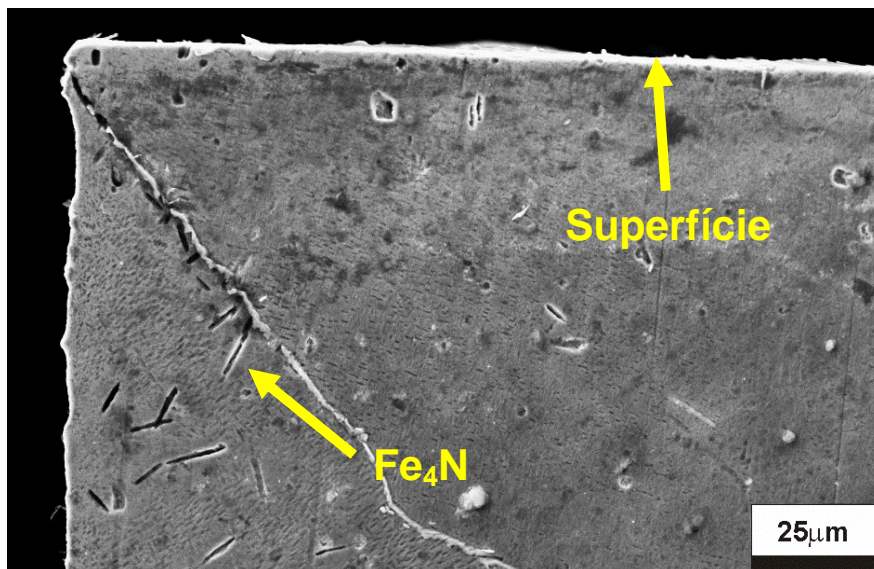
na interface entre Al/Fe é justamente esta fase aqui observada, o que reforça a nossa conclusão. Comparando estes resultados com os obtidos para as amostras pré-tratadas e nitretadas a 300°C, podemos pensar que a temperatura de 300°C não foi suficiente para a formação da fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>, mas apenas para a formação de uma solução sólida. Por outro lado, a temperatura de 400°C, já parece suficiente para começar a formação da fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>.

Comparando as **figuras 47 e 48**, parece que não existe uma sistemática de formação da fase Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>, ou seja, em um caso ela diminui com a espessura e no outro, o comportamento parece aleatório.

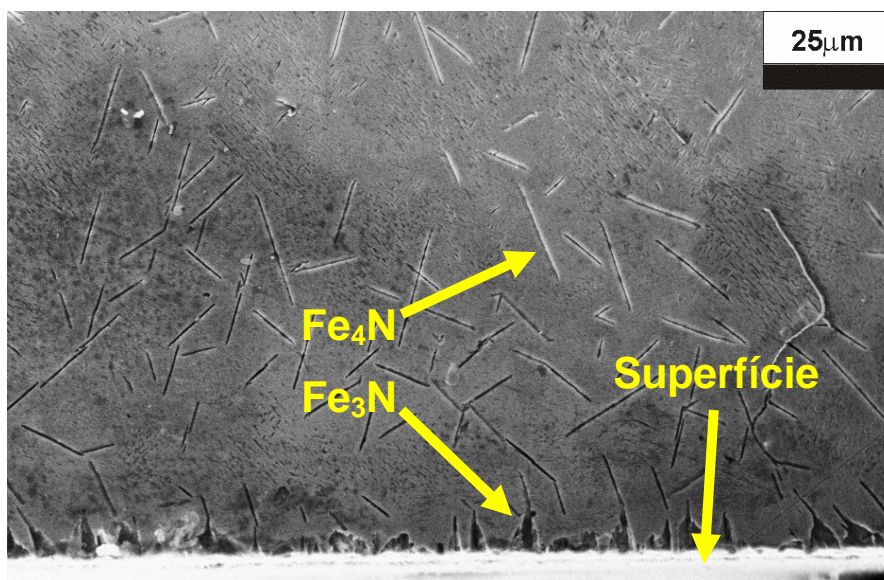
Uma possível explicação é de que embora os dois conjuntos de amostras tratadas a 400°C tenham sido preparados da mesma forma, as amostras resultantes foram diferentes. Dessa forma, esses resultados não apresentaram consistência, como se observou.

### 5.3.3 MEDIDAS DE MEV

A seguir nas **figuras 49 e 50** apresentamos as imagens de microscopia eletrônica de varredura de perfil dessas amostras.



**Figura 49** – Micrografia (MEV) da amostra de aço baixo carbono com filme de alumínio de 5000Å de espessura pré-tratada e nitretada a 400°C/4h.



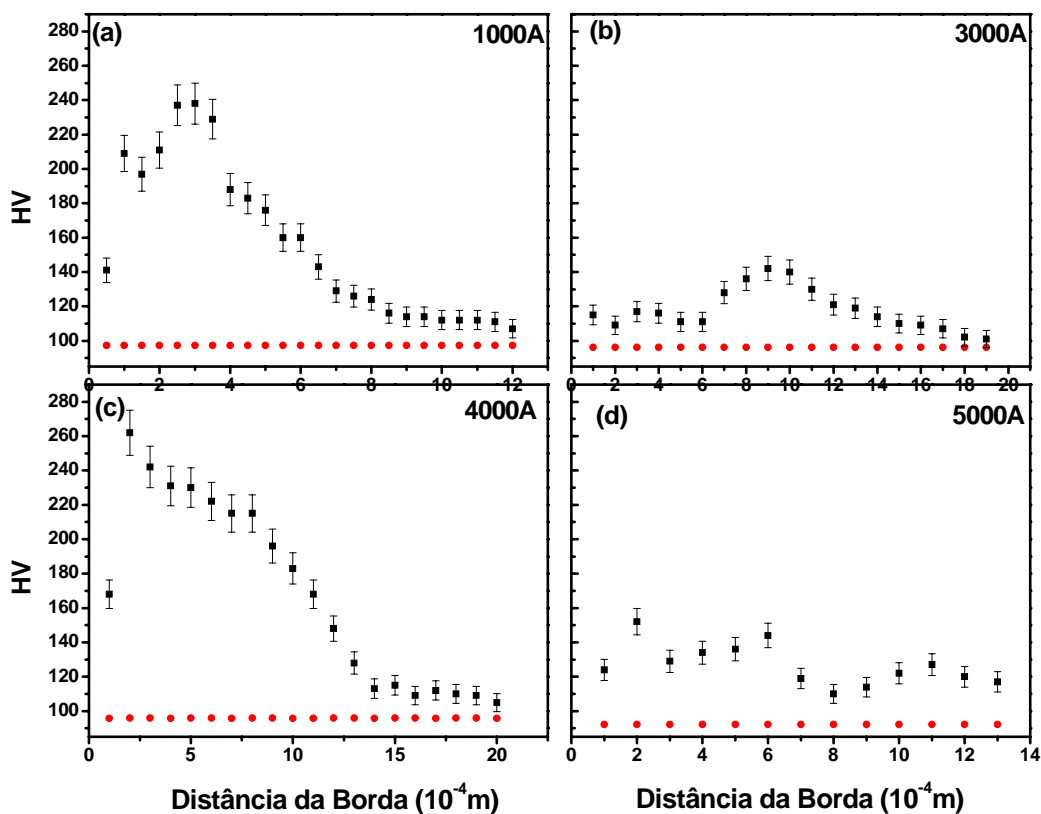
**Figura 50** - Micrografia (MEV) da amostra de aço baixo carbono com filme de alumínio de 4000Å de espessura pré-tratada e nitretada a 400°C/4h.



A **figura 49** indica a formação do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  e a **figura 50** indica a presença dos nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_3\text{N}$ <sup>[51]</sup>, que são resultados semelhantes aos observados para as amostras tratadas e nitretadas a  $300^\circ\text{C}$ .

### 5.3.4 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

As medidas de microdureza dessas amostras, também feitas de maneira comparativa, estão apresentadas na **figura 51**.



**Figura 51** – Gráficos de dureza em função da distância da borda, para as amostras tratadas e nitretadas a  $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ .

Nesta figura apresentamos os gráficos de microdureza Vickers em função da distância da borda da amostra. Estes resultados indicam um aumento relativo da dureza próximo à borda indicando a presença de nitretos de ferro nesta região, confirmando o que foi observado nas **figuras 49 e 50**.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que, para o caso das amostras sem tratamento, os resultados de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x, coerentes entre si, mostraram somente a presença das fases  $\alpha$ -Fe e Al.

Para as amostras pré-tratadas e nitretadas a 300°C durante 4 horas os espectros Mössbauer e os difratogramas também tiveram consistência, sendo que a espectroscopia Mössbauer mostrou a formação de uma possível solução sólida presente em maior quantidade nas amostras com filme de alumínio de 4000Å e 5000Å e a difração de raios-x mostrou a presença das fases Fe, Al e AlN.

Estes resultados mostram que o pré-tratamento seguido de nitretação a 300°C durante 4 horas e o aumento da espessura do filme de Al auxiliou na formação da solução sólida de ferro em alumínio.

Outro fato observado pelas duas técnicas foi a não formação de nitretos de ferro nem outro composto de Fe-Al-N.

Ainda para essas amostras as imagens de MEV revelaram a presença de nitretos de ferro do tipo Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na região próxima às bordas, o que foi comprovado pelas medidas de microdureza Vickers. A explicação para estes nitretos não aparecerem nas medidas de Mössbauer e de raios-x, está no fato de que a região de formação de nitretos é muito pequena, desprezível perante à região medida por ambas as técnicas.

Para as amostras pré-tratadas e nitretadas a 400°C durante 4 horas, os difratogramas mostraram a presença de picos característicos da fase  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  nas amostras com filme de alumínio de 3000Å e 5000Å. Por outro lado, os resultados de espectroscopia Mössbauer apresentaram esta provável fase  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  em maior quantidade nas amostras com filme de alumínio de 1000Å e 3000Å.

Nossos resultados indicam que a temperatura de 300°C não foi suficiente para a formação da fase  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ , mas apenas para a formação de uma solução sólida de ferro em alumínio. Por outro lado, a temperatura de 400°C, já parece suficiente para começar a formação da fase  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ .

Os resultados das duas técnicas para essas amostras tratadas a 400°C não seguiram uma sistemática com respeito à espessura do filme.

As imagens de MEV mostraram resultados semelhantes aos obtidos para as amostras pré-tratadas e nitretadas a 300°C e que também foram comprovados pelas medidas de microdureza Vickers.

## 6.1 IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

Os resultados do presente trabalho são de grande importância para a base de novos trabalhos, pois mostram a direção que devemos explorar para melhor entender o comportamento do filme de alumínio sobre a superfície do aço baixo carbono.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a importância em se estudar o assunto abordado neste trabalho, alguns problemas mostraram-se interessantes de serem cuidadosamente analisados, a fim de melhor conhecer os mecanismos envolvidos no processo de nitretação da liga aço baixo carbono – alumínio. Assim, sugerimos como novos trabalhos, o seguinte:

- Estender o estudo a outras temperaturas de tratamento para melhor entender o processo de formação da fase  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ .

- Melhor caracterização das amostras resultantes, realizando medidas de difração de raios-X, que possibilitem o uso do método de refinamento de Rietveld, na sua análise.

## 7 – BIBLIOGRAFIA

- [1] SMITH, D.. “Thin film deposition – principles and practice”, McGraw-Hill, New York, 616 pp, 1995.
- [2] ALVES JR, C.. “Nitretação em plasma pulsado: Equipamento, Preparação e Caracterização das Camadas Nitretadas”, Tese de doutorado apresentada ao PPGCEM-UFSCar, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 176pp, 1995.
- [3] SUCHENTRUNK, et al.. “Industrial applications for plasma processes - examples and trends”, Surf and Coat. Tech., (97) 1-9, 1997.
- [4] TRUCKS, H. E. “Titanium industries – data and reference manual”, Titanium Industries Inc. USA, 26 pp, 1998.
- [5] VAN NOORT, R.. “Titanium: the implant material of today”, J. of Mat. Sci., (22), 3801-3811, 1987.
- [6] DOS SANTOS, C. A.. “Nitretação iônica”, FBB-FINEP-CNPq, Relatório final do projeto Nitretação Iônica do Laboratório de Tratamentos Superficiais da UFRN, 92 pp, 1989.
- [7] DRESSLER, S.. “Plasma treatments in: Surface Modification Technology” - An Engineer's Guide. Ed. T. S. SUDARSHAN, M. DEHHER, New York, 317-419, 1989.

- [8] RAIZER, Y. P.. "Gas discharge physics", Springer-Verlag, Berlin , 450 pp, 1991.
- [9] DA SILVA, S. L. R.. "Nitretação, Oxidação e Oxi-nitretação de Titânio e de Ti6Al4V através da imersão em plasma", Tese de doutorado apresentada ao PG-CIMAT UFRGS, para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 143 pp, 2001.
- [10] ALVES JR. C.. "Nitretação a Plasma – Fundamentos e Aplicações.
- [11] GOLD`DANSKII, V. I.. "The Mössbauer Effect and its Aplications in Chemistry", 1. ed. Van Nostrand Applied Science Library., 1966.
- [12] WHERTHEIM, G. K.. "Mössbauer Effect: Principles and Aplications", 1. ed. New York, Academic Press Inc., 1964.
- [13] SILVA MARIA, T. X.. "Aplicação do efeito Mössbauer: análise de amostras de basalto", Porto Alegre, 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [14] BASSO R. L. O.. "Espectroscopia mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma", São Carlos, 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [15] BANCROFT, G. M.. "Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemistis and Geochemists", John Wiley and Sons, Inc., New York., 1973.
- [16] RECHENBERG, R. H.. "Introdução à Espectroscopia Mössbauer", Notas de Curso.

- [17] DOS SANTOS, C. A.. “Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio”, Porto Alegre, 1984. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [18] FLEWITT, P. E. J.; WILD, R. K.. “Physical methods for materials characterization”, Bristol, Institute of Physics Pub., 1994.
- [19] SHAAF P.; CARPENE E.; KAHLE M.; HAN M.. “Rapidly produced thin films: laser-plasma induced surface reactions”, *Advances in Solid State Physics*, vol. 42, pp. 218-230, 2002.
- [20] MIOLA E. J.. “Espectroscopia e difração de raios-x aplicadas ao estudo de ferro e aço nitretados por plasma”, São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – São Carlos.
- [21] SHAAF P.. “Laser nitriding of metals”, *Progress in Materials Science*, vol. 47, pp.1-161, 2002.
- [22] BLEICHER, L.; SASAKI MARCOS, J.. “Introdução à difração de raios-x em cristais”, Universidade Federal do Ceará, 2000.
- [23] TIPPLER, P. A.. “Física moderna: mecânica quântica, relatividade e a estrutura da matéria”, *Física para cientistas e engenheiros*, v.3, 4ª edição, Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 1999.
- [24] VLACK V. L.. “Princípios de ciência e tecnologia dos materiais”, Campus, Rio de Janeiro, 1984.



- [25] BENASSI C. L.. “Caracterização microestrutural de ligas de alumínio de aplicação aeroespacial soldadas a laser”, São Carlos, 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [26] HUME-ROTHERY W.. “Estrutura das Ligas de Ferro – Introdução Elementar”, Editora Edgar Blücher Ltda., São Paulo – Brasil – 1968.
- [27] SCHEER L.. “O que é aço?”, atualizado por H. Berns; tradução de H. B. Hahmann. São Paulo, EPU, Ed. da Universidade de São Paulo, 1977.
- [28] BORBA C. E.. “Estudo experimental da nitretação em ligas Fe-C e nitrocementação no ferro puro por plasma”, Florianópolis, 1998. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis.
- [29] SILVA A. L. C.; MEI P. R.. “Aços e ligas especiais”, - 2ª ed. – Sumaré, SP : Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.
- [30] SILVA A. L. C.; MEI P. R.. “Tecnologia dos aços”, - Sumaré, SP : Eletrometal – Universidade Estadual de Campinas, 1981.
- [31] QUAST M.; MAYR P.; STOCK H. R.. “Plasma Monitoring of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys”, Surface and Coatngs Technology – vol 120-121, pp 244-249, 1999.
- [32] SHIM K.Y.; KIM K. Y.; LEE K. H.; HAN S.. “The properties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques” , Surface and Coatings Technology – vol 131 pp 345-349, 2000.
- [33] ASM Handbook, Vol. 2, “Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals”,Eds: D.L. Olson et al., ASM International, Dec1993.

- [34] WERNICK S.; PINNER R.; SHEASBY P.G.. “The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys”, vol 1 – British Library Cataloguing in Publication Data – 1987.
- [35] GREDELJ S.; GERSON R. A.; KUMAR S.; CAVALLARO P. G.. “Interaction of aluminium with stainless steel during plasma nitriding”, Applied Surface Science - vol 193, pp 189-194, 2002.
- [36] GREDELJ S.; GERSON R. A.; KUMAR S.; CAVALLARO P. G.. “Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy”, Applied Surface Science - vol 174, pp 240-250, 2001.
- [37] TELBIZOVA T.; PARASCANDOLA S.; KREISSIG U.; GÜNZEL R.; MÖLLER W.. “Mechanism of diffusional transport during ion nitriding of aluminium”, Applied Physics Letters – vol 76, number 11, 2000.
- [38] CASOTTI M. L.. “Tratamento de aluminização em aços e ferro fundido”, São Carlos, 2004. Dissertação (Mestrado) – USP.
- [39] RAYNOR G. V.; RIVLIN V. G.. “Phase equilibria in iron ternary alloys”, The Institute of Metals, Book 406, 1988.
- [40] MASSALSKI T. B.. “Binary alloy phase diagrams”, Vol 2, 2<sup>a</sup> ed, 1990.
- [41] RIOFANO R. M. M.. “Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço *maraging*”, São Carlos, 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – São Carlos.
- [42] TSUJI S.; FURUSAWA T.. “Surface Hardening of 5Cr-1<sup>1/4</sup>Mo-1V Die Steel by Using of Diffusional Dilution of an Al Film and Plasma-Nitriding”, Comunicação Privada.

- [43] BRAHMI A.; BORRELLY R.. "Study of aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N alloy by thermoelectric power measurements", *Acta Materialia*, vol 45, n<sup>o</sup>5, pp. 1889-1897, 1997.
- [44] SENNOUR M.; ESNOUF C.. "Contribution of advanced microscopy techniques to nanoprecipitates characterization: case of AlN precipitation in low-carbon steel", *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 943-957, 2003.
- [45] OHRING M.. "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, 1992.
- [46] WILKINSON P. G.; JOHNSTON L. H.. "The absorption spectra of methane, carbon dioxide, water vapor, and ethylene in the vacuum ultraviolet", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, pp. 190-193, 1950.
- [47] KORFF S. A.; PRESENT R. D.. "On the role of polyatomic gases in fast counters", *Physical Review*, vol. 65, pp. 274-282, 1944.
- [48] PRESTON R. S.; GERLACH R.. "Mössbauer effect in dilute alloys of iron in aluminium", *Physical Review B – Solid State*, vol. 3, pp. 1519-1526, 1971.
- [49] LEE J. M.; KANG S. B.; SATO T.; TEZUKA H.; KAMIO A.. "Evolution of iron aluminide in Al/Fe in situ composites fabricated by plasma synthesis method", *Materials Science and Engineering*, vol. A362, pp. 257-263, 2003.
- [50] MOLNÁR G.; HOMONNAY Z.; VÉRTES A.; BOROSSAY J.; SERRANO B.; IACCONI P.. "Mössbauer spectroscopic and optical study of iron incorporation into alumina powders", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, pp. 619-625, 2001.

[51] INOKUTI Y.; NISHIDA N.; OHASHI N.. "Formation of Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> on the surface of iron", Metallurgical Transactions A, vol. 6A, pp. 773-784, 1975.