

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

**INVESTIGAÇÃO DAS FASES FORMADAS NA
SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L
NITRETADO A PLASMA**

Marcelo Campos

**São Carlos
2013**

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

**INVESTIGAÇÃO DAS FASES FORMADAS NA
SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L
NITRETADO A PLASMA**

Marcelo Campos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Física como requisito parcial à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Orientadora: Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

Co-orientador: Dr. João Paulo Davim Tavares da Silva, Universidade de Aveiro, Portugal.

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2013

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

C198if

Campos, Marcelo.

Investigação das fases formadas na superfície do aço
inoxidável AISI 316L nitretado a plasma / Marcelo Campos. -
- São Carlos : UFSCar, 2013.
145 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Superfície (Física). 2. Nitretação a plasma. 3. Raio x -
difração. 4. Espectroscopia de Mössbauer. 5. Fase S. 6.
Tribologia. I. Título.

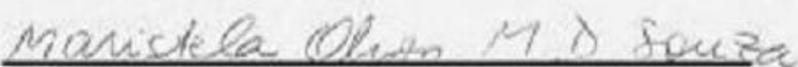
CDD: 530.427 (20^a)

MARCELO CAMPOS

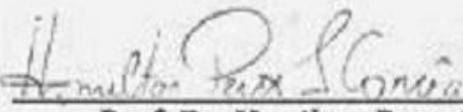
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

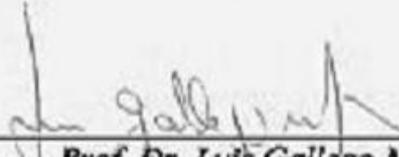
Aprovado em: 03 de abril de 2013

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF


Prof. Dr. José Claudio Galzerani
Universidade Federal de São Carlos - DF


Prof. Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - CCET


Prof. Dr. Luis Gallego Martinez
Instituto de Pesquisas de Energéticas e Nucleares


Prof. Dr. José Domingos Ardisson
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Aos meus pais, Sergio e
Ondina, minha irmã Priscila e a Lúcia,
pelo apoio, amor e carinho concedidos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar o dom precioso da vida, por sempre conceder força nos momentos que pareciam impossíveis. Por me auxiliar e fornecer condições para que sempre conseguisse ampliar os meus conhecimentos e assim conduzindo-me na realização deste trabalho.

Aos meus pais, Sergio e Ondina, e minha irmã Priscila, que sempre estiveram ao meu lado, com palavras e gestos de carinho, compreensão e amor, além de me ensinarem a ser tudo o que hoje sou. Eu os tenho com um espelho do que quero ser no futuro.

A Profa. Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza e ao Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza, que além de meus orientadores, foram grandes amigos nestes quase 10 anos de convivência, e que me proporcionaram a oportunidade de conhecer novos caminhos na minha profissão, sempre com ricas discussões e conversas, tanto profissionalmente, como pessoalmente. Toda a experiência que me passaram em todos esse anos, levarei para sempre em minha vida, onde lembro muito bem do meu primeiro contato, na primeira aula na Universidade, ainda como aluno de graduação.

Ao Prof. Dr. João Paulo Davim Tavares da Silva, meu co-orientador e amigo, que proporcionou novas perspectivas na minha vida, aceitando-me como aluno de doutoramento sanduíche. Levarei esta experiência internacional para sempre em minha vida.

A Lúcia, minha namorada, amiga, companheira e demais adjetivos, por todo carinho, amor e compreensão dedicados a mim durante todos esses anos juntos, onde sempre que precisei, tanto em momentos felizes como tristes, foi um pilar para me sustentar durante todo este trabalho e vida.

Ao prof. Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa, do departamento de Física da UFMS e ao Dr. Luis Gallego Martinez, do grupo de Cristalografia aplicada à ciência dos Materiais do IPEN, pelas valiosas discussões, em especial na área de difração de raios X, que me ajudaram na finalização desse trabalho.

Ao Dr. José Domingos Ardisson, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear do CNEN, pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer e pelas valiosas discussões, em especial na área de Espectroscopia Mössbauer, que me ajudaram na finalização desse trabalho.

Ao prof. Dr. José Cláudio Galzerani pelas valiosas discussões que me ajudaram na finalização desse trabalho.

A todos os amigos que fizeram parte do Grupo de Interações Hiperfinas e Ciência dos Materiais (Amina, Daniel, Edilaine, Guilherme, Jefferson, Mario, Pablo, Rafael, Thiago e Willian), pela convivência nesses anos, compartilhando momentos de diversão e alegria, ricas discussões sobre vários temas, noites sem dormir e apoio na realização do trabalho.

A todos os professores e funcionários do DF-UFSscar, pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

A Beatriz, Cristiane e Henrique, funcionários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron que sempre auxiliaram nas medidas lá realizadas, compreendendo os problemas envolvidos e pelas ricas discussões. Ao LNLS pelos acesso às estações experimentais de DRX, através das propostas do projeto 6362.

Aos funcionários e professores do departamento de Eng. Mecânica da Universidade de Aveiro, em especial, ao eng. Antonio Jose Fonseca Festas pelo auxílio na preparação de amostras, para a realização dos ensaios de tribologia.

Ao prof. Dr. Amilton Sinatora e o técnico Leandro de Paula, do departamento de Eng. Mecânica, da POLI-USP, pela disponibilização do microdurômetro e auxílio nas medidas.

Ao prof. Dr. Rogério Machado, do departamento de Física, da Universidade Federal de Sergipe, pelas dúvidas esclarecidas e pela disponibilização do software S2003, muito útil para finalização deste trabalho.

A profa. Dra. Olga Zazuco Higa, do Centro de Biotecnologia, do IPEN, pelas ensaios de citotoxicidade.

Aos meus amigos de Botucatu e São Carlos, que de forma direta ou indireta contribuíram na realização deste trabalho. E aos amigos de Portugal que me fortaleceram nos momentos distantes da minha família e que deram a oportunidade de trazer grandes experiências na vida.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Física – PPGFIS, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelas bolsas concedidas no Brasil e no Exterior, e à FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O processo de nitretação a plasma melhora a resistência mecânica, tribológica e de corrosão dos materiais, devido à formação de uma camada nitretada composta por nitretos de ferro e cromo, além de uma fase com estrutura ainda indefinida, conhecida como austenita expandida (γ_N). As propriedades dessa camada são influenciadas pelos parâmetros da nitretação, sendo que o propósito desta tese é estudar a influência do parâmetro referente à pressão do gás nitretante em amostras de aço inoxidável AISI 316L. Para tal, amostras desse material foram nitretadas em atmosfera de 80% de H_2 e 20% de N_2 , sob pressões variáveis (3 a 7 Torr), durante 4 horas a 400 °C. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura, Microdureza Vickers, Ensaio de Rugosidade e Desgaste, Espectroscopia Mössbauer (EM), Difração de Raios X (DRX) e Citotoxicidade foram utilizadas para analisar as propriedades mecânicas, tribológicas, estrutural e da potencial aplicação como biomaterial das amostras nitretadas. Os resultados mostraram que a largura do halo formado nas bordas, devido ao efeito de borda no processo, diminui com a pressão, enquanto suas propriedades mecânicas e tribológicas não são influenciadas. Nas demais regiões das amostras, o aumento da pressão resulta no aumento da dureza, e até a pressão de 6 Torr houve o aumento da espessura da camada e rugosidade, e diminuição da massa perdida no desgaste. As técnicas de EM e DRX a ângulo rasante apresentaram as mesmas fases formadas: γ_N , α -FeNi e ϵ -Fe_{2+x}N em todas as amostras; α' -Fe₁₆N₂ e ζ -Fe₂N a partir de 5 Torr. Essas fases indicaram que os nitretos de ferro são os responsáveis pelo aumento da dureza superficial e do coeficiente de atrito, onde a redução da concentração da fase ϵ , aumenta o valor desse coeficiente. Os ajustes dos difratogramas da fase γ_N indicaram que a estrutura mais apropriada foi a CFC com falha de empilhamento, juntamente com uma distribuição da concentração de nitrogênio ao longo da camada. Essa distribuição e estrutura, explicam a largura e o deslocamento do plano (200) em relação aos outros, respectivamente. Os ensaios de citotoxicidade mostraram que as amostras nitretadas não apresentam caráter tóxico. A amostra nitretada a 6 Torr foi a que apresentou as melhores propriedades combinadas.

ABSTRACT

The plasma nitriding treatment applied to AISI 316L improves some of their mechanical and tribological properties and corrosion resistance, due to the formation of a nitrided layer consisting of some iron and chromium nitrides and an additional phase, known as expanded austenite (γ_N), whose structure is not well established. The layer properties are influenced by the nitriding parameters, and the aim of this thesis is to study the influence of gas nitriding pressure in AISI 316L stainless steel. For this purpose, samples of this material were nitrided during 4 hours, at 400 °C in 80% H₂ and 20% N₂ atmosphere under variable pressures between 3 and 7 Torr. The superficial nitrided layers were analyzed using the following techniques: Optical and Scanning Electron Microscopy, Vickers microhardness, cytotoxicity, roughness and wear tests, Mössbauer spectroscopy (MS) and X-ray diffraction (XRD), to investigate their mechanical, tribological and structural properties. The nitrided samples potential application as a biomaterial was investigated as well. The results showed that the halo's width, formed due to edge effect in the edge sample region, decreases with pressure increase, while this does not influence on their mechanical and tribological properties. In the other samples regions, the surface hardness increased with pressure, while the layer thickness, surface roughness and mass loss reduction in wear test increased until 6 Torr, decreasing to 7 Torr. MS technique and the grazing angle XRD showed that the same phases are formed on the nitrided layer: γ_N , ϵ , α -FeNi and ϵ -Fe_{2+X}N in all samples and also α "-Fe₁₆N₂, ζ -Fe₂N phase, for pressure higher than 5 Torr. The iron nitrides are responsible for the increase in surface hardness and the coefficient of friction increased, when the ϵ phase concentration decreases. The XRD fits, using nitrogen concentration depth distribution, show that the FCC structure with stacking faults is the most appropriate for the γ_N phase. Both of them, the nitrogen concentration distribution and this structure, explain the anomalous large expansion and position of the (200) plane, respectively. The cytotoxicity test showed that the nitrided did not present any toxic effect. The sample nitrided at 6 Torr showed the best properties in the set.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
3. NOÇÕES BÁSICAS DOS CONCEITOS ENVOLVIDOS NO TRABALHO	22
3.1. Aço Inoxidável.....	22
3.1.1. Elementos da liga.....	23
3.1.2. Resistência à corrosão	25
3.1.3. Classificação dos aços inoxidáveis	25
3.1.3.1. Austeníticos	26
3.1.3.2. Martensíticos	26
3.1.3.3. Ferríticos.....	26
3.1.3.4. Duplex	27
3.1.3.5. Endurecíveis por precipitação.....	27
3.2. Estruturas cristalinas dos Nitretos de Ferro.	27
3.2.1. Fase γ' - Fe_4N	29
3.2.2. Fase ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$	30
3.2.3. Fase ζ - Fe_2N	33
3.2.4. Fase γ_{N}	34
3.3. Nitretação a Plasma.....	35
3.3.1. O Plasma	36
3.3.2. Descrição do processo	36
3.3.3. Equipamento de nitretação.....	39
3.3.4. Vantagens e desvantagens da nitretação.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Material utilizado.....	41
4.2. Preparação das amostras	42
4.3. Nitretação a plasma.....	43
4.3.1. Nitretador	43
4.3.2. Parâmetros e procedimentos da nitretação.....	45
4.4. Rugosidade	46
4.5. Microscopia eletrônica de varredura	47
4.6. Espectroscopia Mössbauer.....	49
4.6.1. Análise dos espectros	50
4.7. Microdureza Vickers	50
4.8. Ensaio de desgaste	52

4.8.1. Condições e Procedimentos do Ensaio de Desgaste	54
4.8.2. Cálculos dos coeficientes de atrito e de desgaste.....	54
4.9. Difração de raios X.....	56
4.9.1. Condições dos Ensaios.....	56
4.9.2. Ajustes dos difratogramas	57
4.9.3. Cálculo da concentração de nitrogênio na Fase γ_N	59
4.10. Ensaio de citotoxicidade	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. Amostras produzidas pelo processo de nitretação.....	61
5.2. Análise dos halos.....	63
5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	66
5.4. Microdureza Vickers.....	69
5.5. Módulo de elasticidade.....	73
5.6. Rugosidade superficial.....	75
5.7. Ensaio de desgaste.....	77
5.8. Espectroscopia Mössbauer.....	79
5.8.1. Amostra sem tratamento.....	82
5.8.2. Amostras nitretadas a diferentes pressões.....	83
5.9. Difração de raios X.....	93
5.9.1. Geometria $\theta - 2\theta$	93
5.9.1.1. Análise pelo método de Fewell - Triclínica (CFC distorcida).....	95
5.9.1.1.1. Amostra P3	96
5.9.1.1.2. Amostra P4	97
5.9.1.1.3. Amostra P5	98
5.9.1.1.4. Amostra P6	99
5.9.1.1.5. Amostra P7	100
5.9.1.1.5. Validade da estrutura triclínica para análise da fase γ_N	102
5.9.1.2. Análise pelo método de Warren - Falha por empilhamento	103
5.9.1.2.1. Amostra P3	104
5.9.1.2.2. Amostra P4	105
5.9.1.2.3. Amostra P5	106
5.9.1.2.4. Amostra P6	107
5.9.1.2.4. Amostra P7	108
5.9.1.3. Comparação entre os métodos usados	110
5.9.2. Ângulo Rasante.....	113
5.9.2.1. Amostra P3	114
5.9.2.2. Amostra P4	115
5.9.2.2. Amostra P5	116
5.9.2.2. Amostra P6	117
5.9.2.2. Amostra P7	118
5.10. Ensaio de citotoxicidade.....	121
6. SUMÁRIO DOS RESULTADOS.....	122

7. CONCLUSÃO.....	125
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
APÊNDICES.....	137
Apêndice A. Cálculo da penetração dos feixes de raios X	137
Apêndice B. Imagens de MEV das camadas nitretadas.....	141
Apêndice C. Cálculo do fator de empacotamento atômico.....	144

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO EM MASSA DE CRÔMIO NA LIGA FE-CR EM ESTUDOS EM ATMOSFERAS RURAIS [32].	23
FIGURA 2: REGIÕES DOS TIPOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS [39].	26
FIGURA 3: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA FE-N [41].	28
FIGURA 4: ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE Γ' .	29
FIGURA 5: ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE E [51].	31
FIGURA 6: ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE Z [51].	33
FIGURA 7: CURVA CARACTERÍSTICA DA VOLTAGEM VERSUS CORRENTE DE DIFERENTES TIPOS DE DESCARGA EM GASES, APLICADA ENTRE DOIS ELETRODOS, CUJA REGIÃO DESTACADA É ONDE OCORRE A NITRETAÇÃO A PLASMA [70].	37
FIGURA 8: ESQUEMA DO MODELO DE KÖLBEL [70].	37
FIGURA 9: ESQUEMA DAS REGIÕES FORMADAS APÓS A NITRETAÇÃO.	38
FIGURA 10: ESQUEMA DO NITRETADOR DO LABORATÓRIO GIH-CIM.	40
FIGURA 11: ESQUEMA DAS DIMENSÕES DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NESTA TESE.	42
FIGURA 12: FOTO DO NITRETADOR UTILIZADO NESTE EXPERIMENTO, ABERTO PARA VISUALIZAÇÃO DOS COMPONENTES INTERNOS.	44
FIGURA 13: FOTO DO RUGOSÍMETRO HOMMEL WERKE T1000.	46
FIGURA 14: ESQUEMA DAS PARTES ENVOLVIDAS NOS CÁLCULOS DE	46
FIGURA 15: ESQUEMA DAS POSIÇÕES EM QUE FORAM REALIZADAS AS MEDIDAS DE RUGOSIDADE.	47
FIGURA 16: FOTO DO MICROSCÓPIO JSM – 5800 LV.	48
FIGURA 17: ILUSTRAÇÃO DOS PONTOS EM QUE FORAM TIRADAS AS IMAGENS DE MEV.	49
FIGURA 18: FOTO DO ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER UTILIZADO.	50
FIGURA 19: FOTO DO MICRODURÔMETRO FISCHERSCOPE H100V.	51
FIGURA 20: ESQUEMA DAS POSIÇÕES EM QUE FORAM REALIZADAS AS MEDIDAS.	51
FIGURA 21: CICLO DE CARREGAMENTO CARGA VERSUS TEMPO (A) E PROFUNDIDADE (B).	51
FIGURA 22: FOTO DO TRIBÔMETRO PLINT TE67/HT.	52
FIGURA 23: ESQUEMA DA TÉCNICA DE PINO-SOBRE-DISCO.	53
FIGURA 24: FOTO DOS SUPORTES UTILIZADOS NOS ENSAIOS.	53
FIGURA 25: LINHAS XRD1 E XRD2 DO LNLS [79].	56
FIGURA 26: RELAÇÃO DA PROFUNDIDADE DA MEDIDA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DIFRATADO.	57
FIGURA 27: FOTOS DAS AMOSTRAS APÓS O PROCESSO DE NITRETAÇÃO.	62
FIGURA 28: ESQUEMA DAS REGIÕES AMARELA E PRETA DO HALO E POSIÇÕES DAS IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA.	63
FIGURA 29: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS REGIÕES DOS HALOS FORMADOS NAS AMOSTRAS NITRETADAS, ONDE X(A) E X(B) REFEREM-SE À AMOSTRA NITRETADA A X TORR NA POSIÇÃO (A) 0° E (B) 90°.	64
FIGURA 30: GRÁFICO DAS LARGURAS DOS HALOS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRATAMENTO.	65
FIGURA 31: POSIÇÕES DAS IMAGENS DO MEV APRESENTADAS.	66
FIGURA 32: IMAGENS DE MEV PARA AS REGIÕES DA BORDA (A), INTERMEDIÁRIA (B) E CENTRAL (C) DA AMOSTRA P3.	67
FIGURA 33: ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRATAMENTO PARA AS REGIÕES DA BORDA, INTERMEDIÁRIA E CENTRAL.	67
FIGURA 34: IMAGEM DE MEV DA REGIÃO DE TRANSIÇÃO ENTRE AS REGIÕES DA BORDA E INTERMEDIÁRIA (SETA VERMELHA) PARA AS AMOSTRAS (A) P3 E (B) P4.	69
FIGURA 35: VALORES DE MICRODUREZA VICKERS (HV) DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (A) E NITRETADAS A DIFERENTES PRESSÕES (B-F).	70
FIGURA 36: VALORES MÉDIOS DA DUREZA NAS REGIÕES DA BORDA, INTERMEDIÁRIA E CENTRAL.	71
FIGURA 37: VALOR DA DUREZA EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE A PENETRAÇÃO DO INDENTADOR E A ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA.	72
FIGURA 38: VALORES DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (A) E NITRETADAS A DIFERENTES PRESSÕES (B-F).	74

FIGURA 39: PERFIL DE RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (A) E NITRETADAS EM ORDEM CRESCENTE DE PRESSÃO (B-F).....	75
FIGURA 40: VALORES DA RUGOSIDADE MÉDIA (RA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRATAMENTO.....	76
FIGURA 41: VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (A).....	77
FIGURA 42: RELAÇÃO ENTRE AS MASSAS PERDIDAS E A DUREZA SUPERFICIAL.....	79
FIGURA 43: ESPECTROS CEMS DE TODAS AS AMOSTRAS SEM AJUSTES.....	81
FIGURA 44: ESPECTRO MÖSSBAUER A TEMPERATURA AMBIENTE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L NÃO NITRETADO, ONDE OS PONTOS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS E A LINHA CONTÍNUA VERMELHA O AJUSTE.....	82
FIGURA 45: ESPECTRO À TEMPERATURA AMBIENTE, ONDE OS PONTOS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS, A LINHA CONTÍNUA VERMELHA O AJUSTE E AS DEMAIS LINHAS CONTÍNUAS AS FASES FORMADAS DA AMOSTRA P3.....	83
FIGURA 46: ESPECTRO À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA P4.....	85
FIGURA 47: ESPECTRO À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA P5.....	86
FIGURA 48: ESPECTRO À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA P6.....	88
FIGURA 49: ESPECTRO À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA P7.....	89
FIGURA 50: ÁREAS RELATIVAS DE CADA FASE EM FUNÇÃO DE PRESSÃO DE TRATAMENTO.....	90
FIGURA 51: ÁREAS RELATIVAS DA SOMA DAS FASES MAGNÉTICAS E PARAMAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DE PRESSÃO DE TRATAMENTO.....	91
FIGURA 52: ÁREAS RELATIVAS DA FASES AUSTENITAS EXPANDIDAS MAGNÉTICAS E PARAMAGNÉTICAS.....	92
FIGURA 53: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS E OS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	94
FIGURA 54: PICOS DO PLANO (111) DA MATRIZ E DA FASE SUPERSATURADA DE NITROGÊNIO.....	95
FIGURA 55: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P3 ($X_2 = 1,685$).....	96
FIGURA 56: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P4 ($X_2 = 1,816$).....	97
FIGURA 57: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P5 ($X_2 = 2,377$).....	98
FIGURA 58: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P6 ($X_2 = 1,370$).....	99
FIGURA 59: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P7 ($X_2 = 1,743$).....	100
FIGURA 60: FATOR DE EMPACOTAMENTO (FEA) DA FASE Γ_N , EM FUNÇÃO DE SUA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO.....	101
FIGURA 61: POSIÇÕES DOS PICOS DA ESTRUTURA TRICLÍNICA E O DIFRATOGRAMA DA FASE Γ_N (2), DA AMOSTRA P6.....	102
FIGURA 62: AJUSTE DOS PICOS (111) E (200) DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P3.....	104
FIGURA 63: AJUSTE DOS PICOS (111) E (200) DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P4.....	105
FIGURA 64: AJUSTE DOS PICOS (111) E (200) DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P5.....	106
FIGURA 65: AJUSTE DOS PICOS (111) E (200) DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P6.....	107
FIGURA 66: AJUSTE DOS PICOS (111) E (200) DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P7.....	108
FIGURA 67: ESQUEMA DAS REGIÕES DA CAMADA NITRETADA DA AMOSTRA P6.....	109
FIGURA 68: ÁREA RELATIVA DAS FASES FORMADAS DURANTE A NITRETAÇÃO EM DIFERENTES PRESSÕES.....	110
FIGURA 69: PARÂMETRO DE REDE PARA CADA PLANO (HKL) EM FUNÇÃO DE $(\cos\theta \cdot \cot\theta)$	111
FIGURA 70: PROBABILIDADE DE FALHA POR EMPILHAMENTO EM FUNÇÃO DA DISTORÇÃO E DA ESTRUTURA CFC.....	113
FIGURA 71: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P3, COM INCIDÊNCIA DE 2º DO FEIXE DE RAIOS X.....	114
FIGURA 72: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P4, COM INCIDÊNCIA DE 2º DO FEIXE DE RAIOS X.....	115
FIGURA 73: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P5, COM INCIDÊNCIA DE 2º DO FEIXE DE RAIOS X.....	116
FIGURA 74: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P6, COM INCIDÊNCIA DE 2º DO FEIXE DE RAIOS X.....	117
FIGURA 75: AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P7, COM INCIDÊNCIA DE 2º DO FEIXE DE RAIOS X.....	118
FIGURA 76: PICOS DAS FASES Γ' (Fe_4N) E E ($Fe_{2+x}N$), E OS DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	120
FIGURA 77: VIABILIDADE CELULAR DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO E NITRETADAS A DIFERENTES.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: PARÂMETROS DA ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE Γ' - Fe_4N	30
TABELA 2: PARÂMETROS HIPERFINOS DA FASE Γ' - Fe_4N	30
TABELA 3: PARÂMETROS DA ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE E - $Fe_{2+x}N$	31
TABELA 4: PARÂMETROS HIPERFINOS DA FASE E - $Fe_{2+x}N$	32
TABELA 5: PARÂMETROS DA ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE Z - Fe_2N	33
TABELA 6: PARÂMETROS HIPERFINOS DA FASE Z - Fe_2N	33
TABELA 7: PARÂMETROS HIPERFINOS DA FASE Γ_N	35
TABELA 8: ELEMENTOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, VALORES TABELADOS E DAS ANÁLISES QUÍMICAS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR CENTELHA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.....	42
TABELA 9: VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO.....	61
TABELA 10: MÉDIA DOS VALORES DAS LARGURAS DA REGIÃO AMARELO E PRETA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.....	63
TABELA 11: VALORES DAS ESPESSURAS MÉDIAS DA CAMADA NITRETADA DE CADA REGIÃO DAS AMOSTRAS P3 A P7.....	66
TABELA 12: VALORES MÉDIOS DA DUREZA E DA PENETRAÇÃO DO INDENTADOR NAS REGIÕES DA BORDA, INTERMEDIÁRIA E CENTRAL.....	71
TABELA 13: VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE NO HALO (REGIÃO DA BORDA) E APÓS O HALO (REGIÕES INTERMEDIÁRIA + CENTRAL).....	73
TABELA 14: VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE RA E RZI.....	76
TABELA 15: VALORES MÉDIOS DO COEFICIENTE DE ATRITO (M), DE DESGASTE (Σ) E DA MASSA PERDIDA.	78
TABELA 16: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L NÃO NITRETADO.....	82
TABELA 17: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA P3.....	83
TABELA 18: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA P4.....	85
TABELA 19: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA P5.....	87
TABELA 20: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA P6.....	88
TABELA 21: PARÂMETROS HIPERFINOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA P7.....	89
TABELA 22: VALORES DA POSIÇÃO DOS PICOS (111) E (200) E CÁLCULOS PRELIMINARES DO PARÂMETROS DE REDE E DA DISTORÇÃO DA REDE (E) DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	96
TABELA 23: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P3.....	97
TABELA 24: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P4.....	98
TABELA 25: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P5.....	99
TABELA 26: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P6.....	99
TABELA 27: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P7.....	100
TABELA 28: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P3.....	104
TABELA 29: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P4.....	105
TABELA 30: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P5.....	106
TABELA 31: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P6.....	107
TABELA 32: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P7.....	108
TABELA 33: VALORES MÉDIOS DA PROBABILIDADE DE FALHA DE EMPILHAMENTO E DO PARÂMETRO DE REDE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS A DIFERENTES PRESSÕES.....	109
TABELA 34: VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS DE REDE PARA OS TRÊS MÉTODOS, E DA PROBABILIDADE DE FALHA DE EMPILHAMENTO (A) E DA DISTORÇÃO E DA ESTRUTURA.....	112
TABELA 35: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DA AMOSTRA P3.....	114
TABELA 36: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P4.....	116
TABELA 37: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P5.....	117
TABELA 38: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P6.....	118
TABELA 39: PARÂMETROS DAS FASES UTILIZADAS NO AJUSTE DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA P7.....	119

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- (hkl) - Plano cristalográfico
- ~ - Símbolo para indicar que um número é aproximado a este valor
- μ - Coeficiente de Atrito
- ⁵⁷Co - Isótopo 57 do átomo de Cobalto
- ⁵⁷Fe - Isótopo 57 do átomo de Ferro
- A - Unidade de Corrente Elétrica: Ampère
- Å - Unidade de Distância: Angstrom
- A.R. - Área Relativa
- a_{hkl} - Parâmetro de Rede para o plano cristalino (hkl)
- AISI - *American Iron and Steel Institute*
- Al - Elemento Químico: Alumínio
- a_{γ} - Parâmetro de Rede da matriz
- a_{γ_N} - Parâmetro de Rede da fase γ_N
- B.D. - Bomba Difusora
- B.M. - Bomba Mecânica
- C - Elemento Químico: Carbono
- C.G. - Controlador de Gases
- CA - Corrente Alternada
- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CC - Corrente Contínua
- CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
- CEMS - Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão
- CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada
- C_N - Concentração de Nitrogênio
- Co - Elemento Químico: Cobalto
- Cr - Elemento Químico: Crômio
- Cr₂₃C₆ - Carboneto de Cromo
- CrN e Cr₂N - Nitretos de Cromo
- CRYSTMET[®] - Banco de Dados Cristalográficos para Metais e fases Metálicas
- Cu - Elemento Químico: Cobre
- Cu-K α - Transição Eletrônica (Camada L para K) do átomo de Cobre
- CXMS - Espectroscopia Mössbauer de Raios-X de Conversão
- DF - Departamento de Física
- DIN - Norma Técnica da Alemanha (*Deutsches Institut für Normung*)
- DRX - Difração de Raios X
- EM - Espectroscopia Mössbauer
- et.al. - Abreviatura para indicar que há mais autores, sendo a tradução: entre outros
- eV - Unidade de Energia: Elétron-Volt
- EXPGUI - Graphical User Interface (GUI) editor for GSAS
- F_A - Força de Atrito
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Fe - Elemento Químico: Ferro
- FEA - Fator de Empacotamento Atômico
- FeN - Nitreto de Ferro
- F_N - Força Normal
- g - Unidade de Massa: Grama

g/cm^3	-	Unidade de densidade volumétrica
GIH-CIM	-	Grupo de Interações Hiperfinas e Ciência dos Materiais
GPa	-	Unidade de Pressão: Gigapascal
GSAS	-	<i>General Structure Analysis System</i>
H	-	Elemento Químico: Hidrogênio
h k l	-	Índices de Miller
HCl	-	Ácido Clorídrico
HNO_3	-	Ácido Nítrico
HV	-	Medida de Dureza: Hard Vickers
ICSD	-	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IPEN	-	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ISO	-	Norma Técnica Internacional
LFA	-	Laboratório de Física Aplicada
LFS	-	Laboratório de Fenômenos de Superfície
LNLS	-	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	-	Massa
mm/s	-	Unidade de velocidade
mA.cm^{-2}	-	Unidade de Densidade de Corrente Elétrica
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	-	Elemento Químico: Manganês
mN	-	Unidade de Força: Milinewton
Mo	-	Elemento Químico: Molibdênio
N	-	Elemento Químico: Nitrogênio
Nb	-	Elemento Químico: Nióbio
Ni	-	Elemento Químico: Níquel
$^{\circ}\text{C}$	-	Unidade de Temperatura: Grau Celsius
P	-	Elemento Químico: Fósforo
PPGFIS	-	Programa de Pós-Graduação em Física
PX	-	Amostra nitretada a X Torr
Q	-	Taxa de desgaste
r	-	Raio da Trilha
R.P.M.	-	Rotações por Minuto
Ra	-	Rugosidade Média Aritmética
Rh	-	Elemento Químico: Ródio
RzI	-	Profundidade Média da Rugosidade
S	-	Elemento Químico: Enxofre
s	-	Unidade de Tempo: Segundo
S2003	-	Software de análise de DRX (cedido pelo Prof. Dr. Rogério Machado)
Si	-	Elemento Químico: Silício
T	-	Unidade de Campo Magnético: Tesla
Ti	-	Elemento Químico: Titânio
Torr	-	Unidade de Pressão
UFSCar	-	Universidade Federal de São Carlos
USP	-	Universidade de São Paulo
V	-	Elemento Químico: Vanádio
	-	Unidade de Tensão Elétrica
W	-	Elemento Químico: Tungstênio
	-	Unidade de Potência: Watt
w	-	Velocidade Angular
XRD1 e XRD2	-	Linhas de difração de raios X do LNLS

- α - Estrutura do ferro conhecida como ferrita (αFe)
 Ângulo da estrutura cristalina entre os parâmetros b e c
 Probabilidade de falha por empilhamento.
- α'' - Nitreto de Ferro - Fe_{16}N_2
- β - Ângulo da estrutura cristalina entre os parâmetros a e c
- Γ - Largura de linha
- γ - Estrutura do ferro conhecida como austenita (γFe)
 Ângulo da estrutura cristalina entre os parâmetros a e b
- γ' - Nitreto de ferro Fe_4N
- $\gamma\text{-Fe}$ - Estrutura cristalina do Ferro, conhecida como austenita
- γ_{N} - Austenita Expandida
- $\gamma_{\text{N}}(\text{m})$ - Austenita Expandida Magnética
- $\gamma_{\text{N}}(\text{p})$ - Austenita Expandida Paramagnética
- δ - Desvio Isomérico Nuclear
- ΔV - Volume do Material Removido
- ε - Nitreto de ferro $\text{Fe}_{2+\text{X}}\text{N}$
 Distorção da estrutura CFC da fase γ_{N}
 Desdobramento quadrupolar
- ζ - Nitreto de ferro Fe_2N
- θ - Ângulo de incidência do feixe de raios X
- $\Delta\theta$ - Passo utilizado nas análise de DRX
- λ - Comprimento de Onda
- μ - Coeficiente de Atrito
- μm - Unidade de Distância: Micrometro
- ρ - Densidade Volumétrica
- σ - Coeficiente de desgaste
 Constante de Vergard

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são conhecidos por apresentarem boas propriedades físico-químicas para uma vasta aplicação industrial e biológica, principalmente nas aplicações onde boa resistência à corrosão é uma propriedade importante. Porém, para algumas situações especiais, onde são necessários materiais com alta dureza e resistência ao desgaste, o seu uso fica limitado [1-6]. Se essas propriedades forem aperfeiçoadas, a sua aplicação poderá então ser bem mais ampla, tanto na área industrial como na biológica.

A nitretação a plasma é uma das técnicas bastante utilizadas para a modificação superficial de materiais, pois proporciona a produção de materiais com melhores propriedades combinadas de resistência mecânica, ao desgaste e à corrosão. Além disso, é um processo ecologicamente favorável, uma vez que não produz resíduo [7, 8].

É conhecido da literatura que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ocorre devido à presença em sua composição do cromo [2-4, 8, 9], devido ao fato deste originar um filme fino e aderente, conhecido como camada passiva, que o protege de ataques corrosivos. Portanto não é interessante que o cromo da estrutura seja precipitado e forme nitretos de cromo, pois reduziria a resistência à corrosão [7]. Borgioli et. al. [2] observaram que essa precipitação só ocorre em quantidades significativas, quando o processo de nitretação é realizado em temperaturas superiores a 450 °C.

Esse processo produz uma camada superficial, cujas principais fases formadas são: fase metaestável conhecida como austenita supersaturada ou expandida; γ' (ou Fe_4N) – fase cúbica; ϵ (ou Fe_{2+x}N) - fase hexagonal compacta; e os nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) [10], as quais influenciam nas propriedades do material. A formação e proporção dessas fases dependem bastante dos parâmetros utilizados durante o processo da nitretação [11]. Um estudo sistemático no aço inoxidável AISI 316L vem sendo realizado no grupo de pesquisa onde se desenvolveu este trabalho, variando alguns parâmetros, como tempo e temperatura [12], sendo que este produz maiores diferenças nas propriedades apresentadas pela camada formada. A melhor combinação das propriedades foi obtida para temperatura de 400 °C e tempo de 4h.

A fase austenita expandida, demonstra ter boas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão e vem sendo apontada como a principal fase

responsável pela melhoria destas propriedades nos aços inoxidáveis austeníticos nitretados [9]. Em relação à nomenclatura, várias são as denominações, tais como: "**fase S**" [13] devido ao termo supersaturado; "**fase ϵ '**" [14] devido à grande região de nitrogênio, como da fase ϵ (Fe_{2+x}N) no diagrama Fe-N e também devido à estrutura tetragonal; "**fase m**" [15] devido ao termo metaestável da estrutura; e finalmente "**fase γ_N** " [16, 17] devido à estrutura ser cúbica de face centrada igual à da matriz. Quanto à estrutura cristalina, várias são propostas, como: tetragonal, triclínica, monoclínica, cúbica, entre outras [13-21], mas nenhuma delas é ainda conclusiva. Devido ao fato da literatura atualmente indicar o nome da fase γ_N e devido ao fato da estrutura cúbica ser a mais indicada, esta será a nomenclatura utilizada neste trabalho.

Muitos autores indicam essa fase (γ_N) como sendo a única formada durante o processo de nitretação para temperaturas em torno de 400 °C [4, 22, 23]. Tais, estudos, na grande maioria, caracterizam a camada nitretada através da técnica de Difração de Raios X (DRX), utilizando feixes característicos do Cu-K α . Uma das características dos difratogramas, é que a fase em questão possui linhas de difração alargadas, dificultando a sua análise, uma vez que a maioria das outras fases, formadas na superfície, apresentam ângulos de difração bastante próximos ao desta fase ou ao da matriz. Pode-se melhorar esta análise utilizando comprimentos de onda dos raios X diferentes dos usualmente utilizados ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$), por exemplo, através de radiação síncrotron. Até o momento, poucos autores exploraram este recurso [18, 20, 24, 25]; entre eles, Fewell, que testou dez diferentes estruturas [20] para explicar os seus difratogramas, indicando a triclínica como a mais adequada.

As linhas de difração da austenita expandida tem a característica de sempre estar à esquerda da austenita (matriz), em ângulos menores, devido à introdução do nitrogênio na estrutura. Porém, apesar da aparente simplicidade, não há um consenso nem quanto à sua nomenclatura [26], nem à sua estrutura, como dito acima. A complexidade se deve ao pico difratado do plano (200), que é mais deslocado em relação ao da matriz do que os outros, além de apresentar uma expansão anormal de sua largura, conforme observado por muitos autores [15, 21, 27-30]. Uma explicação bastante provável, além das diferentes estruturas, é que essa expansão é devida ao stress e/ou falha de empilhamento na estrutura cúbica original.

Por outro lado, resultados de um trabalho de Ozturk et. al. [30], usando DRX, em que subcamadas da camada nitretada vão sendo gradualmente retiradas, sugerem que a camada nitretada formada pode ser decomposta em várias subcamadas referentes

às fases γ_N com diferentes concentrações de nitrogênio. Essa decomposição não vem sendo considerada em publicações posteriores, que utilizam somente uma fase para explicar os difratogramas. Porém a decomposição da fase γ_N proposta por Ozturk concorda com outros resultados que o mesmo autor obtém, pela técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) [17, 30, 31]. A análise via espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) indica dois tipos da fase austenita expandida, uma delas com características magnéticas e outra, paramagnética [17, 31]. Em trabalhos anteriores, realizados no grupo, resultados de CEMS mostraram que para baixas pressões do gás nitretante [7], apenas a fase paramagnética se forma, enquanto as fases magnéticas se formam para mais altas pressões [8, 12]. Os resultados também mostraram que a camada nitretada superficial não é formada somente pela fase γ_N , como é descrito na literatura, chegando a concentração dos nitretos de ferro (fases ϵ e γ') a ser superior à da fase γ_N , dependendo das condições da nitretação.

Os estudos aqui apresentados, visam ampliar o estudo sistemático do grupo, em relação à influência dos parâmetros da nitretação, e principalmente entender melhor essa fase γ_N . Para isso, amostras de AISI 316L foram nitretadas à temperatura de 400 °C por 4h, com variação da pressão, no intervalo de 3 a 7 Torr, objetivando intensificar as diferentes características do ponto de vista magnético e estrutural da fase γ_N . Na caracterização, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia Mössbauer e difração de radiação síncroton com dois comprimentos de onda diferentes, sendo que ambos os resultados foram analisados, usando a decomposição da fase γ_N acima mencionada. Nos ajustes dos difratogramas foram testadas duas estruturas diferentes, a triclinica e a cúbica de face centrada com falha por empilhamento.

Os capítulos seguintes são assim distribuídos: no capítulo 2 apresentam-se os objetivos desta tese. No capítulo 3 são descritas sucintamente as características dos aços inoxidáveis, além das estruturas cristalinas dos nitretos de ferro. Ainda neste capítulo é apresentado um breve resumo do processo de nitretação a plasma e da maioria das técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos utilizados. São apresentados e discutidos os resultados e conclusão nos capítulos 5 e 6 e finalmente são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas, nos capítulos 7 e 8.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é investigar as fases formadas na superfície de amostras de aço inoxidável AISI 316L nitretadas a plasma a diferentes pressões e correlacioná-las com as propriedades mecânicas e tribológicas das amostras.

Para alcançar tal objetivo, alguns objetivos específicos são necessários, como:

- Obter diferentes proporções das fases formadas em amostras de aço inoxidável AISI 316L nitretadas a plasma, variando a pressão de tratamento;
- Investigar a estrutura e propriedades magnéticas das fases formadas por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer;
 - Utilizar modelos matemáticos para interpretações desses resultados;
- Realizar medidas das propriedades tribológicas e mecânicas das amostras e correlacionar com as fases formadas.
- Realizar testes preliminares de biocompatibilidade.

3. NOÇÕES BÁSICAS DOS CONCEITOS ENVOLVIDOS NO TRABALHO

Este capítulo consiste em um breve resumo das noções básicas referentes aos diversos tópicos envolvidos neste trabalho, ou seja, ao material constituinte das amostras, ao processo de nitretação, à estrutura cristalina dos nitretos de ferro.

3.1. Aço Inoxidável

Os aços são ligas metálicas compostas por ferro e carbono, porém sempre contêm outros elementos químicos secundários. Se a liga contiver no mínimo 10,5 % em massa de cromo, esses aços recebem uma denominação específica: Aço Inoxidável, devido à sua boa resistência à corrosão.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis é atribuído às pesquisas realizadas por Harry Brearly em 1912 na Inglaterra, com um liga de ferro e cromo (aproximadamente 13 % em massa de cromo). Neste estudo observou que esta liga resistia à maior parte dos reagentes que eram frequentemente utilizados em metalografia. A partir daí, denominou esta liga de *stainless steel* (traduzido literalmente como “aço sem manchas”). Paralelamente, em um estudo na Alemanha no mesmo ano, uma liga elaborada de ferro, cromo e níquel, resistiu por vários meses a vapores agressivos contidos no laboratório [32, 33].

O valor mínimo do cromo na liga foi obtido através de estudos em atmosferas rurais, onde foi observada grande diminuição da velocidade de oxidação destas ligas na medida em que se aumentou a quantidade deste elemento, como mostra a figura 1. O valor de 10,5 % em massa foi o mínimo para a liga não sofrer corrosão atmosférica em um estudo de 52 meses [32, 33].

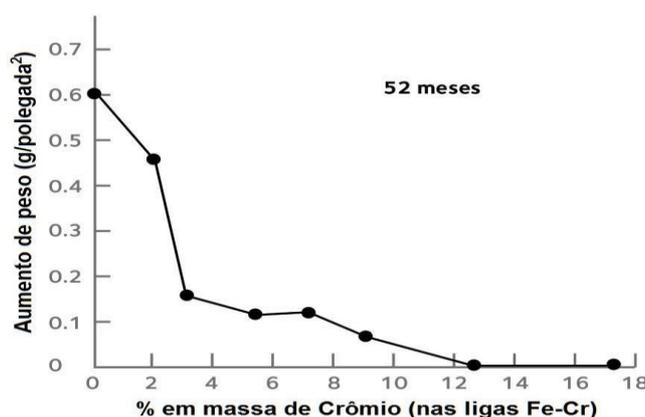


Figura 1: Velocidade de oxidação em relação à concentração em massa de cromo na liga Fe-Cr em estudos em atmosferas rurais [32].

3.1.1. Elementos da liga

Como descrito anteriormente, vários são os elementos secundários adicionados à liga do aço que têm influência nas suas propriedades, tais como [34-36]:

- **Crômio (Cr):** elemento mais importante da liga, pois é o principal responsável pelo aumento da resistência à corrosão. Eleva a temperabilidade e ligeiramente a resistência mecânica. Porém, a adição de Cr deve ser controlada, pois desestabiliza a fase austenita (γ -Fe), favorecendo a formação de outras fases.

- **Níquel (Ni):** principal estabilizador da austenita, que juntamente com o cromo, aumenta a resistência à corrosão.
- **Carbono (C):** aumenta a resistência mecânica do aço. Porém, mesmo para baixos teores, pode ocasionar a corrosão intergranular, devido ao fato do aço inoxidável austenítico, quando aquecido na faixa de temperatura entre 420 e 870 °C, formar o carboneto de cromo $Cr_{23}C_6$ junto aos contornos dos grãos, fenômeno conhecido como “sensitização”.
- **Molibdênio (Mo):** na presença de níquel e cromo, melhora a resistência à corrosão e aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas.
- **Enxofre (S):** utilizado para facilitar a usinagem do material, resultando num custo de fabricação mais baixo. Sempre é tratado com uma impureza, com teor máximo de 0,05 % em massa.
- **Manganês (Mn):** também atua como estabilizador da austenita. Possui pequena influência na resistência à corrosão e diminui os efeitos devidos à presença do S na liga.
- **Silício (Si):** aumenta a resistência à oxidação. Quando em solução sólida, aumenta a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica do material em altas temperaturas.
- **Cobre (Cu):** geralmente considerado como impureza na maioria dos aços, pois causa falha a quente. É adicionado para melhorar a resistência à corrosão em alguns aços, e em outros a resistência e dureza através de tratamentos térmicos, contudo, nota-se uma diminuição na elasticidade.
- **Tungstênio (W):** aumenta a temperabilidade, a dureza e resistência a altas temperaturas, porém reduz a condutividade térmica do aço.
- **Cobalto (Co):** aumenta a resistência a altas temperaturas e as resistências à tração, corrosão e erosão, entretanto diminui a temperabilidade
- **Vanádio (V):** adicionado em pequenas quantidades aumenta a dureza a quente e diminui o tamanho de grão, aumentando também o limite de resistência à tração e o limite de escoamento.
- **Fósforo (P):** é uma impureza encontrada em todos os aços, devido à contaminação da matéria prima, com teor máximo de 0,05 % em massa.
- **Nióbio (Nb):** adicionado para aumentar a temperabilidade, assim como a resistência e dureza através do refinamento do grão.

- **Alumínio (Al):** normalmente adicionado em pequenas quantidades, exercendo eficientemente a função de desoxidante, assim como aumenta a resistência e dureza através do refinamento do grão.

- **Titânio (Ti):** adicionado em pequenas quantidades para aumentar a resistência e dureza através do refinamento do grão.

3.1.2. Resistência à corrosão

A resistência dos aços inoxidáveis se deve à formação de um fino filme superficial e aderente (aproximadamente 30–50 Å [33, 37]), chamado de camada passiva, que protege o metal do ataque químico em grande variedade de meios oxidantes. Esse filme é composto de óxidos dos principais metais constituintes do aço, em especial o de cromo [38].

As características dessa camada passiva, presente em toda a superfície do material, são basicamente [37, 38]: volatilidade praticamente nula, formação espontânea na presença de oxigênio, auto-regenerável, baixa porosidade, alta resistência mecânica (boa aderência), alta resistividade elétrica, difícil transporte catiônico e baixa solubilidade.

3.1.3. Classificação dos aços inoxidáveis

A classificação dos aços inoxidáveis é feita de acordo com a natureza da sua estrutura: austeníticos (cúbica de face centrada), ferríticos (cúbica de corpo centrado) e martensíticos (tetragonal de corpo centrado) [39, 40]. A relação entre as suas classificações e as porcentagens de cromo e níquel, é esquematizada na figura 2.

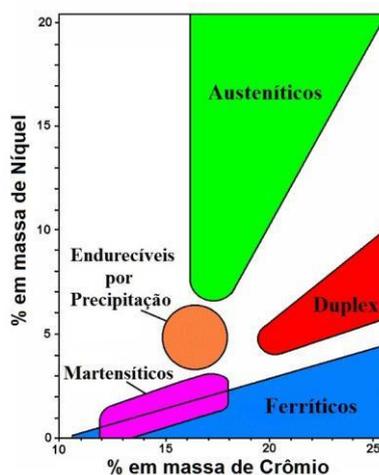


Figura 2: Regiões dos tipos de aços inoxidáveis [39]

3.1.3.1. Austeníticos

São ligas de Fe-Cr-Ni, com as porcentagens de 16 a 26 e 8 a 22 % em massa de Cr e Ni, respectivamente [40]. Devido à presença de crômio e níquel nesta estrutura, este tipo possui a maior resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis. Estes aços tem alta ductibilidade, podem ser trabalhados a altas temperaturas (até 925 °C) e também a baixas temperaturas, inclusive para aplicações criogênicas (abaixo de 0 °C). Podem ainda ser endurecidos a frio, técnica conhecida como encruamento.

3.1.3.2. Martensíticos

São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 11 a 13 % em massa de Cr [40]. São endurecidos por tratamento térmico, conseguindo níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza.

3.1.3.3. Ferríticos

São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 15 a 18 % em massa de Cr [40]. Estes aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico, e possuem melhor resistência à corrosão do que os martensíticos, por apresentarem maior teor de crômio. São muito usados em materiais gerais de construção, por serem relativamente baratos e facilmente conformados (dobrados, furados, cortados, etc.).

3.1.3.4. Duplex

Estes aços possuem uma estrutura mista de austenita e ferrita, portanto tem as características combinadas destes. É resistente à corrosão sob tensão, embora não tanto quanto os ferríticos, porém sua tenacidade é maior que a destes, mas inferior à dos austeníticos. Estes aços possuem resistência à corrosão igual ou próxima aos dos aços AISI 304 e AISI 316 [39].

3.1.3.5. Endurecíveis por precipitação

Estes aços são endurecidos por tratamento de envelhecimento e, portanto tem algumas similaridades com os martensíticos, todavia o processo metalúrgico para o endurecimento é diferente. Normalmente tem a estrutura martensítica, sendo assim ferromagnéticos [39].

Existe o mito de que todos os aços inoxidáveis não são ferromagnéticos. No entanto, esta afirmação só vale para os austeníticos, que contém Níquel em sua composição. Além disso, estes aços inoxidáveis resistem a temperaturas altas e baixas, tem boa ductibilidade e possui superfície lisa e pouco porosa. Devido a essas propriedades, têm sido largamente usados em indústrias alimentares, aeronáutica, ferroviária, naval, petrolífera, construção civil e arquitetura. Algumas ligas são ainda bastante utilizadas como biomaterial em implantes ortopédicos.

3.2. Estruturas cristalinas dos Nitretos de Ferro.

Neste trabalho as amostras de aço inoxidável AISI 316L foram submetidas ao processo de nitretação a plasma, o que torna relevante a apresentação das possíveis estruturas das fases formadas durante o processo. Para isto é interessante a visualização do diagrama de fases do sistema Fe-N, demonstrado na figura 3.

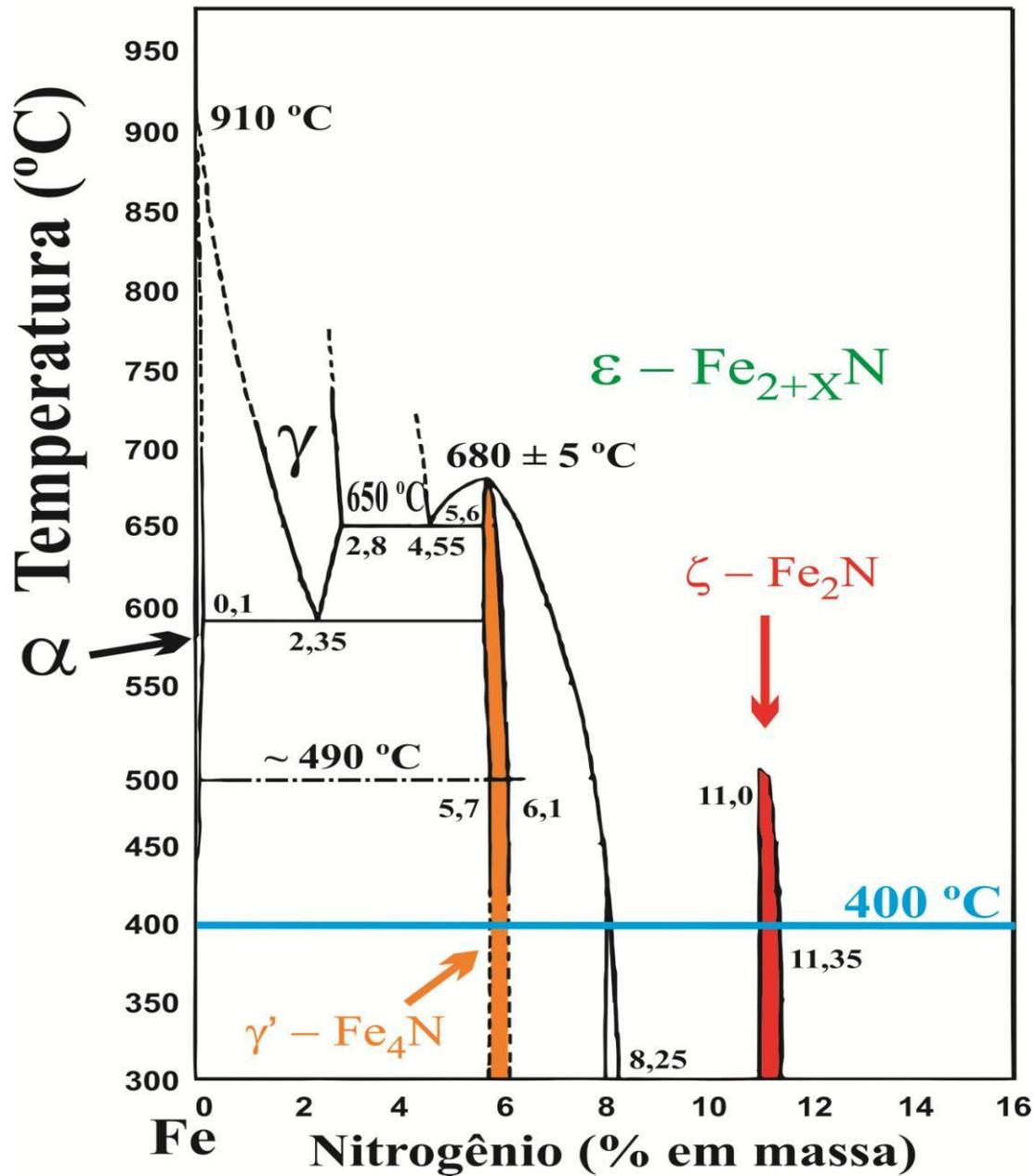


Figura 3: Diagrama de fases do sistema Fe-N [41].

Através da análise do diagrama, é possível observar as seguintes fases sólidas neste diagrama:

- **Fase α :** conhecida como ferrita, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).
- **Fase γ :** conhecida como austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

• **Fases ϵ (Fe_{2-3}N), γ' (Fe_4N) e ζ (Fe_2N):** são nitretos importantes na nitretação, e serão descritas posteriormente.

O diagrama de fases na região da temperatura utilizada neste trabalho, 400 °C, mostra que a única fase que não é um nitreto é a ferrita (α), com limite de solubilidade de 0,1% em massa de nitrogênio, e acima deste valor, começa a precipitação dos compostos intermetálicos conhecidos como nitretos.

Pelo diagrama percebe-se que o primeiro nitreto a ser formado é a fase γ' , em seguida a fase ϵ e posteriormente a fase ζ .

A seguir serão apresentados alguns detalhes das características cristalinas destes nitretos, juntamente com a fase austenita supersaturada de nitrogênio, γ_{N} .

3.2.1. Fase γ' - Fe_4N

Este nitreto é vastamente estudado devido às suas excelentes propriedades magnéticas. A sua estrutura cristalina é a CFC, sendo estável à temperaturas abaixo de 450 °C, com magnetização de saturação entre 1,8 e 1,9 T [42-45].

Podemos considerar a sua estrutura como sendo a rede da austenita (γ), com dois sítios não equivalentes para os átomos de Ferro, sendo nos vértices do cubo (posição I) e nas faces centradas do cubo (posição II), com um átomo de nitrogênio na posição intersticial central [42-47], como mostra a figura 4.

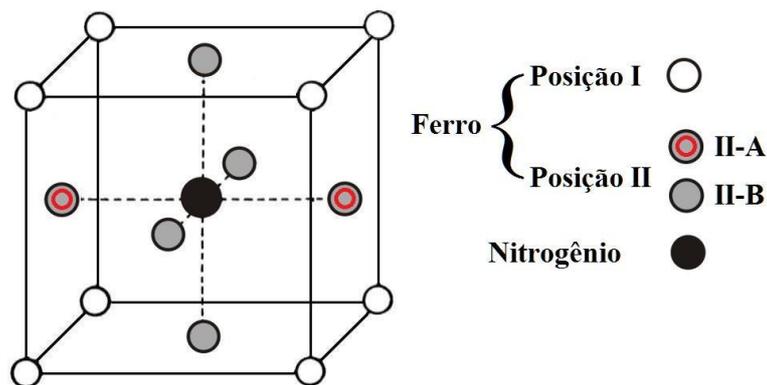


Figura 4: Estrutura cristalina da fase γ' .

O parâmetro de rede dessa estrutura depende da concentração de nitrogênio, pois possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1 % em massa de nitrogênio, sendo de 3,787 e 3,803 Å, respectivamente.

As tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, para a fase γ' , os parâmetros da estrutura cristalina e hiperfinos, onde H é o campo hiperfino magnético, ε é o desdobramento quadrupolar, que é o do desdobramento do nível de energia do estado excitado do ^{57}Fe , com spin 3/2, devido à interação hiperfina de quadrupolo elétrico e δ é o deslocamento isomérico em relação ao $\alpha\text{-Fe}$, que é o do deslocamento dos níveis de energia do núcleo, devido à interação hiperfina de monopolo elétrico.

Tabela 1: Parâmetros da estrutura cristalina da fase γ' - Fe_4N

Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede (Å)	Cód. CRYSTMET®	Ref.
CFC	F m -3 m (225)	3,790 ± 0,001	16247	[48]

Tabela 2: Parâmetros hiperfinos da fase γ' - Fe_4N

Sítio	H (T)	ε (mm/s)	δ (mm/s)	Área Relativa (%)	Ref.
Fe I	34,10	0	0,22	25	[47, 49]
Fe II - A	21,72	- 0,24	0,29	50	
Fe II - B	21,89	0,45	0,29	25	

3.2.2. Fase ε - Fe_{2-3}N

Este nitreto é um dos mais estudados, possivelmente devido à sua facilidade de crescimento [42]. A sua estrutura é hexagonal compacta, onde os átomos de ferro ocupam as posições da rede, enquanto que os interstícios octaédricos são preenchidos pelos átomos de nitrogênio, em planos paralelos ao eixo c, localizados em c/4 e 3c/4, de modo que a distância interplanar é c/2 [50], como mostra a figura 5.

Quando a concentração de nitrogênio for de 11,1 % em massa, esta fase estende-se até quase à composição Fe_2N , conhecida por fase ζ [51].

Devido à grande região que compreende a fase ε na figura 3, a concentração de nitrogênio é responsável pelos parâmetros da rede e as suas propriedades magnéticas. Aumentando-se a concentração de nitrogênio nesta fase, os valores do parâmetro de

rede se expandem, enquanto a temperatura de Curie cai drasticamente, indo de 535 K, para a fase Fe_3N , para 9 K, para a fase Fe_2N [42]. À temperatura ambiente, a mudança na temperatura de Curie, corresponde a uma gradual mudança do caráter magnético desta fase, indo de ferromagnética para paramagnética [52].

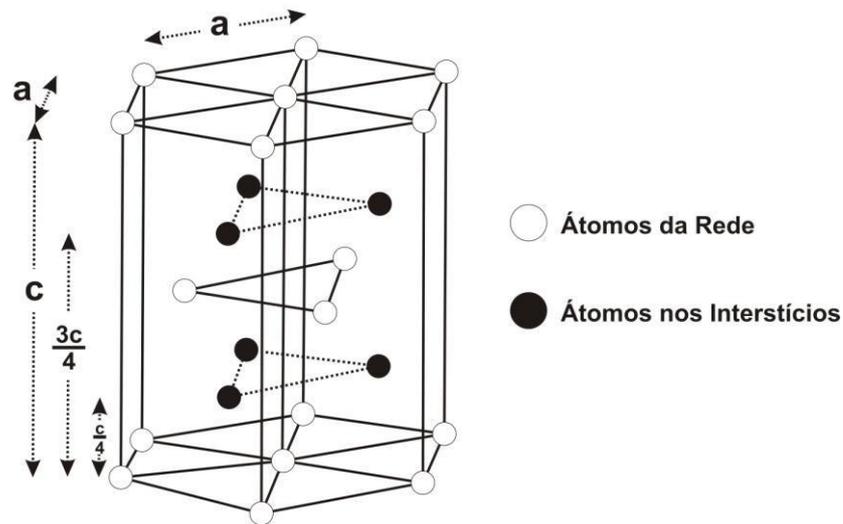


Figura 5: Estrutura cristalina da fase ϵ [51].

As tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros da estrutura cristalina e hiperfino da fase ϵ , respectivamente.

Tabela 3: Parâmetros da estrutura cristalina da fase ϵ - Fe_{2+x}N

Fase	Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede $\pm 0,001$ (Å)		Código	Ref.
			a	c		
$\text{Fe}_{2,041}\text{N}$	Hexagonal	$P 6_3 2 2$ (182)	4,802	4,427	CRYSTMET-525948	[53]
$\text{Fe}_{2,308}\text{N}$			4,762	4,412	ICSD-93175	[54]
$\text{Fe}_{2,410}\text{N}$			4,736	4,388	ICSD-93180	[54]
$\text{Fe}_{2,421}\text{N}$			4,742	4,401	ICSD-93174	[54]
$\text{Fe}_{2,427}\text{N}$			4,743	4,407	ICSD-93196	[54]
$\text{Fe}_{2,429}\text{N}$			4,740	4,399	ICSD-93195	[54]
$\text{Fe}_{2,431}\text{N}$			4,750	4,417	ICSD-93197	[54]
$\text{Fe}_{2,433}\text{N}$			4,765	4,427	ICSD-93201	[54]
$\text{Fe}_{2,437}\text{N}$			4,758	4,423	ICSD-93199	[54]
$\text{Fe}_{2,445}\text{N}$			4,773	4,433	ICSD-93204	[54]
$\text{Fe}_{2,447}\text{N}$			4,754	4,420	ICSD-93198	[54]
$\text{Fe}_{2,455}\text{N}$			4,763	4,425	ICSD-93200	[54]
$\text{Fe}_{2,457}\text{N}$			4,769	4,429	ICSD-93202	[54]
$\text{Fe}_{2,459}\text{N}$			4,772	4,431	ICSD-93203	[54]
$\text{Fe}_{2,500}\text{N}$			4,724	4,386	CRYSTMET-527037	[55]
Fe_3N			4,692	4,367	CRYSTMET-100936	[56]
$\text{Fe}_{3,158}\text{N}$			4,683	4,371	CRYSTMET-528103	[57]

Tabela 4: Parâmetros hiperfinos da fase ϵ - Fe_{2+x}N

Fase	Sítio	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Área Relativa (%)	Ref.	
$\text{Fe}_{2,1}\text{N}$	Fe II	-	0,385	0,280	15,42	[49]	
	Fe III	-	0,280	0,428	84,58		
$\text{Fe}_{2,4}\text{N}$	Fe II	17,9	0	0,28	47,6		
	Fe III	7,8	0	0,35	52,4		
Fe_3N	Fe II	24,6	0	0,28	100		[58]
$\text{Fe}_{2,47}\text{N}$	Fe II	18,6	-	0,35	52		
	Fe III	8,4	-	0,41	48		
$\text{Fe}_{2,67}\text{N}$	Fe I	27,3	-	0,26	3		
	Fe II	20,5	-	0,34	61		
	Fe III	9,95	-	0,40	36		
$\text{Fe}_{2,20}\text{N}$	1	0	0,29	0,42	100	[59]	
$\text{Fe}_{2,08}\text{N}$	1	0	0,28	0,42	100		
Fe_3N	1	28,57	-	0,21	11,5		
	2	21,83	-	0,33	77		
	3	7,0	-	-	11,5		
$\text{Fe}_{3,2}\text{N}$	1	29,7	-	0,24	12	[60]	
	2	23,6	-	0,33	88		
$\text{Fe}_{2,02}\text{N}$	Fe-Q	-	0,36	0,40	100	[61]	
$\text{Fe}_{2,66}\text{N}$	Fe-II	22,0	-	0,34	62		
	Fe-III	11,2	-	0,41	34		
	Fe-Q	-	0,66	0,49	4		
$\text{Fe}_{2,60}\text{N}$	Fe-II	21,2	-	0,35	59		
	Fe-III	14,1	-	0,60	19		
	Fe-Q	-	0,70	0,30	22		
$\text{Fe}_{2,47}\text{N}$	Fe-II	21,1	-	0,32	59		
	Fe-III	11,0	-	0,40	35		
	Fe-Q	-	0,86	0,31	6		
Fe_{3+x}N	Fe I	16,8	-	-	-	[62]	
	Fe II	22,5	-	-	-		
Fe_{3+x}N	Fe I	17,0	-	0,22	-		
	Fe II	23,0	0,09	0,20	-		
	Fe III	33,5	-0,05	-0,13	-		
Fe_{3+x}N	Fe III	33,9	-0,01	-0,13	-		
Fe_{3+x}N	Fe I	5,9	-0,13	0,21	-		
	Fe II	20,9	-0,09	-0,17	-		
	Fe III	28,6	-0,12	-0,14	-		
Fe_{3+x}N	Fe I	7,0	0,06	0,03	-		
	Fe II	21,0	-0,05	0,18	-		
Fe_{3+x}N	Fe I	7,8	0,11	0,02	-		
	Fe II	15,7	0,16	0,18	-		

3.2.3. Fase ζ - Fe_2N

Como pode ser visto na figura 3, esta fase possui uma faixa estequiométrica bem estreita, de aproximadamente 11 a 11,35 % em massa de nitrogênio. A sua estrutura cristalina é ligeiramente distorcida da simetria hexagonal para a ortorrômbica, apresentada na figura 6, devido ao ordenamento dos átomos de nitrogênio sobre os sítios octaédricos [42]. Somente metade dos interstícios octaédricos estão ocupados por estes átomos, os quais estão mais afastados, tanto quanto possível, um dos outros. Esta fase é estável até 490 °C, evoluindo para a fase ϵ [51].

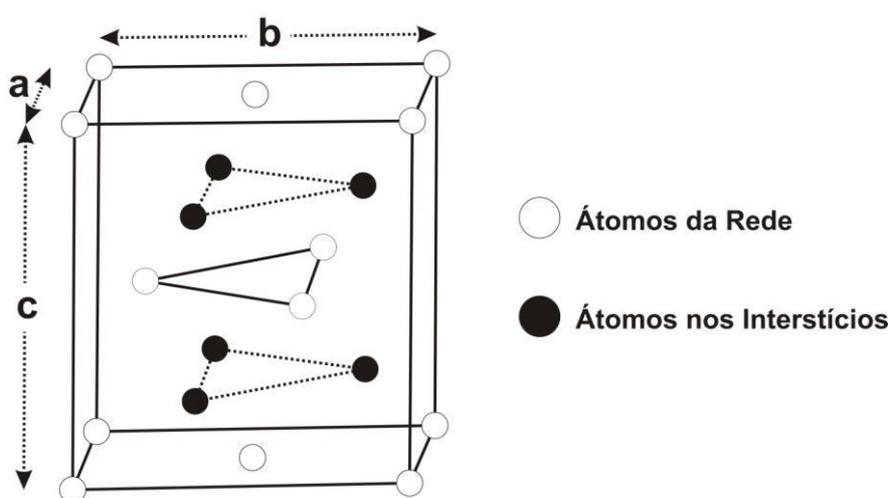


Figura 6: Estrutura cristalina da fase ζ [51].

As tabelas 5 e 6 apresentam os parâmetros da estrutura cristalina e hiperfino da fase ζ , respectivamente.

Tabela 5: Parâmetros da estrutura cristalina da fase ζ - Fe_2N

Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede $\pm 0,004$ (Å)			Cód. CRYSTMET®	Ref.
		a	b	c		
Ortorrômbica	P b c n (60)	4,423	5,531	4,821	493519	[63]

Tabela 6: Parâmetros hiperfinos da fase ζ - Fe_2N

	Sítio	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Área Relativa (%)	Ref.
Fe_2N	1	0,28	0,42	100	[58]
Fe_2N	1	0,35	0,40	-	[62]
	2	0,44	0,30	-	
	3	0,66	0,33	-	

3.2.4. Fase γ_N

Esta fase é conhecida como fase austenita expandida [16], mas pode receber outros nomes como fase **S** [64] ou fase **m** [65]. O entendimento desta fase ainda não é completo e seu estudo vem sendo motivo de várias publicações [2-4, 18, 66].

Quanto à estrutura desta fase, ainda persistem muitas dúvidas [18]. Muitos autores indicam que sua estrutura é a mesma da estrutura da fase γ do material, portanto cúbica. Entretanto, seu difratograma não concorda com um difratograma típico de estrutura cúbica, uma vez que apresenta o plano (200) com um deslocamento e expansão anormal de sua largura, em relação aos outros planos, conforme observado por muitos autores [15, 21, 27-30], sendo que a explicação para essa expansão é devido ao stress na estrutura e/ou falha no empilhamento neste plano.

Por outro lado, existem trabalhos que apontam que a distorção na estrutura cúbica pode ocasionar mudança na estrutura cristalina, sendo uma distorção tetragonal. O mesmo grupo [67] que indicou esta estrutura, descartou-a devido à ausência de certos picos adicionais que deveriam estar presentes nos difratogramas. Diante dessa evidência, outros autores apresentaram uma nova ideia, onde os ângulos entre os parâmetros de rede da CFC apresentam uma leve distorção ε , devido à presença do nitrogênio. Esta situação é descrita por uma estrutura triclinica [18, 68], onde as arestas da triclinica são iguais ($a = b = c$) e os ângulos entre elas são:

$$\alpha = 90 - \frac{\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{9\varepsilon}{8} \right) \quad \beta = 90 + \varepsilon \left(1 + \frac{7\varepsilon}{16} \right) \quad \gamma = 90 + \varepsilon \left(1 + \frac{11\varepsilon}{8} \right) \quad (1)$$

$$\text{onde,} \quad \varepsilon = \frac{180}{\pi} \cdot \left(\frac{a_{200}^2}{a_{111}^2} - 1 \right)$$

Convém reforçar que a austenita expandida apresenta boas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão e vem sendo apontada como a principal fase responsável pela melhoria das propriedades das amostras nitretadas por alguns autores [9, 17].

Willianson et. al. [17], demonstraram através de resultados de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, que esta fase pode apresentar tanto comportamento ferromagnético, como paramagnético. O primeiro ocorre para altas concentrações de

nitrogênio na solução, em torno de 30-40 % atômico, enquanto o segundo ocorre para concentrações mais baixas.

A tabela 7 apresenta os parâmetros hiperfinos da fase γ_N (m) e γ_N (p), referente à fase γ_N com comportamento magnético e ferromagnético, respectivamente. Como se vê, os valores desses parâmetros variam bastante, devido à distribuição de nitrogênio ao longo da camada.

Tabela 7: Parâmetros hiperfinos da fase γ_N .

Fase	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Ref.
γ_N (m)	12,4	-	0,22	[30]
	12,8	-	0,22	
	13,0	-	0,29	
	14,6	-	0,28	
	15,6	-	0,29	
γ_N (p)	-	-	0,03	[31]
	-	-	-0,009	
	-	-	-0,017	
	-	-	0,11	
	-	-	0,09	[69]
	-	-	-0,17	
	-	-	-0,20	
-	-	-0,23		

3.3. Nitretação a Plasma.

Nas últimas décadas observou-se um grande avanço no desenvolvimento e aplicações de técnicas para modificação superficial de materiais, que melhoram as suas propriedades tribológicas. Dentre elas podemos destacar a nitretação a plasma, que utiliza equipamento relativamente de baixo custo e de fácil operação, produzindo materiais com melhores propriedades combinadas de resistência mecânica, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Além disso, em relação à questão ambiental, é um processo ecologicamente favorável, uma vez que não produz resíduos.

3.3.1. O Plasma

O plasma, conhecido com o quarto estado da matéria, também denominado “descarga elétrica” ou “descarga luminescente”, é um gás ionizado parcialmente, ou seja, contém tanto espécies neutras como eletronicamente ionizadas, mas no geral é eletricamente neutro.

3.3.2. Descrição do processo

Como o plasma é um gás ionizado, a nitretação a plasma tem o seu início quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos em uma câmara contendo gás a baixa pressão (~ 1 Torr). As moléculas do gás são ionizadas, devido à sua colisão com os elétrons (que estão indo do cátodo até o ânodo). Estes íons, juntamente com outros elétrons, são acelerados devido à ação do campo elétrico, e colidem com outras partículas produzindo assim cada vez mais íons. As cargas produzidas geram uma corrente elétrica, que varia de acordo com a diferença do potencial aplicada entre os eletrodos, dada pela figura 7, conhecida como curva de Paschen. Esta curva apresenta regiões características bem definidas, sendo que somente a região destacada, conhecida como descarga anômala, interessa no processo de nitretação, devido à relação linear entre tensão e corrente. Nesta região, o eletrodo negativo (no processo de nitretação, o nome de cátodo é utilizado por convenção) é utilizado como porta amostra, e as amostras são uniformemente e completamente recobertas por uma camada luminescente visível (plasma), onde a densidade de corrente geralmente está entre $0,1$ e $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ em uma tensão entre 400 e 1200 V [70].

Essa região do cátodo é a mais importante na nitretação a plasma, pois a maioria dos eventos responsáveis pelas características das camadas nitretadas ocorrem nele [11]. Entre estes estão a emissão de elétrons secundários; dissipação de calor pelo bombardeio das partículas no cátodo (em torno de 90% da energia é perdida em forma de calor [71]); criação de defeitos na rede cristalina do cátodo (amostra); pulverização (*sputtering*) na superfície; deposição de nitretos (formados pelos átomos removidos no *sputtering* que recombina-se com os íons de nitrogênio do plasma); adsorção e difusão de nitrogênio.

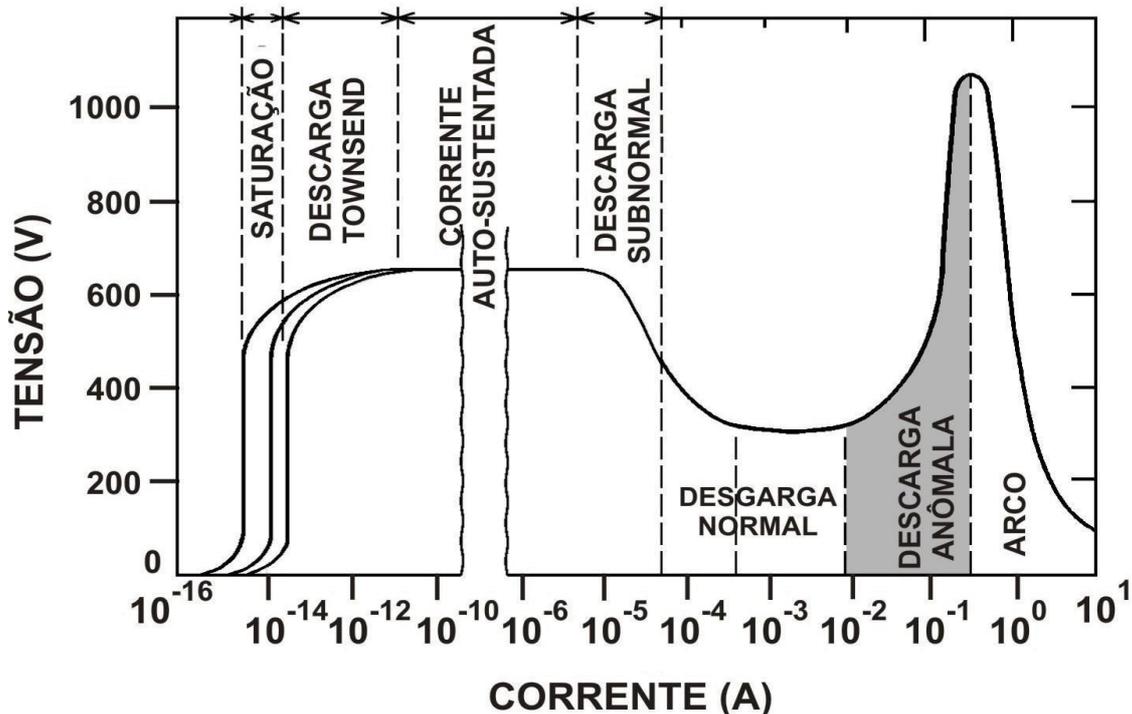


Figura 7: Curva característica da voltagem versus corrente de diferentes tipos de descarga em gases, aplicada entre dois eletrodos, cuja região destacada é onde ocorre a nitretação a plasma [70].

Vários modelos foram propostos para explicar o mecanismo das interações das espécies que constituem o plasma e a superfície do cátodo (amostra), sendo o mais aceito proposto por Kölbel [11, 72, 73]. Esse modelo, esquematizado na figura 8, apresenta todas as possibilidades de ocorrência dos eventos citados acima, sem no entanto apontar qual deles é dominante.

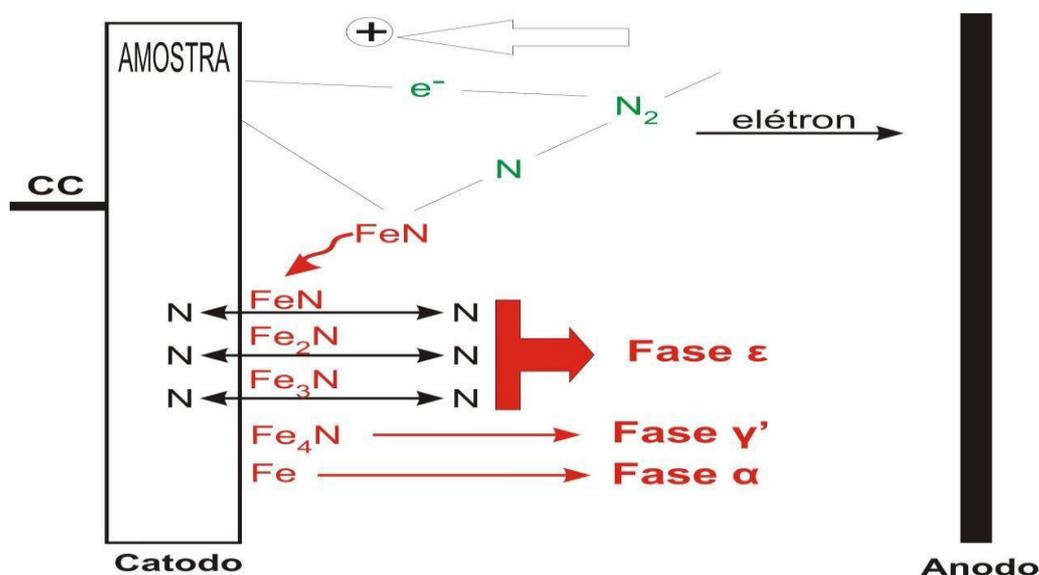


Figura 8: Esquema do Modelo de Kölbel [70].

Resumidamente, o modelo propõe que os íons acelerados que estão indo em direção ao cátodo, bombardeiam a superfície do cátodo (amostra) que resulta, além do aquecimento e defeitos na rede, na remoção dos átomos desta superfície (*sputtering*). Estes, por sua vez, reagem com espécies do plasma altamente reativos (principalmente os íons de nitrogênio), que estão próximos à superfície da amostra, formando compostos instáveis do tipo FeN (nitreto de ferro), que posteriormente são adsorvidos na superfície. Devido à sua instabilidade, e sofrendo constantes bombardeamentos, este nitreto se recombina para formar nitretos mais estáveis (como por exemplo ζ - Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N). Nessa recombinação, o excesso de nitrogênio pode se difundir para o interior da peça ou voltar ao plasma (seta preta indicado com N na figura 8). Vários outros modelos foram propostos, principalmente devido ao fato do modelo de Kölbel ser mais genérico do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície [11]. Esses novos modelos tem suas idéias baseadas nas espécies do plasma (como por exemplo NH⁺, NH₂⁺, N⁺, N₂⁺) e na influência do H₂ na atmosfera, sendo bem distintos entre si e apresentando controvérsias, principalmente quanto ao papel do H₂ na nitretação.

Retornando ao modelo de Kölbel, após o processo de nitretação é formada uma camada superficial, que possui regiões distintas, esquematizadas na figura 9.



Figura 9: Esquema das regiões formadas após a nitretação.

A região mais interna, conhecida como camada de difusão, é devida à difusão do nitrogênio atômico no material, formando uma solução sólida de nitrogênio na matriz (fase γ_N) e alguns precipitados de nitretos de ferro ou de outros elementos da liga. A região mais superficial, conhecida como camada de compostos, é formada pelas fases γ' e ϵ para uma matriz de ferro. As vezes também é possível observar uma região de transição entre a camada de difusão e a matriz do material. No caso das imagens

obtidas por microscopia de aços inoxidáveis austeníticos (material utilizado neste trabalho), na maioria das vezes não é possível distinguir as camadas de compostos e difusão.

3.3.3. Equipamento de nitretação

O equipamento de nitretação, conhecido como nitretador, é simplesmente um reator, sendo o utilizado em nosso grupo esquematizado na figura 10. Neste tópico serão apresentadas as partes básicas de um nitretador, enquanto no próximo capítulo (página 43) serão apresentados os dados referentes ao nitretador utilizado neste trabalho, assim como os procedimentos de operação. O nitretador que consiste basicamente de:

- **Câmara:** geralmente em formato cilíndrico de aço inoxidável, com conexões para gases (figura 10-1), sensores de pressão (figura 10-2) e temperatura (figura 10-6), e sistema de vácuo;

- **Sistema de Vácuo:** deve ser capaz de atingir pressões de no mínimo 10^{-2} Torr, sendo formado basicamente por uma bomba mecânica (B.M. na figura 10). No nitretador utilizado neste trabalho, além dessa bomba, há uma bomba difusora (B.D. na figura 10), capaz de atingir pressões em torno de 10^{-6} Torr. Essas pressões baixas são utilizadas para a limpeza inicial do sistema.

- **Sistema de Controle do Fluxo de Gás** é composto por dois sistemas. No primeiro se fixa a pressão de trabalho, sendo formado por: detector de pressão e válvula do tipo diafragma, para determinação (figura 10-2) e controle (figura 10-12), respectivamente, da pressão. O segundo sistema é formado por um controlador dos gases utilizados (C.G. na figura 10), controlando a vazão e as proporções das misturas dos gases utilizados. Esse sistema é de grande importância na nitretação, pois afeta diretamente a probabilidade de ionização das moléculas do gás, devido ao livre caminho médio dos elétrons acelerados.

Além destes, há uma fonte de alimentação, que pode fornecer ao sistema corrente alternada (CA) ou corrente contínua (CC) e um sistema de leitura dos dados para acompanhamento do processo.

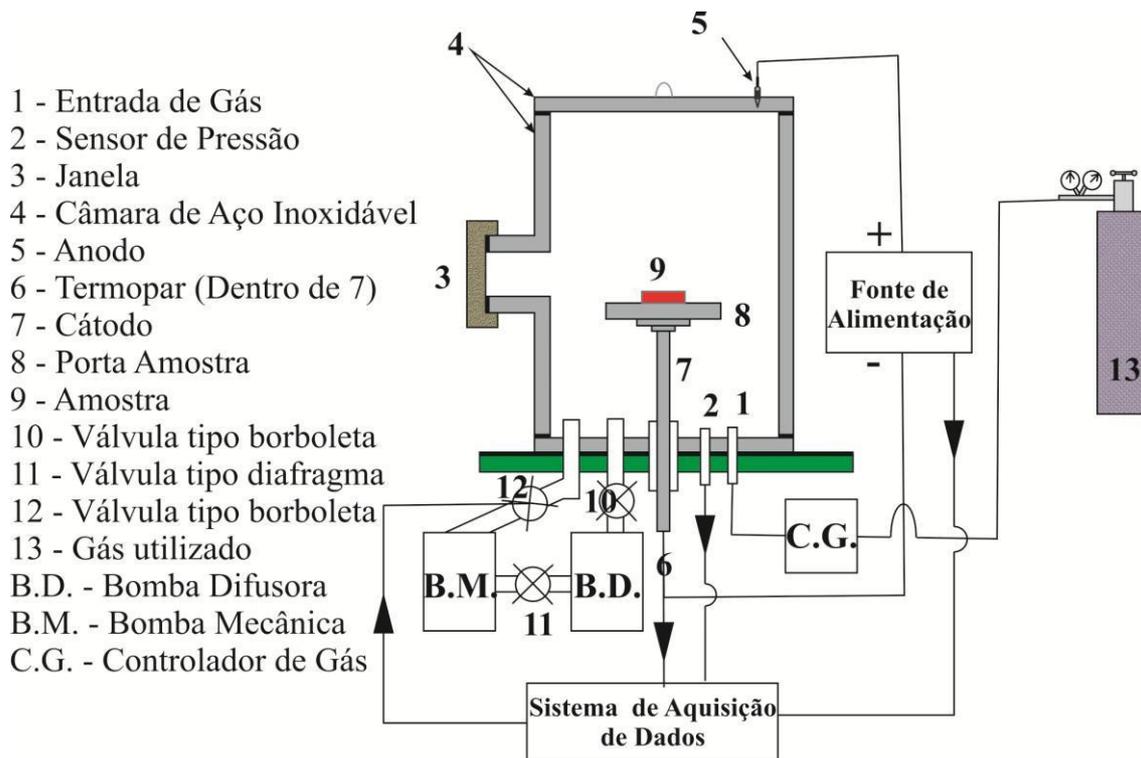


Figura 10: Esquema do nitretador do laboratório GIH-CIM.

3.3.4. Vantagens e desvantagens da nitretação

Como em toda técnica, sempre há vantagens e desvantagens em relação a outras. Na nitretação podemos destacar entre outras, as vantagens:

- Controle da microestrutura da superfície nitretada, através da variação dos parâmetros (como pressão do gás, tempo e temperatura), sendo considerados por muitos autores como a mais importante [70].
- Não produz resíduos, portanto é ecologicamente favorável.
- Baixo consumo de energia e facilidade de operação.
- Processo barato e econômico.
- Possibilidade de tratamento de apenas algumas regiões das peças e de desnitretação.
- Pode-se trabalhar em temperaturas baixas e pequenos tempos.
- Formação de camadas homogêneas e reprodutibilidade.
- Não produz resíduos, portanto é ecologicamente favorável.
- Baixo consumo de energia e facilidade de operação.

- Processo barato e econômico.
- Possibilidade de tratamento de apenas algumas regiões das peças e de desnitretação.
- Pode trabalhar em baixos tempos e/ou temperaturas.
- Formação de camadas homogêneas e reprodutíveis.

Em relação às desvantagens, podemos destacar:

- Custo inicial do nitretador relativamente elevado.
- Gradientes de temperaturas em peças com geometrias complexas e penetração do plasma em pequenos furos (efeito cátodo oco).
- Abertura de arcos catódicos em situações extremas, quando a densidade de corrente for superior a descarga anômala (figura 7, página 37). Como pode ser visto nessa figura, a abertura desses arcos, ocasiona a queda da tensão, extinguindo o plasma. Se o equipamento for de alta potência, haverá danificação do material, devido a uma fusão localizada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordadas as etapas envolvidas no desenvolvimento desta tese: a preparação das amostras nitretadas e as técnicas utilizadas para a caracterização das mesmas, tanto na coleta de dados, quanto na sua análise.

4.1. Material utilizado

No presente trabalho foi utilizado o aço inoxidável AISI 316L da empresa Villares Metals. A tabela 8 apresenta os elementos constituintes na 1ª coluna, seu valor tabelado na 2ª coluna, e os valores médios das duas análises químicas via Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelha, nas colunas, 3, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 8: Elementos da composição química, valores tabelados e das análises químicas por Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelha do aço inoxidável AISI 316L.

Elemento	Tabelado[74]	Média	Análise 1	Análise 2
C	≤ 0,03	0,027 ± 0,005	0,027 ± 0,004	0,026 ± 0,004
Si	≤ 1,00	0,37 ± 0,05	0,40 ± 0,02	0,34 ± 0,02
Mn	≤ 2,00	1,80 ± 0,02	1,80 ± 0,02	1,80 ± 0,02
P	≤ 0,045	0,04 ± 0,004	0,036 ± 0,003	0,034 ± 0,003
S	≤ 0,030	0,005 ± 0,003	0,004 ± 0,002	0,005 ± 0,002
Cr	16,00 - 18,00	16,1 ± 0,2	16,24 ± 0,09	16,02 ± 0,09
Ni	10,00 - 14,00	10,1 ± 0,1	10,08 ± 0,09	10,03 ± 0,09
Mo	2,00 - 3,00	2,1 ± 0,1	2,15 ± 0,03	2,00 ± 0,03
Cu	-/-	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,03	0,30 ± 0,03
Co	-/-	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01
V	-/-	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Al	-/-	0,011 ± 0,005	0,009 ± 0,003	0,013 ± 0,003
Nb	-/-	0,028 ± 0,002	0,028 ± 0,002	0,028 ± 0,002
Ti	-/-	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,001	0,003 ± 0,001
W	-/-	0,180 ± 0,004	0,180 ± 0,004	0,180 ± 0,004
Fe	-/-	68,8 ± 0,6	68,5 ± 0,3	69,0 ± 0,3

4.2. Preparação das amostras

As amostras de aço inoxidável AISI 316L foram usadas em formato cilíndrico com diâmetro de $20,14 \pm 0,02$ mm e espessura de $2,00 \pm 0,02$ mm, como mostra a figura 11.

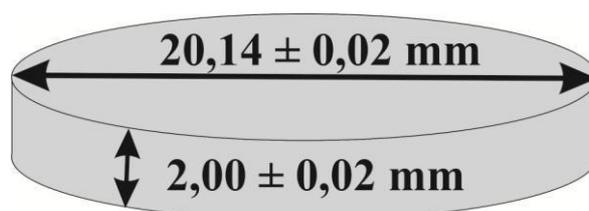


Figura 11: Esquema das dimensões das amostras utilizadas nesta tese.

Após a usinagem, as amostras foram limpas em lavadora por ultra-som da marca Limp Sonic, modelo LS-3D-3, e então polidas, em uma politriz da marca AROTEC, modelo AROPOL 2V. Inicialmente em lixas d'água com as granulações: 220, 320, 420, 600, 1200 mesh e posteriormente em alumina de 1,0 μm e 0,3 μm . Na troca de cada lixa e alumina eram feitas as limpezas das amostras na lavadora de ultra-som para evitar contaminação de uma lixa em outra e também da alumina. No final, as amostras foram limpas no ultra-som novamente, porém em solução de etanol para retirada de qualquer resíduo de graxa ou outro contaminante que pudesse comprometer os resultados. Para qualquer manipulação foram utilizadas luvas de látex e quando fora de uso, eram acondicionadas em vácuo em um dessecador, para evitar a formação de óxidos na superfície.

Após o polimento, as amostras foram submetidas ao processo de nitretação.

4.3. Nitretação a plasma

Neste tópico são apresentadas as características do nitretador utilizado, bem como os parâmetros e procedimentos utilizados.

4.3.1. Nitretador

O nitretador utilizado, do Grupo de Interações Hiperfinas e Ciência dos Materiais, do Departamento de Física da UFSCar, cuja foto é apresentada na figura 12 e cujo esquema foi apresentado na figura 10, apresenta os seguintes componentes:

- Câmara em formato cilíndrico de aço inoxidável AISI 316L (figura 10-4), com altura de $41,00 \pm 0,05$ cm, diâmetro externo de $36,00 \pm 0,05$ cm e espessura da parede de $13,00 \pm 0,02$ mm;

- Um sistema de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) composto por uma bomba mecânica (figura 10-B.M.), marca BOC Edwards modelo E2M18; uma bomba difusora (figura 10-B.D.), marca BOC Edwards modelo 100/300M; um sensor de pressão do tipo “barocel”, marca Oerlikon Leybold, modelo CTR 101; um sensor de pressão do tipo

“Penning” (Cátodo Frio), marca BOC Edwards, modelo AIM-S-NW25 e uma válvula do tipo borboleta (figura 10-12) acionada por um controlador da marca BOC Edwards, modelo 1850;

- Uma fonte de potência alimentada por corrente alternada, com uma tensão máxima de 800V e corrente suficiente para aquecer a peça a uma temperatura entre 350 e 650° C;

- Um sistema de controle do fluxo de gás, formado por um controlador da marca BOC EDWARDS modelo 1605 e um “mass-flow” da marca BOC Edwards modelo 826-SérieB (figura 10-C.G.);

- Sistema de leitura e ajuste de pressão do gás, tensão, corrente, frequência e ciclo da fonte de alimentação;

- Porta amostra de aço inoxidável AISI 316L, com diâmetro de $110,00 \pm 0,02$ mm e espessura de $6,00 \pm 0,02$ mm (figura 10-8), com um termopar do tipo K para aferição da temperatura nas amostras.



Figura 12: Foto do Nitretador utilizado neste experimento, aberto para visualização dos componentes internos.

4.3.2. Parâmetros e procedimentos da nitretação

Os parâmetros utilizados nesta tese foram escolhidos através dos melhores resultados obtidos em trabalhos anteriores [12]:

- Temperatura: 400 °C.
- Tempo: 4 horas
- Atmosfera: 20% N₂ e 80% H₂.
- Pressão: 3; 4; 5; 6; 7 Torr.

O procedimento para a nitretação utilizado foi:

1. Coloca-se as amostras dentro da câmara, fechando-a e baixando a pressão até aproximadamente 3×10^{-5} Torr;
2. Introduce-se o gás de trabalho na câmara até a pressão de 0,5 Torr e novamente diminui-se a pressão até 3×10^{-5} Torr. Este processo é repetido três vezes para limpeza da câmara de outros gases que não o utilizado no trabalho;
3. Introduce-se o gás novamente até a pressão de 1,0 Torr;
4. Liga-se a fonte de alimentação, e aumenta-se a tensão na câmara até se observar luminescência, iniciando o bombardeamento iônico, o qual provoca o aquecimento e a pulverização de impurezas na superfície da amostra;
5. Após essa pulverização, a tensão e a pressão na câmara são aumentadas gradativamente até à temperatura e pressão de trabalho, 400 °C e 3-7 Torr, respectivamente.
6. No momento que a temperatura de trabalho é alcançada, inicia-se a contagem o tempo do trabalho, 4 horas;
7. No final do tempo, diminui-se a pressão para 10^{-2} Torr e a tensão até extinguir o plasma, desligando assim a fonte de alimentação;
8. Após o resfriamento natural, a amostra é retirada da câmara e acondicionada diretamente no dessecador, até o momento de realizar as suas caracterizações.

4.4. Rugosidade

O rugosímetro utilizado é da marca Hommel Werke modelo T1000, cuja foto está apresentada na figura 13. As medidas foram realizadas no Laboratório de Tribologia e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, Portugal.

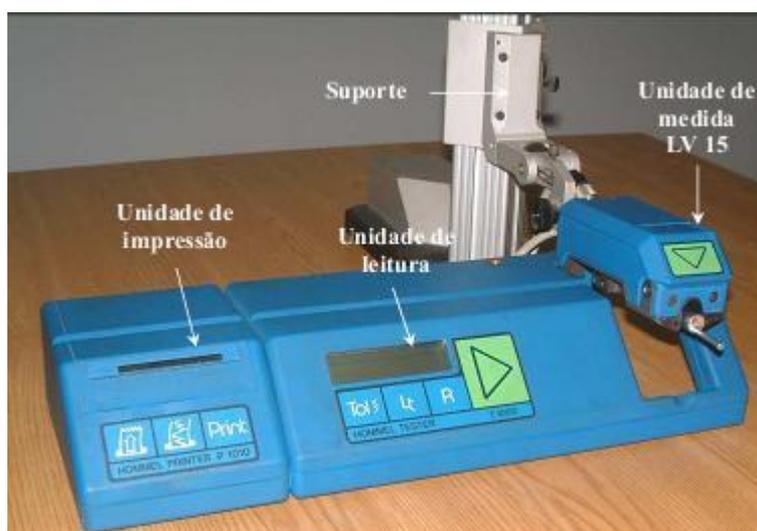


Figura 13: Foto do Rugosímetro Hommel Werke T1000.

A figura 14 esquematiza um acabamento superficial de um amostra, indicando algumas partes envolvidas nos ensaios de rugosidade, onde L , L_m , L_t , L_v e L_n são os comprimentos de base (*Cut-Off*), do percurso de medição, de exploração (palpagem), da primeira e última palpagem, respectivamente.

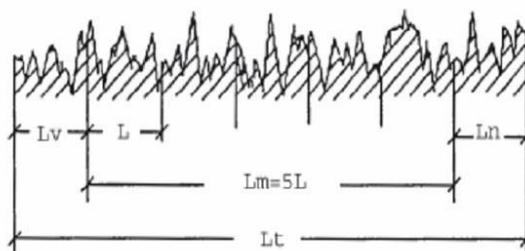


Figura 14: Esquema das partes envolvidas nos cálculos de rugosidade da superfície de um material [75].

Os parâmetros escolhidos para o ensaio foram:

- Comprimento de Leitura: 4,80 mm.
- Comprimento de Base (“Cut-Off”): 0,80 mm.
- Filtro Digital: M1 (50% Gauss)
- Campo de Medição: $\pm 80 \mu\text{m}$ (resolução máxima: $0,01 \mu\text{m}$).
- Padrão de Referência: Norma DIN.

As medidas do perfil de rugosidade foram realizadas em três posições ao longo do raio da amostra, distantes em 120° cada um, como demonstram as linhas pontilhadas na figura 15.

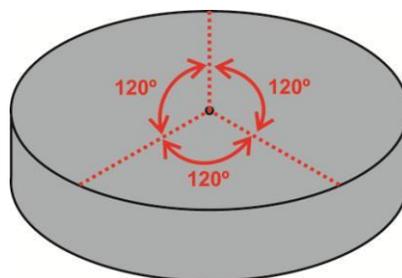


Figura 15: Esquema das posições em que foram realizadas as medidas de rugosidade.

Vários são os parâmetros de amplitude envolvidos no ensaio de rugosidade, porém serão apresentados no presente trabalho somente a rugosidade média aritmética (R_a), calculada a partir dos valores dos picos e vales ao longo do comprimento de percurso (L_m) e a profundidade média da rugosidade (norma ISO 468 - R_zI), que é a média do comprimento do pico mais alto e vale mais baixo de cada comprimento de base (L).

4.5. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica útil para a caracterização e análise superficial das camadas formadas na nitretação, principalmente por dar a informação direta da espessura da camada nitretada.

Para obter a mesma, a amostra deve ser preparada metalograficamente, seguindo os seguintes passos:

1. Cortar a amostra transversalmente;
2. Embutir a amostra em resina acrílica para polimento (igual aos passos da secção 4.2).
3. Realizar ataque químico durante 15 segundos para “revelar” a camada nitretada.

O ataque químico foi realizado com a solução de Água Régia. Este é um líquido altamente corrosivo de coloração amarela, que é uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) na proporção de 1:3 respectivamente. Devido à periculosidade destes ácidos, o processo deve ser realizado com muito cuidado em uma capela bem ventilada, proteção nos olhos (óculos), vestimenta (jaleco de proteção contra ácidos e luvas de látex). Este ácido é utilizado principalmente em aços inoxidáveis austeníticos para revelar a estrutura dos grãos austeníticos, e também para reforçar outras fases, como a ferrita e sigma.

As medidas de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico do DF-UFSCar, modelo JSM – 5800 LV da Jeol com filamento de tungstênio, cuja foto é apresentada na figura 16.



Figura 16: Foto do microscópio JSM – 5800 LV.

Todas as imagens do MEV foram realizadas em cinco posições da amostra, distanciadas de $5,0 \pm 0,1$ mm entre si, como demonstra o esquema na figura 17.

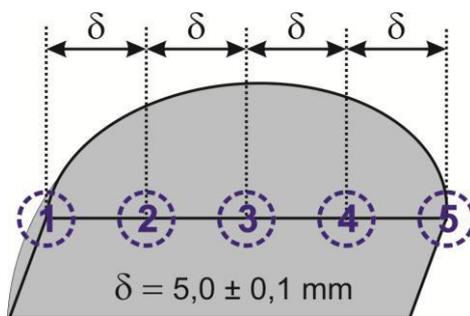


Figura 17: Ilustração dos pontos em que foram tiradas as imagens de MEV.

As imagens adquiridas foram tratadas em um programa de edição de imagens, para obtenção da espessura da camada nitretada. Para cada imagem, foram realizadas medidas em 10 pontos diferentes, para um resultado mais representativo. Como as posições 1 e 5 (2 e 4) representam as mesmas posições, foi feita a média entre eles também, separadas em três regiões: Borda (posições 1 e 5), Intermediária (posições 2 e 4) e Centro (posição 3).

4.6. Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada (LFA), do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, cuja foto é apresentada na figura 18.

Devido ao fato das amostras serem espessas, foi utilizada a técnica de CEMS, na geometria de retro-espalhamento. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh, calibradas com folha de $\alpha\text{-Fe}$.



Figura 18: Foto do Espectrômetro Mössbauer utilizado.

4.6.1. Análise dos espectros

A análise dos espectros obtidos foi realizada através do software WinNormos For Igor®, onde a plataforma Igor Pro é produzida pela empresa WaveMetrics Inc. Os parâmetros que podem ser ajustados, para cada sítio, são: o campo hiperfino magnético (H) dado em tesla (T), o desdobramento quadrupolar (ϵ), o deslocamento isomérico (δ) e a largura (Γ) do pico à meia altura, dados em mm/s, além da área da curva lorentziana, que representa as populações do Fe naquele sítio. Através do conjunto de parâmetros hiperfinos identificaram-se as fases presentes, com base nas tabelas 1 a 7 apresentadas nas páginas 30 a 35.

4.7. Microdureza Vickers

As medidas foram realizadas no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), do Departamento de Engenharia de Mecânica, da Escola Politécnica da USP de São Paulo, utilizando um microdurômetro instrumentado da marca FISCHERSCOPE modelo H100V, cuja foto é apresentada na figura 19.

A figura 20 apresenta um esquema das posições das medidas realizadas ao longo do raio da amostra, onde o primeiro ponto era realizado o mais próximo possível da borda, e os próximos eram realizados em intervalos de $0,250 \pm 0,005$ mm, até o centro.



Figura 19: Foto do Microdurômetro FISCHERSCOPE H100V.

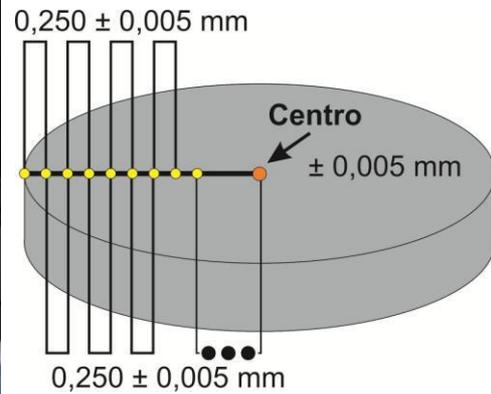
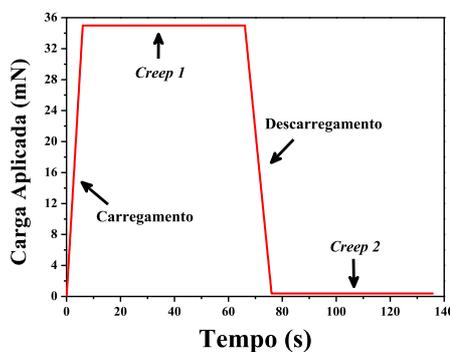
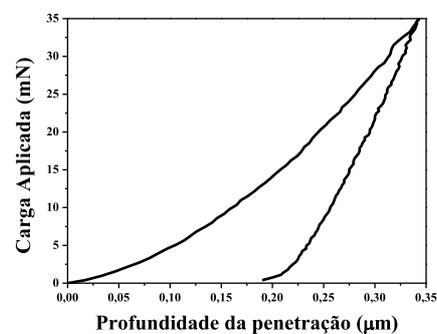


Figura 20: Esquema das posições em que foram realizadas as medidas.

Nos ensaios de microdureza instrumentada, a profundidade de penetração é monitorada ao longo do ensaio, de forma que a medida em cada uma das posições segue um ciclo, esquematizado na figura 21-a. Neste ciclo primeiro há o carregamento até a carga de trabalho (35 mN, aproximadamente 3,6 gf) em 6 s, sendo mantida esta carga durante 60 s (*Creep 1*). Após este tempo, esta carga é descarregada até uma carga mínima (0,4 mN, aproximadamente 0,04 g) em 10 s, mantida nesta carga durante 60s (*Creep 2*). Durante o ciclo os dados de carga e profundidade de penetração são salvos a cada 0,1 segundos (como mostra a figura 21-b), e no final é gerado um arquivo com todos estes dados de cada posição.



(a)



(b)

Figura 21: Ciclo de carregamento carga versus tempo (a) e profundidade (b).

Este arquivo é utilizado em uma rotina computacional (em *MatLab*[®]), no qual são retiradas várias informações sobre cada posição, como por exemplo a dureza Vickers e o módulo de elasticidade. Além dessas informações, esta rotina corrige um problema característico de medidas de dureza com baixas cargas, devido à área de contato do indentador não ser totalmente piramidal, mas sim a sua ponta tem uma leve arredondamento. As informações e a correção desta rotina estão descritas no artigo de Franco Jr. et. al. [76], integrantes do laboratório onde foram realizadas as medidas.

4.8. Ensaio de desgaste

O tribômetro utilizado é da marca Plint modelo TE67/HT fabricado pela Phoenix-Tribology, cuja foto está apresentada na figura 22. As medidas foram realizadas no Laboratório de Tribologia e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, Portugal.

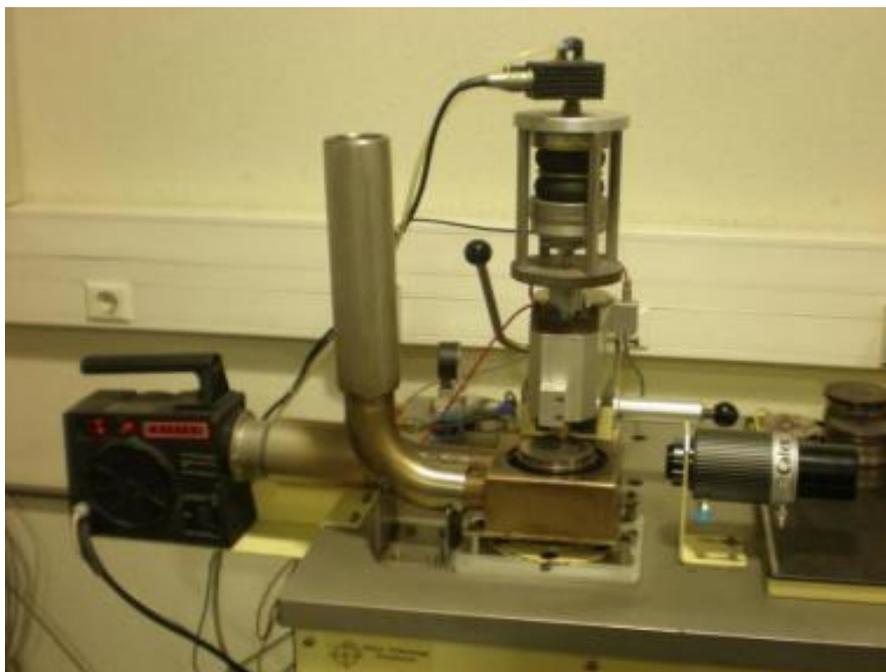


Figura 22: Foto do tribômetro Plint TE67/HT.

A técnica utilizada para o ensaio de desgaste, é conhecida como pino sobre disco, onde há o deslizamento de um pino sobre um disco, como demonstra a figura 23, podendo a amostra em estudo ser tanto o pino, como o disco.

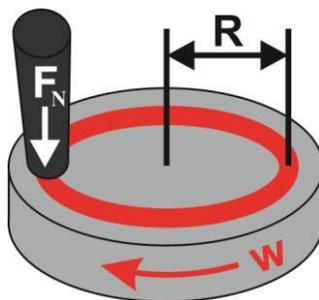


Figura 23: Esquema da técnica de pino-sobre-disco.

Durante os ensaios pode-se controlar a força aplicada ao pino (F_N), a velocidade angular (w), o raio da trilha (r), o tempo e a temperatura do ensaio. Ao mesmo tempo há um sensor, que mede a força tangencial no corpo, ou seja, a força de atrito (F_A).

O tribômetro utilizado tem uma interface com o computador, que utiliza o software *COMPEND 2000*[®], no qual são salvos todos os parâmetros do ensaio no tempo estabelecido. Através do software é possível a visualização em tempo real de todos os parâmetros, sendo os principais as velocidades linear e angular, carga aplicada, temperatura e potencial de contato na interface Pino-Disco, força de atrito e distância percorrida.

Nos ensaios os discos utilizados possuíam diâmetro de $76,00 \pm 0,05$ mm, espessura de $8,00 \pm 0,05$ mm e o seu material era o aço AISI 1045, com a composição de 0,45% C, 0,25% Si, 0,75% Mn e 98,55% Fe, e dureza de 231 HV [77].

Os pinos utilizados são formados por um suporte onde são colocadas as amostras nitretadas. Estes suportes, como mostra a figura 24, foram confeccionados devido ao fato do tribômetro ter uma limitação no diâmetro do pino de entrada, que é de aproximadamente 6 mm. O material utilizado nos pinos foi o mesmo das amostras nitretadas, para evitar diferença do coeficiente de dilatação térmica entre estes.



Figura 24: Foto dos suportes utilizados nos ensaios.

4.8.1. Condições e Procedimentos do Ensaio de Desgaste

Os parâmetros escolhidos para o ensaio foram:

- Carga Aplicada: 100 ± 5 N
- Raio da Trilha: $23,0 \pm 0,1$ mm
- Velocidade Angular: $41,5 \pm 0,01$ R.P.M. (Linear: $0,10 \pm 0,01$ m/s)
- Tempo de Duração: 10000 ± 1 s (Distância Percorrida: 1000 ± 1 m)

Os procedimentos para os ensaios são:

1. Mede-se a massa inicial da amostra nitretada.
2. Limpeza do disco e da amostra com álcool etílico.
3. Faz-se o *setup* no *software* com os parâmetros indicados acima.
4. Após o ensaio, a massa da amostra nitretada é novamente medida.

Para a etapa 1 e 4 foi utilizada uma balança analítica da marca AND, da companhia A&D, modelo GR200, com uma resolução de 0,1 mg e capacidade máxima de 210 g.

4.8.2. Cálculos dos coeficientes de atrito e de desgaste

Para o cálculo do coeficiente de atrito (μ), foi utilizada a equação da primeira lei do atrito [78], para cada instante de tempo i :

$$\mu_i = \frac{F_{A_i}}{F_{N_i}} \quad (2)$$

Onde F_{A_i} e F_{N_i} são as forças de atrito e aplicada ao pino no instante de tempo i , respectivamente. Através destes coeficientes instantâneos foi plotado um gráfico em função da distância percorrida.

Para o cálculo do desgaste por deslocamento, foi utilizado o modelo introduzido por Archard em 1953, o qual é largamente utilizado devido à sua simplicidade e também por permitir quantificar o desgaste, em diferente sistemas [78].

Primeiro é preciso definir a taxa de desgaste (Q), como o volume do material removido (ΔV) por unidade de deslocamento (d), ou seja:

$$Q = \frac{\Delta V}{d} \quad (3)$$

No modelo, temos:

$$Q = \frac{K \cdot F_N}{H} \quad (4)$$

onde F_N é força aplicada, H é a dureza do material mais mole e K é um coeficiente adimensional do desgaste (valores entre 0 e 1).

É mais comumente utilizado o coeficiente dimensional de desgaste " k ", para comparação entres sistemas diferentes, que é dado como a razão do coeficiente adimensional do desgaste (K) e a dureza do material mais mole (H), ou seja:

$$k = \frac{K}{H} = \frac{Q}{F_N} = \frac{\Delta V}{F_N \cdot d} \quad (5)$$

Dessa forma, o coeficiente k representa o volume de material removido por desgaste, por unidade de distância percorrida e a carga aplicada. A unidade deste coeficiente é usualmente dada por: $\text{mm}^3/\text{N.m}$

Para o cálculo do volume do material perdido, devido à facilidade da medição da massa perdida no ensaio, podemos utilizar a equação da densidade:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (6)$$

onde ρ é a densidade do material, escolhido para o aço inoxidável 316L, como $8,16636 \text{ g/cm}^3$, calculado a partir dos parâmetros de rede obtidos do ajuste do difratograma da amostra não nitretada, através do método Rietveld.

4.9. Difração de raios X

Neste caso a medida de difração de raios X (DRX) é complementar à análise por espectroscopia Mössbauer, já que esta não consegue detectar nitretos de crômio. No entanto, existe uma dificuldade intrínseca devido ao alargamento dos picos de difração da fase presente γ_N , o que embaraça muito a análise dos picos de alguns nitretos de ferro e crômio, que se localizam na mesma região do difratograma. Além disso, como já foi discutido, a estrutura cristalina da fase γ_N ainda não está estabelecida.

As medidas foram realizadas nas linhas XRD1 e XRD2, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, cuja foto é apresentada na figura 25.

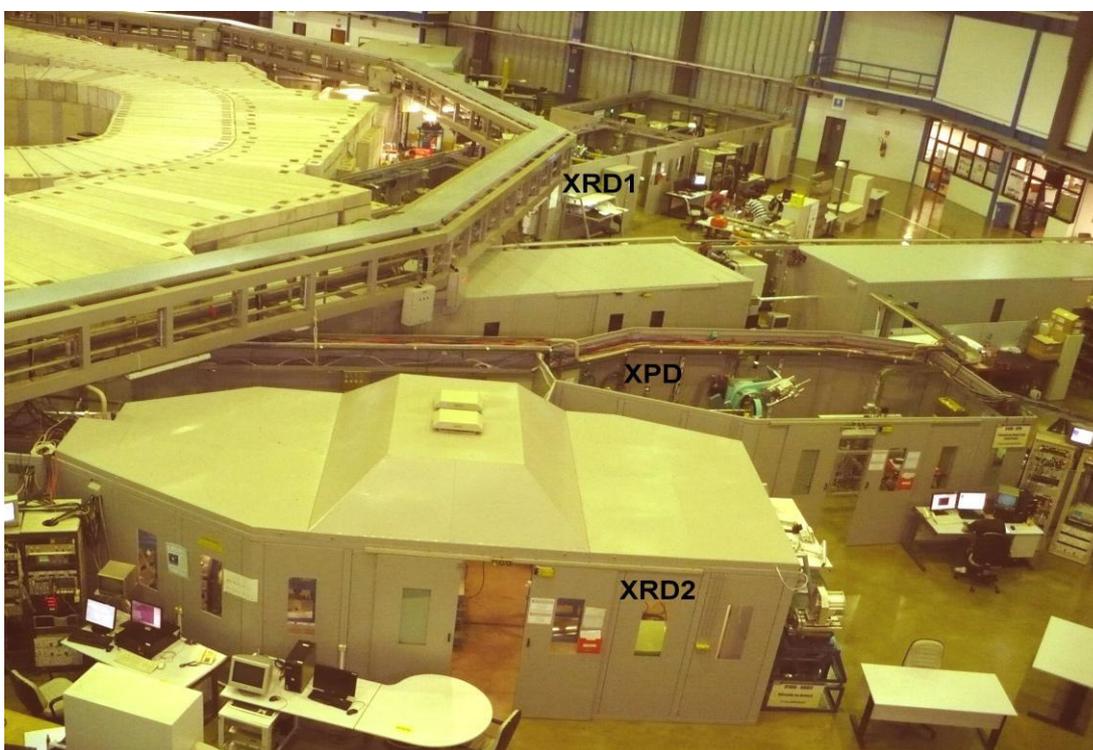


Figura 25: Linhas XRD1 e XRD2 do LNLS [79].

4.9.1. Condições dos Ensaios

As medidas foram realizadas de duas maneiras:

- Linha XRD 1
 - Feixe de energia de $6,500 \pm 0,001$ keV ($\lambda = 1,907 \pm 0,001$ Å)
 - Geometria θ - 2θ
 - Passo: $\Delta\theta = 0,2^\circ$
 - $45 \leq 2\theta \leq 140^\circ$

- Linha XRD 2

- Feixe de energia de $7,500 \pm 0,001$ keV ($\lambda = 1,653 \pm 0,001$ Å)
- Ângulo Rasante ($\theta = 2^\circ$)
- Passo: $\Delta\theta = 0,04^\circ$
- $36 \leq 2\theta \leq 58^\circ$

A primeira medida foi realizada para obter o difratograma completo da amostra até o seu 5º pico de difração (222). Foi escolhido o ângulo de incidência de 2° , na segunda medida, para que a penetração dos raios X (aproximadamente $0,63 \pm 0,01$ μm) fosse da mesma ordem que a das medidas pela técnica de CEMS. Em adição, a segunda medida foi realizada com a amostra girando, para que fosse eliminado o efeito da textura nos difratogramas.

A figura 26 apresenta a relação da profundidade alcançada pelos raios X em função do seu ângulo de incidência para as duas energias utilizadas. Os cálculos utilizados para determinação destes valores estão descritos no **apêndice A**.

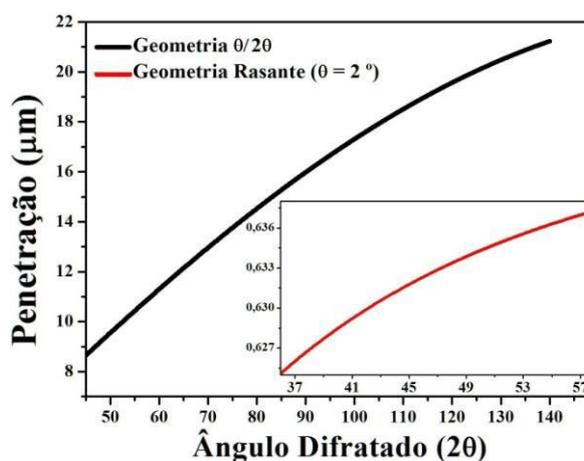


Figura 26: Relação da Profundidade da medida em função do ângulo difratado.

4.9.2. Ajustes dos difratogramas

As informações cristalográficas das fases referentes aos nitretos foram adquiridas no banco de dados da “CRYSTMET[®]”, bastante atualizado e disponibilizado pela CAPES, através do Portal da Pesquisa. [80]

Devido à dúvida a respeito da estrutura cristalina da fase γ_N , dois modelos diferentes de estrutura foram usados nos ajustes dos difratogramas.

O primeiro modelo utilizado leva em consideração a distorção (ε) dos ângulos da estrutura CFC, introduzida por Fewell et. al. [18], como foi indicada na secção 3.2.4. Neste método utiliza-se a estrutura triclinica, com os parâmetros de rede:

$$\alpha = 90 - \frac{\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{9\varepsilon}{8} \right) \quad \beta = 90 + \varepsilon \left(1 + \frac{7\varepsilon}{16} \right) \quad \gamma = 90 + \varepsilon \left(1 + \frac{11\varepsilon}{8} \right)$$

$$\text{onde,} \quad \varepsilon = \frac{180}{\pi} \cdot \left(\frac{a_{200}^2}{a_{111}^2} - 1 \right)$$

Neste caso, o refinamento dos ajustes foi feito segundo o *método de Le Bail* [81, 82], através do programa GSAS [83] com interface EXPGUI [84]. Tal método se constitui em um procedimento de refinamento interessante quando não há muita informação da estrutura da fase, pois não é necessário saber a estrutura da fase (grupo espacial, tipo e posições dos átomos na célula unitária), mas somente o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados. O refinamento de todos os parâmetros, com exceção das intensidades integradas observadas, é realizado pelo método dos mínimos quadrados. Através do refinamento é possível saber as informações sobre os parâmetros de rede, porém não é possível determinar a concentração de cada fase.

O segundo modelo leva em consideração a falha por empilhamento em estruturas CFC, introduzida por B. E. Warren, no seu livro "X-RAY DIFFRACTION" [85]. As falhas no empilhamento de metais CFC produzem deslocamentos nos picos de difração, assim como o alargamento de seus perfis. Vale ressaltar que tais deslocamentos são afetados apenas pelas falhas de empilhamentos, enquanto o alargamento pode ser ocasionado também por outros fatores. Warren sugere a equação para o deslocamento ($\Delta 2\theta_{hkl}$) dos picos, da sua posição original θ_{hkl} da estrutura CFC, dada por:

$$\Delta(2\theta_{hkl})^\circ = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \cdot \text{tg} \theta_{hkl} \cdot \alpha \cdot C_{hkl} \quad (7)$$

Onde (hkl) é o plano cristalino, α é a probabilidade de falhas de empilhamento e C_{hkl} é uma constante com valores de 1/4, -1/2, 1/4, -1/11 e -1/8, para os planos (111),

(200), (220), (311) e (222), respectivamente. O interessante desta equação é que são necessários dois picos para a sua solução e determinação da estrutura CFC correta (perfeita) e a probabilidade da falha de empilhamento (α). Devido à intensidade dos difratogramas nitretadas serem altas no picos (111) e (200), e bem menores nos demais, a escolha destes é a mais interessante. Além disso, com esta equação é possível prever as posições dos picos para altos ângulos. O refinamento desses ajustes foi realizado através das deconvoluções das fases formadas (utilizando o software S2003) [86].

Velterop et. al. [87] refinaram o modelo de Warren, considerando alguns aspectos relevantes. Mottu et. al e Abrasonis et. al. [88, 89] analisaram seus difratogramas segundo os dois modelos e obtiveram resultados de mesma ordem de grandeza. Além disso, resultados de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão [19, 90-92] indicaram que a estrutura cristalina é do mesmo tipo da austenita (γ - CFC) com falha de empilhamento, o que reforça este modelo.

Trabalhos posteriores ao modelo refinado [3, 93-97] ainda continuam utilizando o modelo original de Warren, muito mais simples, muito provavelmente devido à complexidade das novas equações, cuja aplicação requer o uso de simulações computacionais na análise dos difratogramas, consumindo um tempo muito maior.

No presente trabalho optamos por adotar também o modelo original, pela sua simplicidade e principalmente pelo fator tempo de análise. No presente caso, usamos uma distribuição para analisar a fase γ_N , indicado anteriormente por Ozturk et. al. [30], o que torna praticamente inviável o uso do método refinado, dentro do tempo disponível para concluir a análise. Mas cabe ressaltar que a mudança significativa seria nos valores das falhas de empilhamento e não nos parâmetros de rede, conforme resultados de Mottu et. al. [88], que encontraram diferenças menores que 50 e 0,2 % respectivamente.

4.9.3. Cálculo da concentração de nitrogênio na Fase γ_N

Através dos parâmetros de rede também é possível determinar a concentração de nitrogênio (C_N) presente na fase γ_N . Para tal é utilizada a equação de Picard [98], dada por:

$$C_N = \frac{(a_{\gamma_N} - a_{\gamma})}{\sigma} \quad (8)$$

Onde a_γ e $a_{\gamma N}$ são os parâmetros de rede da matriz e da fase γ_N , respectivamente e σ é uma constante, conhecida como constante de Vergard. O valor desta é indicado como sendo de 0,0078 Å [68], porém Ozturk et. al. [30] discutem que este valor é somente para baixas concentrações de nitrogênio (0-10%), e indicam o valor mais adequado de 0,00861 Å, o qual será utilizado nesse trabalho.

4.10. Ensaio de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi realizado no Laboratório de Biocompatibilidade, do Centro de Biotecnologia, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, segundo a norma ISO 10993-5 (2009): *Biological evaluation of medical devices – Part5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods*.

A citotoxicidade foi avaliada por meio da metodologia quantitativa, que se baseia na determinação das células viáveis após a exposição da população celular a diversas concentrações do extrato obtido a partir da incubação da amostra em um meio de cultura celular. Para o ensaio foram utilizados como linhagem celular, células CHO – k1 (*Chinese ovary hamster*), provenientes da ATCC e o meio de cultura RPMI 1640, fornecido pela Gibco, número no catálogo: 23400-013.

A metodologia empregada foi a proliferação celular não radioativa (CellTiter96[®] AQueous Non – Radioactive Cell Proliferation Assay – Promega Corporation), que é um método colorimétrico para determinação do número de células viáveis em testes proliferativos ou quimiosensitivos. Para este método, foi realizada a incorporação de corante supravital e um agente acoplador de elétrons (MTS/PMS) e posterior leitura em espectrofotômetro de comprimento de onda de 490 nm. A quantidade do corante incorporada pela população celular é diretamente proporcional ao número de células viáveis em cultura.

As amostras foram esterilizadas por calor úmido em uma autoclave e imersas em 6,3 mL de meio de cultura (RPMI), por 48 horas a 37°C, num banho termostaticado com agitação constante. O extrato de meio de cultura foi filtrado em filtro para seringa estéril, com poro 0,45µm de membrana de acetato de celulose (*Corning*), e preparadas diluições seriadas de 100 a 6,25 % do extrato em meio RPMI estéril.

Para comparação foram utilizados um controle positivo (solução fenol a 0,5%) e um negativo (extrato de Ti - cilindros de titânio), ou seja, um material que quando testado promove ou não resposta citotóxica, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas realizadas, juntamente com as suas análises e discussões. Para um melhor entendimento dos resultados, primeiro serão apresentados os parâmetros da nitretação (tópico 5.1) e as mudanças superficiais nas amostras preparadas (halo formado - tópico 5.2, rugosidade superficial - tópico 5.3 e espessura da camada nitretada - tópico 5.4). Os tópicos 5.5 a 5.7 referem-se às propriedades mecânicas e tribológicas das amostras, seguidos dos tópicos 5.8 e 5.9, que se referem às suas propriedades estruturais cristalográfica e hiperfinas. Finalmente vem o estudo preliminar da utilização destes materiais como biomaterial, no tópico 5.10.

5.1. Amostras produzidas pelo processo de nitretação.

Os valores dos parâmetros envolvidos durante o processo de nitretação (pressão, temperatura, tensão e corrente) foram anotados de 5 em 5 minutos. A tabela 9 apresenta esses valores médios, além do cálculo da potência.

Tabela 9: Valores médios dos parâmetros da nitretação.

Amostra	Parâmetros da Nitretação				
	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Potência (W)
3 Torr	3,00 ± 0,06	400,0 ± 9	514 ± 15	411 ± 11	211 ± 12
4 Torr	4,00 ± 0,08	400,0 ± 8	468 ± 12	459 ± 16	215 ± 13
5 Torr	5,0 ± 0,1	400,0 ± 9	441 ± 11	496 ± 16	219 ± 13
6 Torr	6,0 ± 0,1	400,0 ± 9	425 ± 10	528 ± 18	224 ± 13
7 Torr	7,0 ± 0,1	400,0 ± 9	419 ± 10	549 ± 21	230 ± 14

Com o aumento da pressão do gás, há o aumento de íons e elétrons formados na câmara. Devido a este fato, era de se esperar que com o aumento da pressão, a corrente também aumentaria, o que concorda com a coluna 5 da tabela 9.

A última coluna da tabela 9 parece indicar que a potência do plasma praticamente não varia com a pressão de tratamento, o que resulta na diminuição da tensão aplicada entre os cátodos, com o aumento da pressão. Observando resultados anteriores [12], o tempo de nitretação também não variou a potência do plasma, enquanto a temperatura aumentou, com o aumento do plasma.

Visualmente observa-se na borda de todas as amostras a formação de um halo, como mostra a figura 27, que tende a diminuir com o aumento da pressão. Esse halo ocorre devido ao efeito de borda [7, 99-101], resultante de distorções no campo elétrico em volta das bordas, variando o fluxo de íons no local, o que afeta a uniformidade do processo e a temperatura na região. Nas regiões mais internas das amostras nitretadas são observadas tonalidades amarela e azul, que são características dos óxidos de ferro quando aquecidos. Esse óxidos podem ter sido formados durante a nitretação devido ao oxigênio que poderia estar presente na câmara de nitretação ou mesmo no gás utilizado na nitretação, ou mesmo no resfriamento da câmara após o procedimento de nitretação. Scully [102] apresenta dados de filmes de óxido formado sobre o ferro à 400 °C, onde as tonalidades são dependentes do tempo de oxidação, indo do Amarelo ao azul escuro, em tempos de 1 a 3 minutos, respectivamente. Borgioli, et. al [103] indicam que essas tonalidades não alteram significativamente as propriedades mecânicas das amostras nitretadas, e até acentua a melhora na resistência à corrosão.

Para facilitar as discussões, as amostras serão denominadas por PX, onde X é o número referente a pressão de tratamento utilizada, portanto as amostras serão nomeadas por P3, P4, P5, P6 e P7.

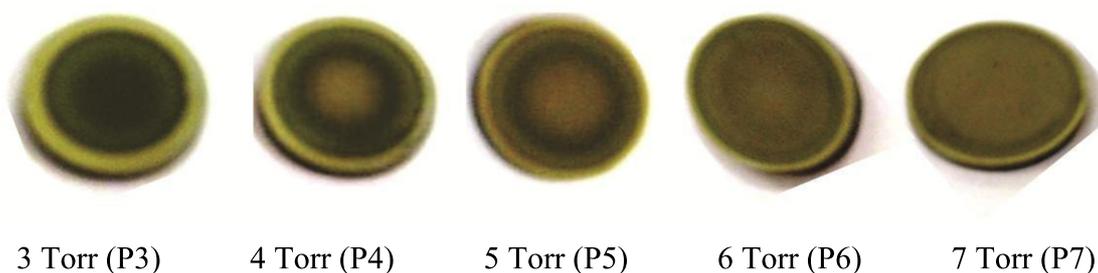


Figura 27: Fotos das amostras após o processo de nitretação.

5.2. Análise dos halos.

A figura 28 representa esquematicamente o halo observado nas amostras, mostrando duas regiões distintas, sendo a primeira na borda em amarelo (região brilhante, com cor semelhante ao aço inoxidável polido) e preto (região mais escura, que se forma logo após a região brilhante).

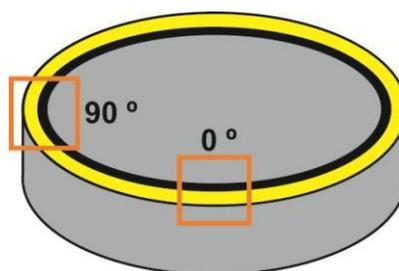


Figura 28: Esquema das regiões amarela e preta do halo e posições das imagens de microscopia óptica.

A largura dessas regiões foi medida através de imagens obtidas por um microscópio óptico, em duas posições (sendo uma delas 90° em relação a outra). Por convenção será indicada a imagem na horizontal deste halo como 0° e a imagem vertical como 90°, como indicada na figura 28. A figura 29 apresenta estas imagens, sendo X(a) e X(b) referente à amostra nitretada a X Torr na posição (a) 0° e (b) 90°. As medidas das larguras das regiões amarelas e pretas foram realizadas em 10 posições tanto para as imagens a 0° e 90°, sendo apresentados na tabela 10 estes valores médios individuais e a sua soma.

Tabela 10: Média dos valores das larguras da região amarelo e preta em função da pressão.

Amostra	Região Amarela (μm)	Região Preta (μm)	Soma das Regiões (μm)
3 Torr	2162 \pm 21	-/-	2162 \pm 21
4 Torr	1603 \pm 35	-/-	1603 \pm 35
5 Torr	1152 \pm 29	225 \pm 19	1377 \pm 48
6 Torr	920 \pm 20	177 \pm 20	1097 \pm 40
7 Torr	746 \pm 20	96 \pm 18	842 \pm 38

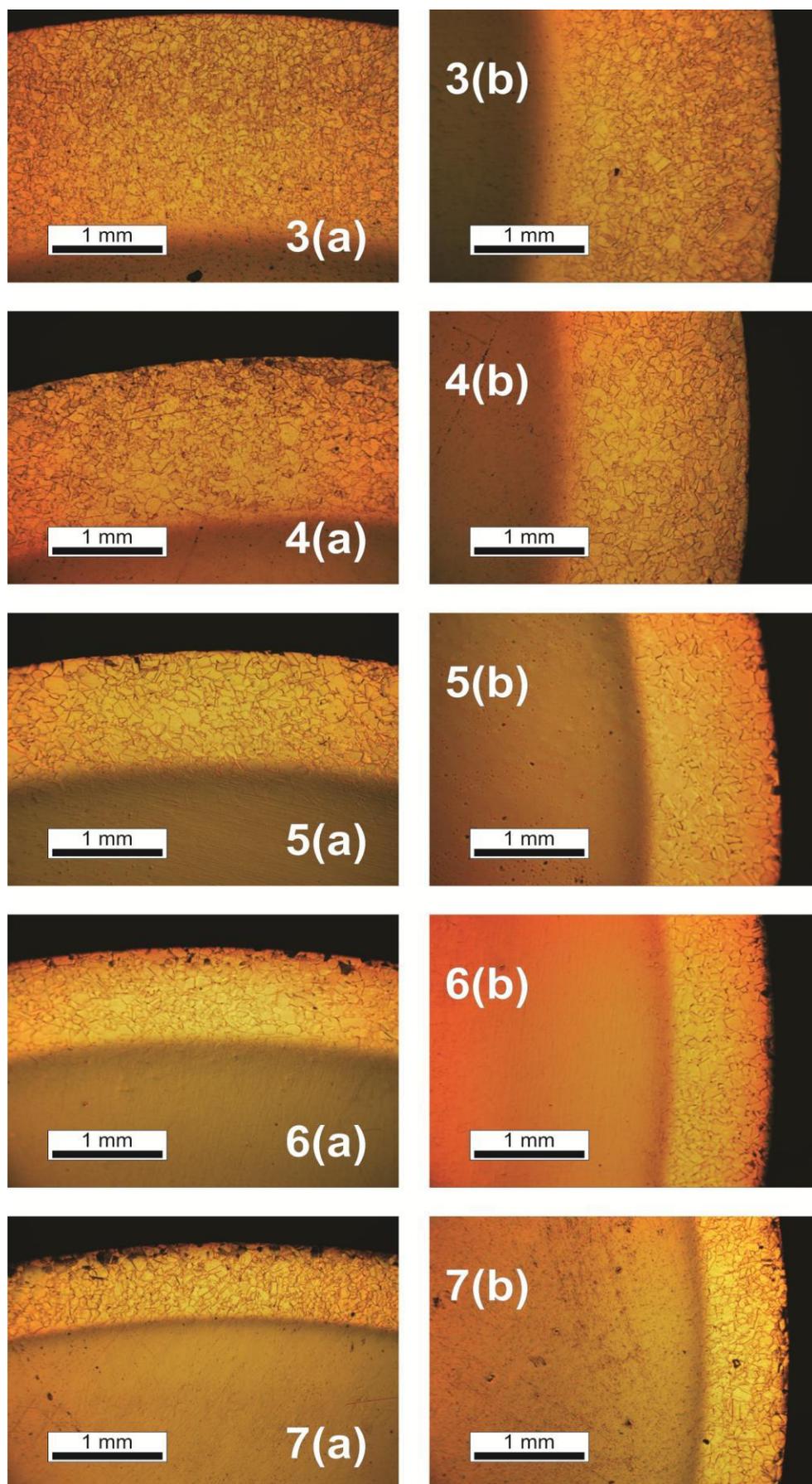


Figura 29: Imagens de Microscopia Óptica das regiões dos halos formados nas amostras nitretadas, onde X(a) e X(b) referem-se à amostra nitretada a X Torr na posição (a) 0° e (b) 90° .

Observa-se pelas imagens de microscopia óptica, que na região do halo o tamanho dos grãos são maiores do que nas demais regiões. Isto se deve ao fato de que com o aumento da temperatura local, há o aumento dos tamanhos dos precipitados formados na nitretação. [104]

A figura 30 apresenta o gráfico dos valores da coluna 4 (soma das regiões amarela e preta) em função da pressão de tratamento. A curva obtida foi ajustada com uma função exponencial decrescente, do tipo:

$$H = H_0 + A.e^{-\frac{x}{p}} \quad (9)$$

Onde:

- H é a largura do halo em μm .
- H_0 é constante, de valor: $545 \pm 54 \mu\text{m}$.
- A é constante, de valor: $5116 \pm 224 \mu\text{m}$.
- p é constante, de valor: $2,6 \pm 0,2 \text{ Torr}$.
- x é a pressão de tratamento em Torr.

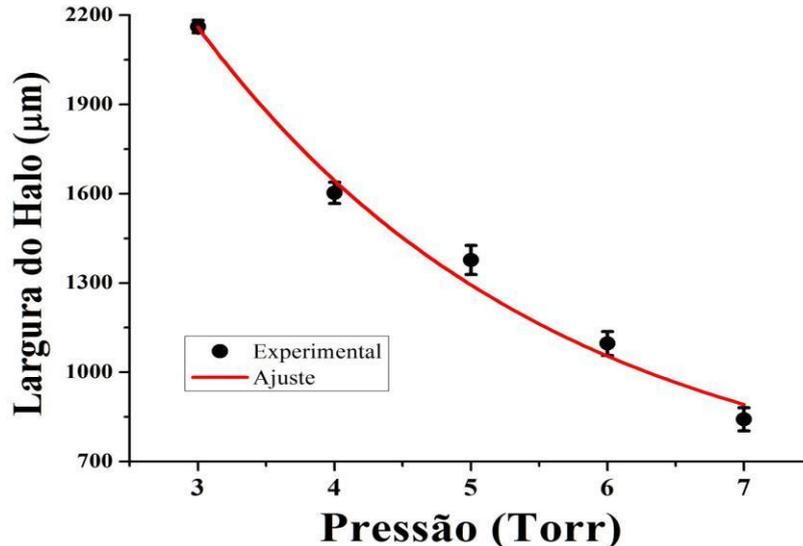


Figura 30: Gráfico das larguras dos halos em função da pressão de tratamento.

Ao se compararem os resultados presentes com outros obtidos anteriormente no nosso grupo [7, 12] às pressões de 4 Torr ($H = 1310 \mu\text{m}$) e 6 Torr ($H = 710 \mu\text{m}$), vê-se que houve um aumento de 22 ± 1 e 29 ± 2 %, respectivamente, em relação à região amarela. Essa comparação deve ser feita, pois essas medidas anteriores foram realizadas visualmente, sem o uso do microscópio óptico, e somente a região brilhante é possível

de ser observada. Esse aumento deve estar relacionado ao fato das amostras desses trabalhos serem mais espessas que a do presente, indicando que a geometria do material também deve influenciar este efeito de borda.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura servem para medir as espessuras das camadas nitretadas formadas na superfície das amostras.

Como foi apresentada na figura 17 (página 49), foram realizadas imagens em 5 posições nas amostras, na região cortada transversalmente, onde chamaremos a posição 1 e 5 de região da borda, a posição 2 e 4 de intermediária e a posição 3 de central, regiões ilustradas na figura 31.

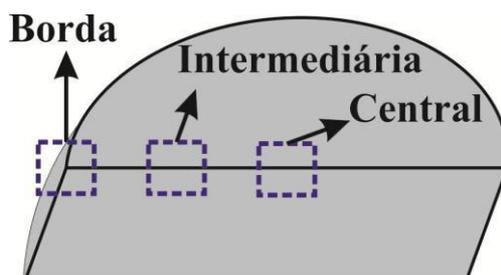


Figura 31: Posições das imagens do MEV apresentadas.

As imagens das amostras nitretadas estão no **apêndice B** e aqui somente são apresentadas as imagens referentes à amostra P3, apresentadas na figura 32, onde (a), (b) e (c) representam as regiões da borda, intermediária e central, e na tabela 11 são apresentados os valores médios para cada uma destas posições.

Tabela 11: Valores das espessuras médias da camada nitretada de cada região das amostras P3 a P7.

Amostra	Espessura da Camada Nitretada (μm)		
	Borda (a)	Intermediária (b)	Central (c)
P3	$8,1 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,3$
P4	$7,5 \pm 0,9$	$2,4 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$
P5	$7,1 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,5$
P6	7 ± 1	$6,0 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,5$
P7	$7,6 \pm 0,8$	$5,5 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,5$

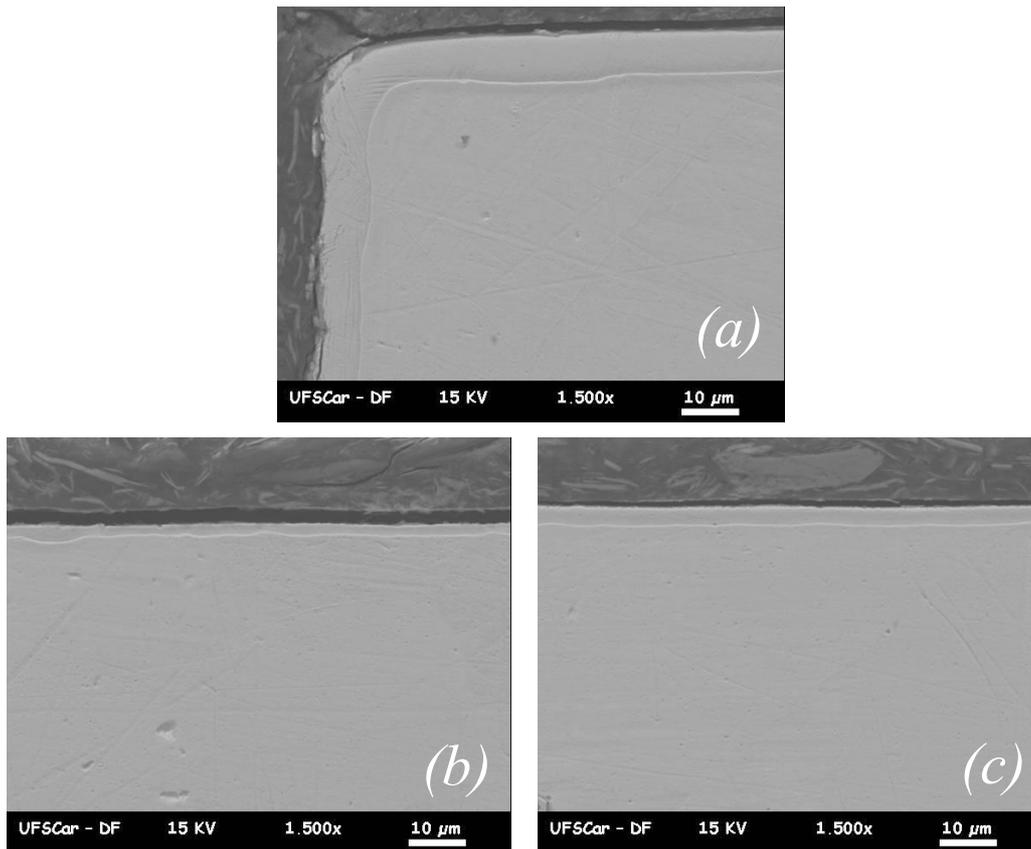


Figura 32: Imagens de MEV para as regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c) da amostra P3.

A figura 33 apresenta os valores da espessura da camada nitretada em função da pressão de tratamento para as posições da borda, intermediária e central.

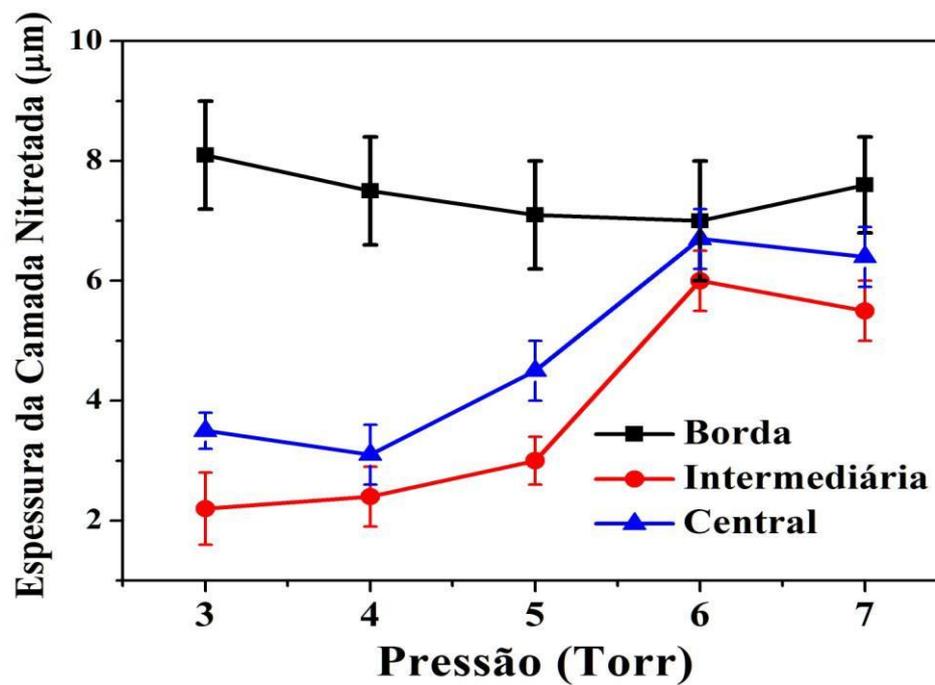


Figura 33: Espessura da camada nitretada em função da pressão de tratamento para as regiões da borda, intermediária e central.

Analisando a figura 33, na região da borda (halo) são encontrados os maiores valores da espessura da camada nitretada, devido ao efeito de borda. Na borda a espessura da camada nitretada praticamente não varia, o que parece indicar que a influência do efeito de borda na espessura da camada nitretada é independente da pressão de tratamento, e através de resultados anteriores [12], também é independente do tempo, mas sim depende da temperatura.

Comparando os resultados deste trabalho anterior [12] com o presente, para as mesmas condições de tratamento ($p = 6$ Torr), foram encontradas espessuras da camada nitretada de $4,2 \pm 0,3$ e 7 ± 1 μm (aumento de 40 ± 9 %), respectivamente. Relembrando o resultado do tópico anterior, a largura do halo também aumentou para as amostras deste trabalho em relação a de outros [7, 12], para 4 e 6 Torr.

Esses aumentos, como já foi indicado, podem ser explicados pelas espessuras das amostras, pois a espessura das amostras presentes ($2,00 \pm 0,02$ mm) é quase a metade das amostras anteriores para 4 Torr ($3,90 \pm 0,05$ mm) e 6 Torr ($3,85 \pm 0,05$ mm). Assim, nos trabalhos anteriores, houve maior área de contato direto e volume de material para dissipação de calor, diminuindo tanto a região do halo, como a espessura da camada nitretada, devida ao efeito de borda [7].

Por outro lado, as regiões intermediárias de todas as amostras nitretadas possuem menor espessura em relação às centrais, o que se deve à baixa intensidade do plasma nesta região após o halo, resultando em pequena atividade dos íons, o que dificulta a formação de compostos [7, 99, 100]. Nessas regiões, a espessura da camada nitretada aumenta com a pressão de tratamento até o máximo de 6 Torr, e cai para a amostra P7, sendo maior do que para a amostra P5. Observa-se que a amostra P6 é a mais homogênea no sistema, pois os valores das regiões são bem próximos, principalmente a região da borda e central. Ao se compararem novamente os resultados da região intermediária deste trabalho, com os obtidos anteriormente no nosso grupo [7, 12], às pressões de 4 Torr (espessura = $1,5 \pm 0,1$ μm) e 6 Torr (espessura = $3,9 \pm 0,4$ μm), obtemos um aumento de 30 ± 8 e 29 ± 5 % respectivamente, que concorda com o aumento da região da borda. Sendo assim, podemos indicar que a espessura da amostra parece influenciar diretamente na espessura da camada nitretada e na largura do halo formado, sendo que para uma espessura menor da amostra, obtêm-se maiores espessura da camada e largura do halo.

Para o estudo mais aprofundado do halo formado e da diminuição da camada nitretada na transição entre as regiões da borda e intermediária, as amostras P3 e P4, que

apresentam as maiores variações nessa transição, foram analisadas pelo MEV ao longo da borda da amostra (região 1) até essa transição. A figura 34 apresenta as imagens de MEV das amostras (a) P3 e (b) P4, na região onde houve a transição dessas regiões (borda → intermediária). Vale ressaltar que essa transição não é brusca e sim gradativa, e esta posição é indicada pela seta vermelha.

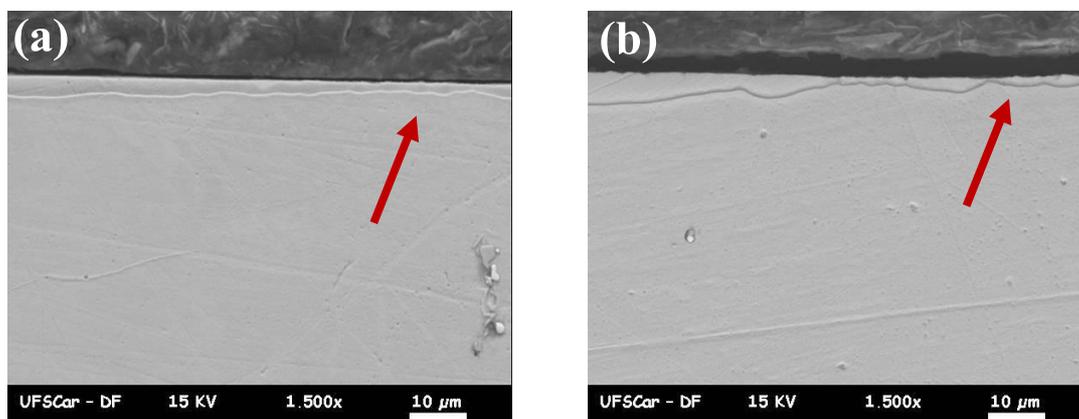


Figura 34: Imagem de MEV da região de transição entre as regiões da borda e intermediária (seta vermelha) para as amostras (a) P3 e (b) P4.

Os valores encontrados da posição dessas imagens em relação às respectivas bordas foram de: $2,1 \pm 0,2$ e $1,5 \pm 0,2$ mm, para as amostras P3 e P4 respectivamente. Estes resultados concordam com os valores encontrados para a região dos halos apresentados na tabela 10 ($2,16 \pm 0,02$ e $1,60 \pm 0,04$ mm respectivamente).

Como dito anteriormente, o efeito de borda é responsável pela espessura da camada na região da borda, sendo assim, o halo formado indica visualmente a região da amostra que foi diretamente influenciada pelo efeito de borda. Como a largura deste halo diminui com a pressão, o aumento da pressão proporciona diminuição da região deste efeito de borda, que pode ser explicado pela diminuição do livre caminho médio dos íons já que há maior quantidade de moléculas e íons na câmara.

5.4. Microdureza Vickers.

As medidas de dureza foram realizadas na superfície das amostras sem tratamento e nitretadas a pressões entre 3 e 7 Torr, da borda até o seu centro, como foi mostrada na figura 20, as quais indicam também a homogeneidade da camada nitretada. A figura 35 apresenta os resultados de microdureza Vickers (HV) das amostras sem tratamento (a) e nitretadas entre 3 e 7 Torr (b-f). As linhas verticais vermelhas nas

amostras nitretadas, correspondem aos valores do halo formado, indicados na tabela 10, página 63. As linhas azul, verde e laranja correspondem à média das três regiões: borda, intermediária e central, respectivamente. Estas regiões estão de acordo com as mesmas regiões encontrados nas imagens de MEV.

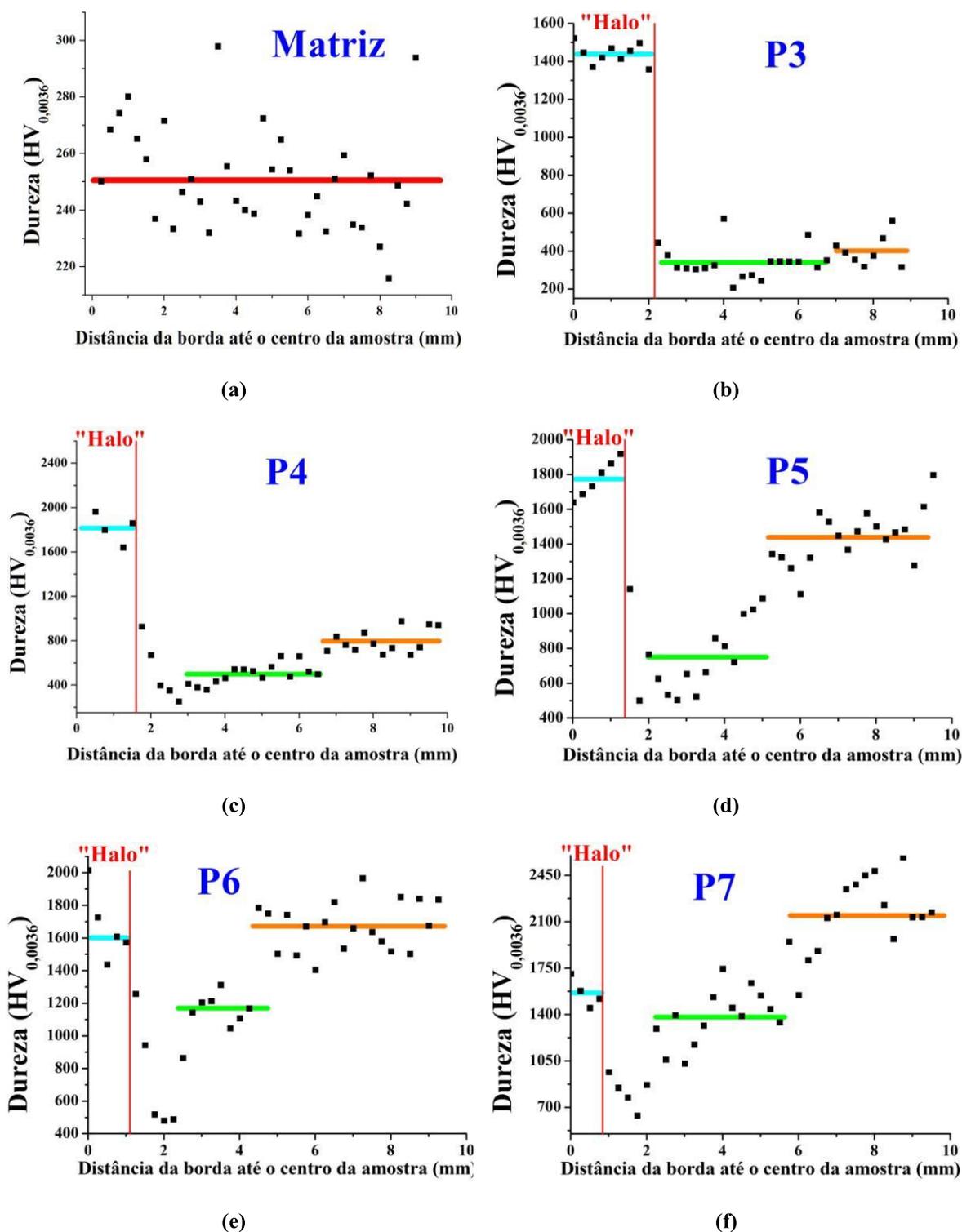


Figura 35: Valores de microdureza Vickers (HV) das amostras sem tratamento (a) e nitretadas a diferentes pressões (b-f).

Analisando a figura 35, observamos na região da borda que o valor de dureza é alto e logo após experimenta uma queda. Esta queda já foi observada em outros trabalhos [7, 100] e se deve à baixa intensidade do plasma após a região do halo, o que por outro lado resulta em pequena atividade dos íons e portanto, em dificuldade na formação de compostos.

A tabela 12 apresenta os valores médios da dureza e da penetração do indentador nas três regiões (borda, intermediária e central) e a figura 36 apresenta os valores médios da dureza em função da pressão de tratamento.

Tabela 12: Valores médios da dureza e da penetração do indentador nas regiões da borda, intermediária e central.

Amostra	Borda (Halo)		Intermediária		Central	
	Dureza (HV _{0,0036})	Penetração do indentador (μm)	Dureza (HV _{0,0036})	Penetração do indentador (μm)	Dureza (HV _{0,0036})	Penetração do indentador (μm)
P3	1439 ± 43	0,29 ± 0,01	340 ± 57	0,60 ± 0,05	401 ± 63	0,55 ± 0,04
P4	1814 ± 96	0,26 ± 0,01	499 ± 69	0,49 ± 0,03	796 ± 90	0,39 ± 0,02
P5	1774 ± 89	0,27 ± 0,01	751 ± 160	0,40 ± 0,04	1439 ± 120	0,29 ± 0,01
P6	1602 ± 181	0,28 ± 0,01	1170 ± 62	0,32 ± 0,01	1673 ± 123	0,27 ± 0,01
P7	1563 ± 79	0,28 ± 0,01	1381 ± 154	0,30 ± 0,02	2146 ± 203	0,25 ± 0,01
Matriz	Dureza (HV _{0,0036}) = 250 ± 14					

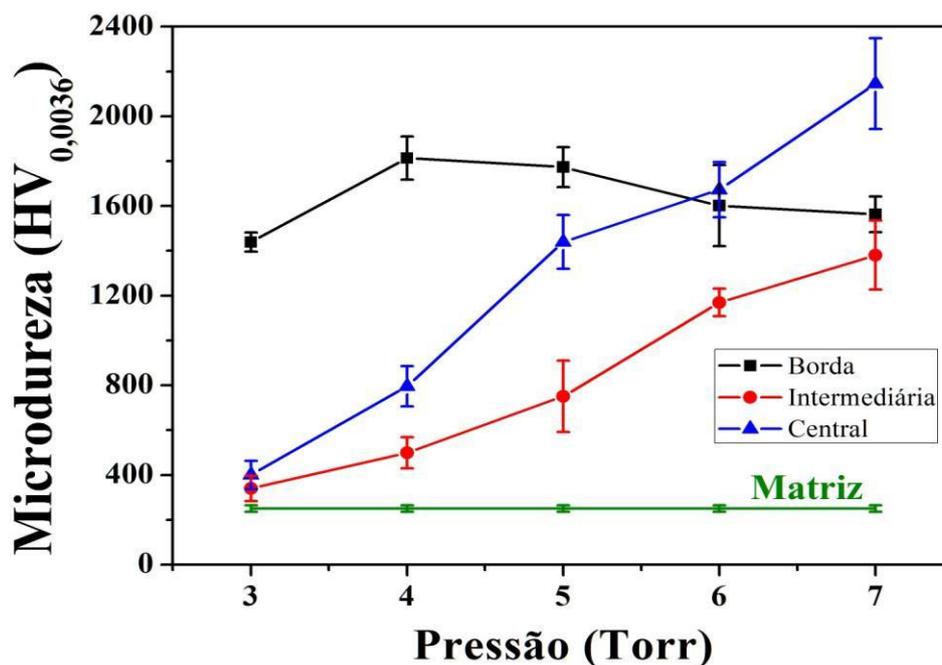


Figura 36: Valores médios da dureza nas regiões da borda, intermediária e central.

A região da borda possui um valor de dureza sempre superior à região intermediária, sendo também maior do que na região central, exceto para a amostra P7. Esta alta dureza da região da borda se deve à formação nessa região de nitretos de cromo, que possuem dureza maior que 1479 HV [105, 106]. Além disso, os resultados desta região não apresentam variação significativa para as diferentes pressões, como ocorre nas outras regiões, indicando novamente, que nesta região a maior influência é devido ao efeito de borda e não à pressão de trabalho. Porém, para as regiões intermediária e central, o valor da dureza aumenta com a pressão, sendo os da região central maiores do que os da intermediária.

Em relação ao valor de dureza da matriz, todas as amostras tiveram valores maiores, em suas três regiões, de um fator entre 36 e 758 %, indicando que o processo de nitretação aumenta a dureza superficial das amostras. Comparando as figura 33 e Figura 36, o comportamento das curvas na região da borda (curva preta) parece se assemelhar, para todas as amostras. Para as amostras P3 a P6, nas regiões intermediária e central, também parece haver uma certa correlação; exceção para a amostra P7.

Embora nossos resultados pareçam reforçar a dependência da dureza com a espessura da camada, há um outro fator que deve ser considerado. Nas normas para ensaios de filmes finos, a penetração do indentador deve ser no máximo 10 % da espessura do filme [76]. A figura 37 apresenta o gráfico do valor de dureza em função da razão entre a penetração do indentador (p) (colunas 3, 5 e 7, da tabela 12, página 71) e a espessura da camada nitretada (t) (coluna 2, 3 e 4, da tabela 11, página 66), ou seja, $R = p/t$; para todas as medidas feitas (diferentes regiões e diferentes amostras).

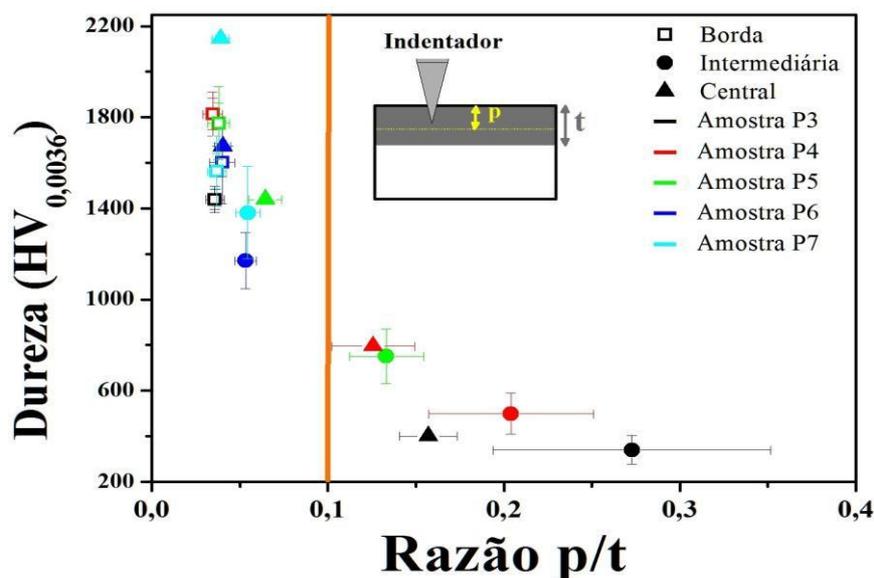


Figura 37: Valor da dureza em função da razão entre a penetração do indentador e a espessura da camada nitretada

Nessa figura, a linha laranja representa o valor máximo aceitável para a razão **R**. Assim, os valores à esquerda representam valores de dureza somente da camada nitretada e à direita representam a dureza desta camada com influência da matriz. Dessa forma, os valores de dureza à direita desta linha, ou seja, as regiões centrais de P3 e P4, além das intermediárias de P3, P4 e P5, correspondendo a 1/3 dos dados, não devem ser consideradas na discussão da dependência da dureza e da espessura da camada nitretada. Portanto, as regiões a serem consideradas devem estar à esquerda da linha laranja, na figura 37. Analisando os pontos mais à esquerda dessa linha, todos possuem um valor muito próximo da mesma razão **R** e os valores da dureza variam de 1400 a 2200 HV_{0,0036}. Isso parece indicar que outro fator além da espessura deva influir na dureza. Os itens (5.8) e (5.9) adiante apresentarão resultados das fases formadas na superfície, o que permitirá um melhor entendimento desses resultados.

5.5. Módulo de elasticidade.

Os valores do módulo de elasticidade são determinados no mesmo ensaio das medidas de microdureza. A figura 38 apresenta os gráficos do módulo de elasticidade em função da distância da borda ao centro da amostra, das amostras sem tratamento e nitretadas a diferentes pressões. Assim como nos valores de dureza, as linhas verticais vermelhas correspondem aos valores do halo formado. A tabela 13 apresenta os valores médios do módulo de elasticidade das amostras, na região do halo e após o halo.

Tabela 13: Valores médios do módulo de elasticidade no halo (região da borda) e após o halo (regiões intermediária + central).

Pressão (Torr)	Módulo de Elasticidade (GPa)	
	Halo	Após o Halo
Matriz	-/-	202 ± 14
3	236 ± 12	183 ± 17
4	275 ± 23	198 ± 27
5	256 ± 10	220 ± 19
6	244 ± 26	232 ± 40
7	255 ± 23	254 ± 18

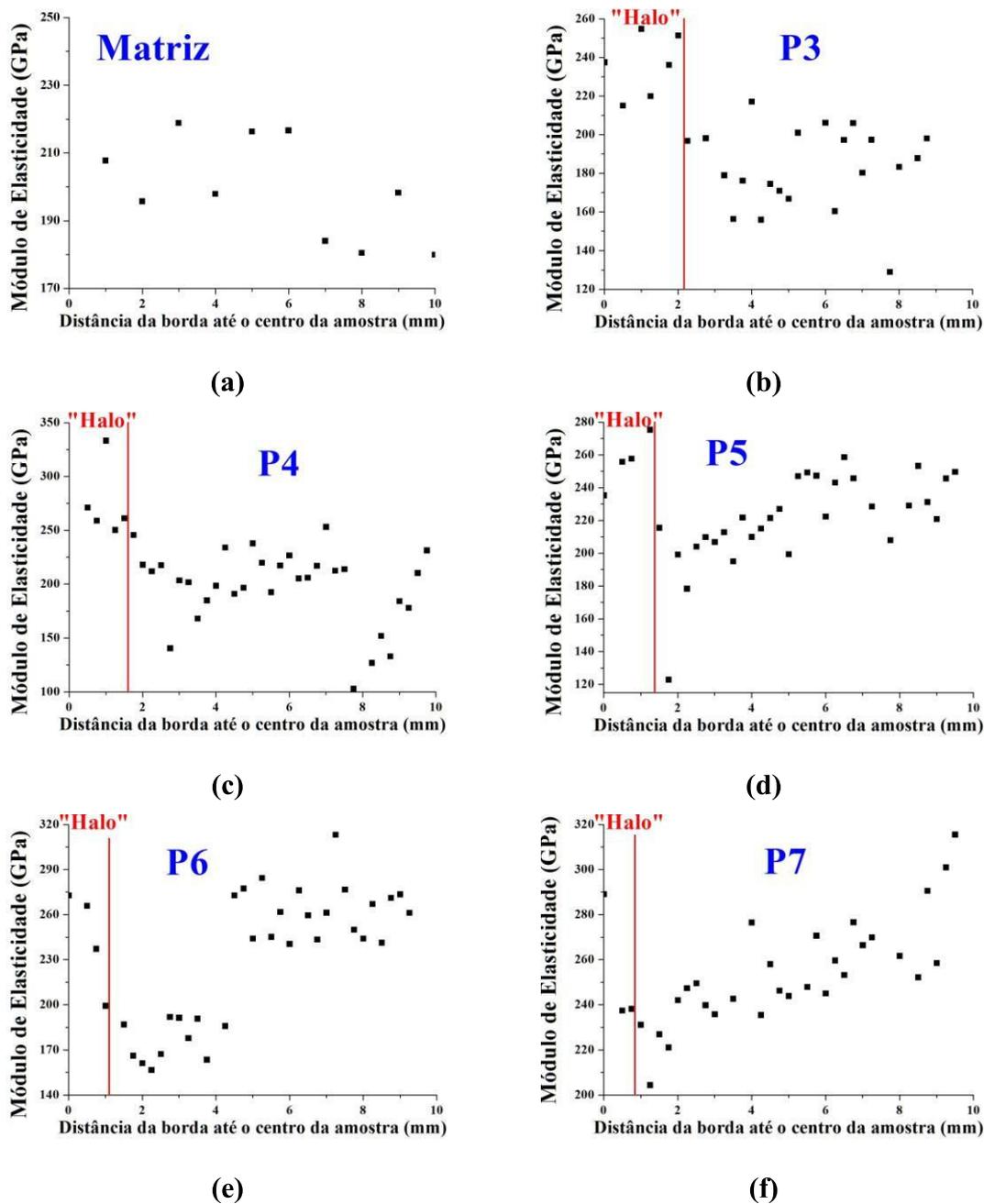


Figura 38: Valores do módulo de elasticidade das amostras sem tratamento (a) e nitretadas a diferentes pressões (b-f).

Como o módulo de elasticidade de um material representa a sua rigidez, ou seja, a sua resistência à deformação plástica, a tabela 13 indica que no halo todas as amostras nitretadas são mais "rígidas" do que a matriz (valores de 117 a 126 %), cuja média concorda com os valores dos nitretos de cromo, em torno de 249 GPa [105]. Após o halo somente as amostras nitretadas a partir de 5 Torr são mais "rígidas" que a matriz, sendo que o valor da rigidez parece aumentar com a pressão (valores de 91 a 126 %).

Pelo valores do módulo de Elasticidade, a região do halo não apresentou variações significativas, concordando com as técnicas de MEV e Microdureza, indicando que a pressão de nitretação não afeta consideravelmente esta região, enquanto que na região após o halo, o valor do módulo aumenta com a pressão de tratamento.

Como foi indicado nas imagens de microscopia óptica, na região do halo há um aumento do tamanho de grão, o que pode indicar o aumento da rigidez nessa região, visto que em altas temperaturas de austenização o aumento do tamanho de grão, reduz a ductilidade, aumentando assim, a rigidez. Dessa forma, podemos indicar que o aumento da pressão de nitretação, produz aumento do tamanho do grão formado na superfície nitretada.

5.6. Rugosidade superficial.

Os perfis de rugosidade foram realizados na superfície da amostra sem tratamento e nas nitretadas, para comparação de como o processo de nitretação modifica a superfície. Estes perfis são apresentados na figura 39, onde a ordem alfabética crescente representa as amostras sem tratamento e nitretadas em ordem crescente de pressão.

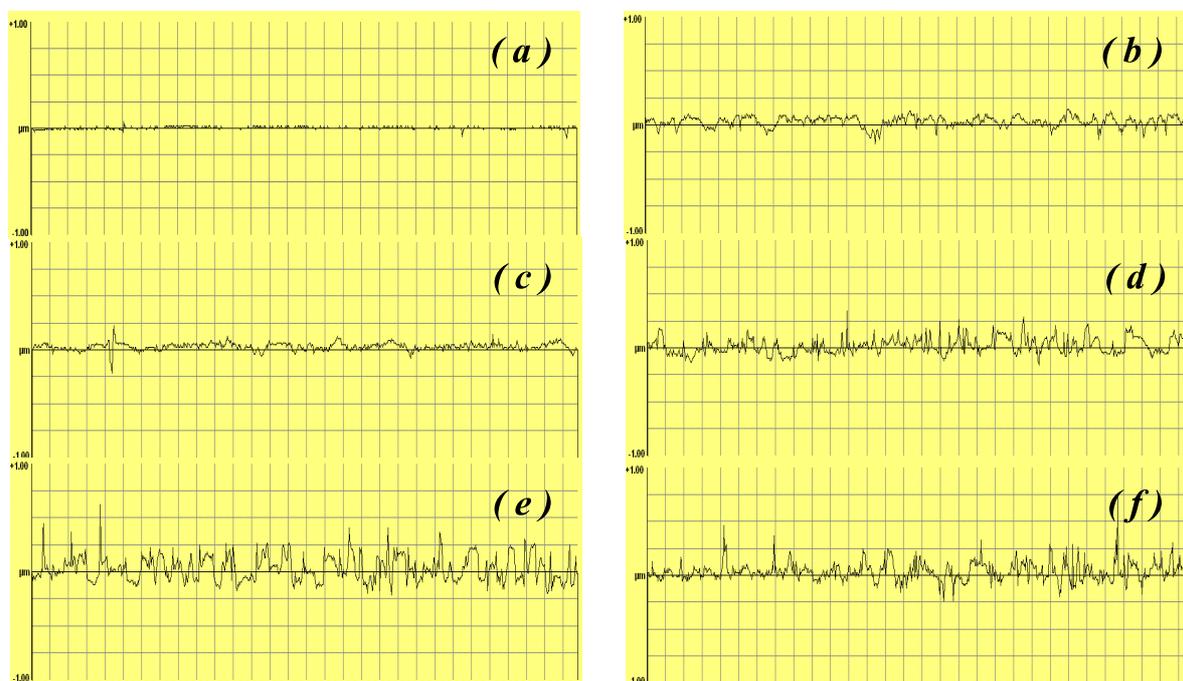


Figura 39: Perfil de rugosidade das amostras sem tratamento (a) e nitretadas em ordem crescente de pressão (b-f)

Como foi apresentado no tópico 4.4, página 47, vários são os parâmetros que podem ser obtidos nas análises, porém para o texto não se alongar, aqui serão indicados somente os parâmetros de rugosidade média aritmética (Ra) e profundidade média da rugosidade, dada pela norma ISO 468 (RzI). Estes parâmetros foram escolhidos por serem os mais usuais encontrados na literatura, e são apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Valores médios dos parâmetros de rugosidade Ra e RzI.

	Matriz	3 Torr	4 Torr	5 Torr	6 Torr	7 Torr
Ra	0,003 ± 0,003	0,035 ± 0,007	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,093 ± 0,004	0,06 ± 0,02
RzI	0,090 ± 0,005	0,35 ± 0,08	0,5 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,77 ± 0,07	0,65 ± 0,09

A figura 40 apresenta o gráfico de Ra em função da pressão de tratamento, onde pode-se notar que a rugosidade das amostras nitretadas aumenta com a pressão, até o limite de 6 Torr, onde há um decréscimo, sendo a rugosidade de 7 Torr maior que a de 5 Torr. Este comportamento é semelhante ao encontrado nos resultados das espessuras das camadas nitretadas nas regiões intermediária e central (figura 33, página 67).

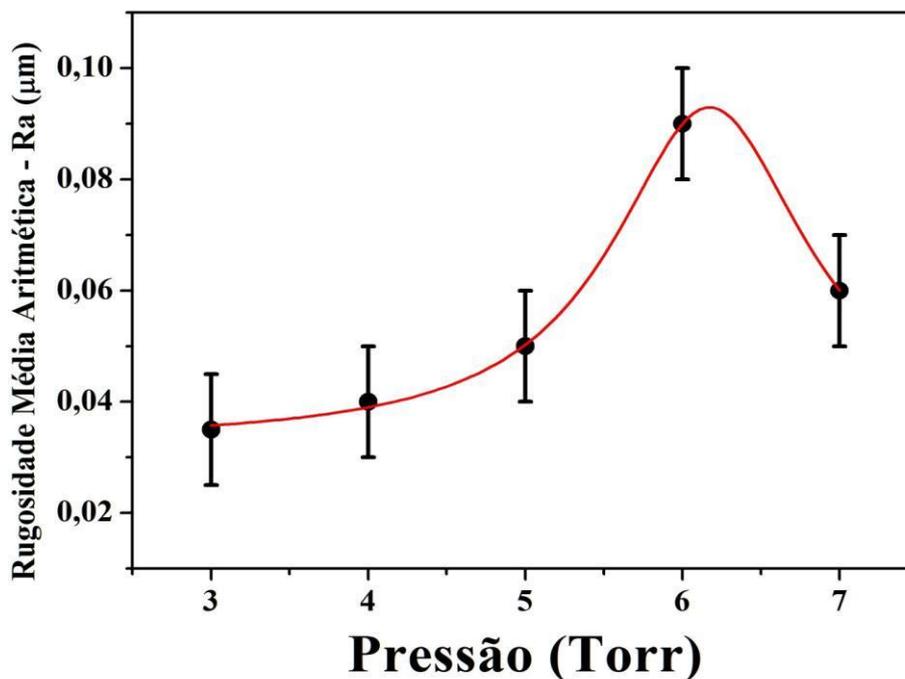


Figura 40: Valores da rugosidade média (Ra) das amostras nitretadas em função da pressão de tratamento.

5.7. Ensaio de desgaste.

Os ensaios de desgaste foram realizados no sistema aço ferramenta - amostra nitretada. Como o intervalo da espessura das camadas nitretadas é de 2 a 8 μm , foram utilizadas baixas cargas ($\sim 100\text{N}$) e distâncias percorridas (1000 m), para que o efeito de desgaste só ocorresse na camada nitretada. A figura 41 apresenta os ensaios das amostras sem tratamento e das nitretadas a diferentes pressões.

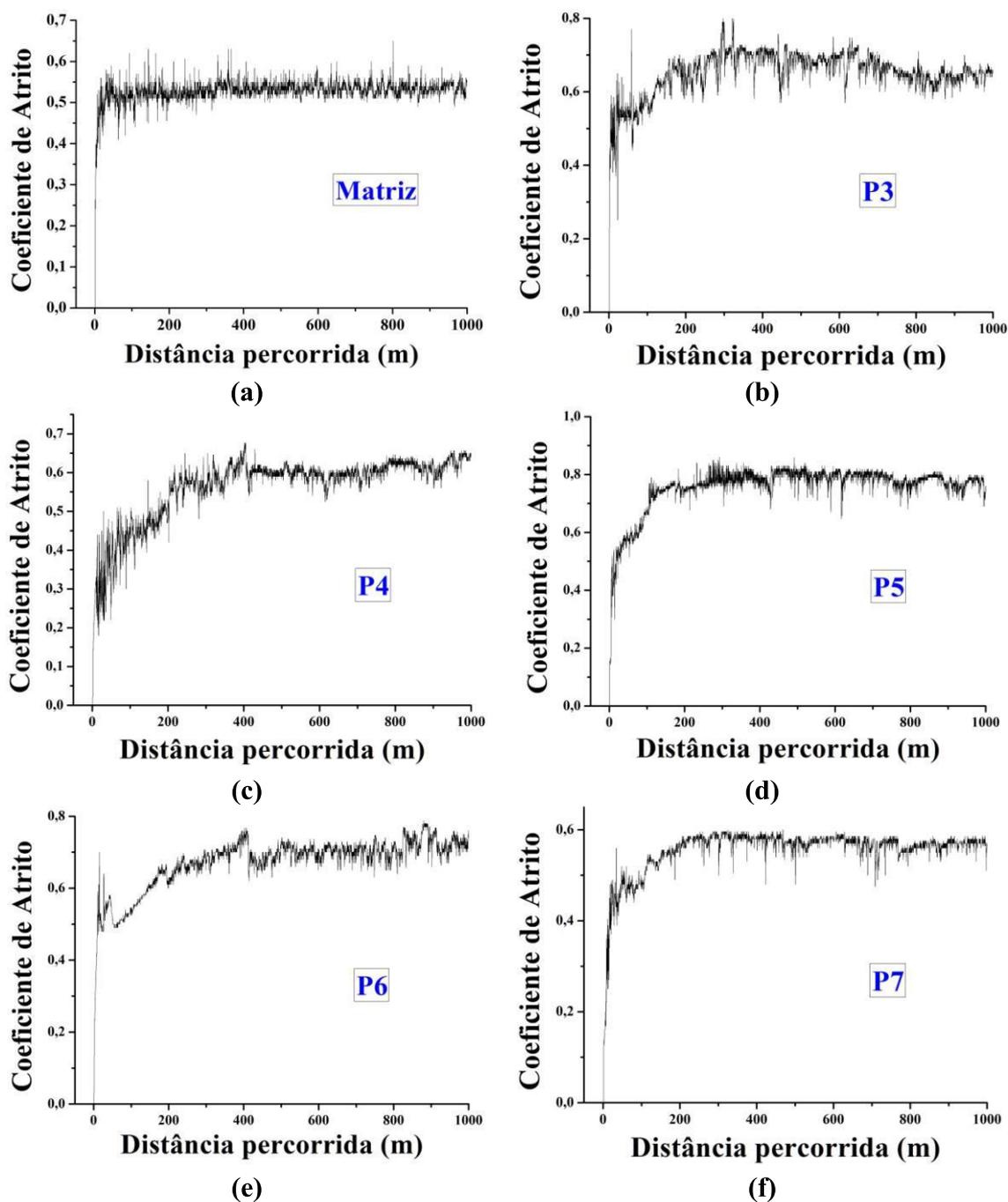


Figura 41: Valores do coeficiente de atrito das amostras sem tratamento (a) e nitretadas a diferentes pressões (b-f).

Como pode ser observado na figura 41, em todas as amostras nitretadas o coeficiente de atrito é maior que o da amostra sem tratamento e o seu valor aumenta com uma certa distância percorrida. Isto se deve à adesão do material desprendido nas superfícies de contato entre os materiais, o que resulta no aumento da rugosidade superficial e consequentemente do coeficiente de atrito [107].

Os valores médios dos coeficientes de atrito (μ) e de desgaste (σ), e da massa perdida para todas as amostras são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Valores médios do coeficiente de atrito (μ), de desgaste (σ) e da massa perdida.

Amostra	Coeficiente de Atrito (μ)	Coeficiente σ ($\times 10^{-6}$ mm³/N.m)	Massa perdida (mg)
Matriz	0,53 \pm 0,01	699 \pm 11	558,3 \pm 0,5
P3	0,67 \pm 0,03	152 \pm 3	121,1 \pm 0,5
P4	0,60 \pm 0,02	242 \pm 4	193,6 \pm 0,5
P5	0,78 \pm 0,02	20,3 \pm 0,8	16,2 \pm 0,4
P6	0,70 \pm 0,02	7,6 \pm 0,5	6,1 \pm 0,3
P7	0,57 \pm 0,01	9,8 \pm 0,5	7,8 \pm 0,3

Todas as amostras nitretadas tiveram uma melhora no seu comportamento tribológico em relação à amostra sem tratamento, tendo uma redução na sua massa perdida de 65 até 99 %. Era de se esperar que com o aumento da dureza superficial do material, a massa perdida por este fosse menor, para tal comparação, a figura 42 apresenta estes valores da massa perdida e dureza para todas as amostras.

Analisando a figura 42, não houve a diminuição da massa perdida da amostra P4 em relação a P3, como era de se esperar. Analisando os resultados anteriores, a rugosidade superficial (tabela 14, página 76) e a espessura da camada nitretada nas regiões central e intermediária (tabela 11, página 66) destas amostras tem valores praticamente iguais e além disso, resultados das fases formadas e suas concentrações (a serem apresentados nos itens 5.8 e 5.9 adiante), também são praticamente os mesmos. Sendo assim, a principal diferença entre elas é a dureza superficial. Dessa forma, a possível explicação é que devido às partículas desprendidas pela amostra P4 serem mais duras, devem ficar aderidas na superfície de contato, funcionando como partículas abrasivas [108], processo mais eficiente do que para a amostra P3. Nesses casos a relação entre as durezas das amostras P3 (P4) e do disco (231 HV) é de 1,7 (3,4) vezes. Para as amostras P5, P6 e P7, essa relação está no intervalo de 6,2 a 9,3. Sendo assim a explicação acima não se aplica a essas amostras.

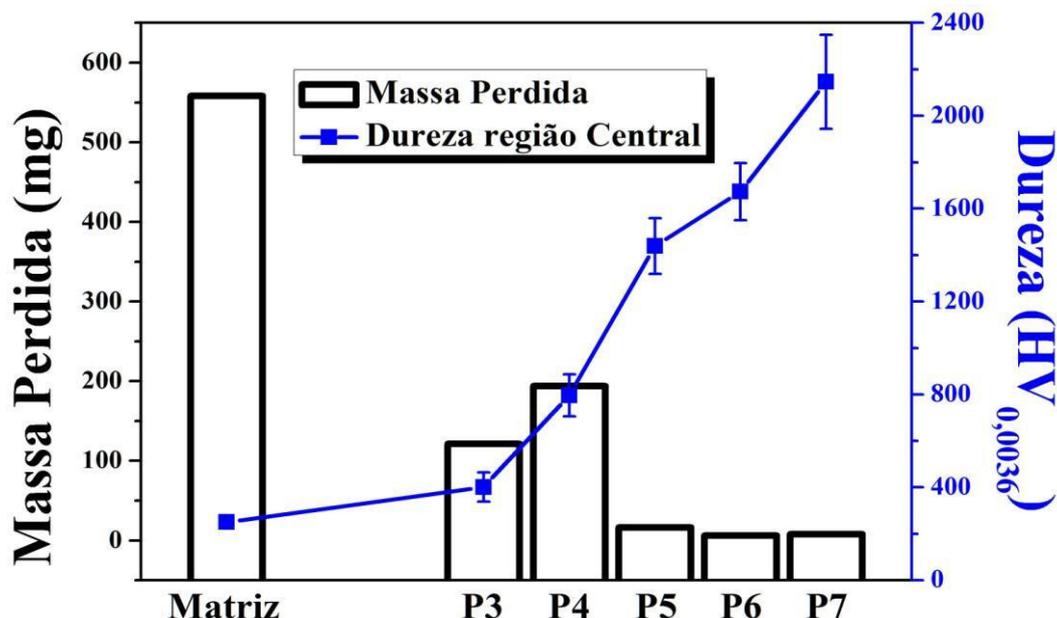


Figura 42: Relação entre as massas perdidas e a dureza superficial.

Comparando os valores da massa perdida das amostras P5 a P7 (4^a coluna, da tabela 15, página 78) com os valores da rugosidade superficial (2^o linha, da tabela 14, página 76) parece haver uma dependência, pois a massa perdida diminui quando a rugosidade aumenta. Uma possível explicação é que quanto menor a rugosidade do material, maior será a área efetiva de contato entre as superfícies e portanto maior será o desgaste.

Analisando os dados do coeficiente de atrito (2^a coluna, da tabela 15) é possível observar que ele diminui da amostra P3 para a P4, tem um aumento para a amostra P5 e volta a cair com a pressão. Os resultados até aqui apresentados não explicam esse comportamento. Sendo assim, este parâmetro provavelmente deve estar correlacionado com as fases formadas na superfície, o que será oportunamente discutido no próximo tópico.

5.8. Espectroscopia Mössbauer.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer são importantes para o estudo das fases formadas na superfície do material, principalmente dos nitretos de ferro (principalmente as fases ϵ - Fe_{2+x}N e γ' - Fe_4N), devido ao fato dos parâmetros destas fases serem mais distintos em relação ao da austenita expandida (γ_{N}), se comparados aos

da difração de raios X. Pelo fato dos parâmetros de algumas das fases ϵ - Fe_{2+x}N e γ' - Fe_4N serem próximos, haveria uma certa dificuldade de saber qual dos nitretos seria o mais provável. Para resolver tal dúvida, foram utilizadas como complemento medidas de difração de raios X em ângulo rasante, que serão apresentadas no próximo tópico, que não apresentam os picos referentes à fase γ' .

A fase austenita expandida (γ_{N}), na espectroscopia Mössbauer possui fases com características magnéticas e paramagnéticas, indicadas por $\gamma_{\text{N}}(\text{m})$ e $\gamma_{\text{N}}(\text{p})$ respectivamente, sendo que a fase magnética, que é mais superficial, possui maior concentração de nitrogênio em relação à paramagnética, que é mais interna [17].

A formação destas fases $\gamma_{\text{N}}(\text{m})$ e $\gamma_{\text{N}}(\text{p})$, já que a matriz (γ) somente possui característica paramagnética, pode ser atribuída à presença de defeitos em sua rede cristalina. Sabe-se que pequenas diferenças nas distâncias atômicas ocasionadas por defeitos na rede podem provocar a transição de uma fase paramagnética para uma ferromagnética, explicando este comportamento ferromagnético da fase γ_{N} . Além desse fator, é possível que a expansão da rede causada pela incorporação de nitrogênio produza o mesmo efeito [29, 109, 110].

A figura 43 apresenta os espectros Mössbauer obtidos pela técnica de CEMS, das amostras sem tratamento e nitretadas. Uma análise preliminar visual destes espectros, indica como é a evolução dos espectros com a pressão de nitretação, sendo que as amostras P3 e P4 apresentam em sua maioria fases paramagnéticas, quase não apresentando muitas diferenças entre elas, porém quando visualizamos as demais, há o prevailecimento das fases magnéticas, aumentando com a pressão. Para uma análise mais profunda destes espectros foram realizados os seus ajustes, que são apresentados a seguir.

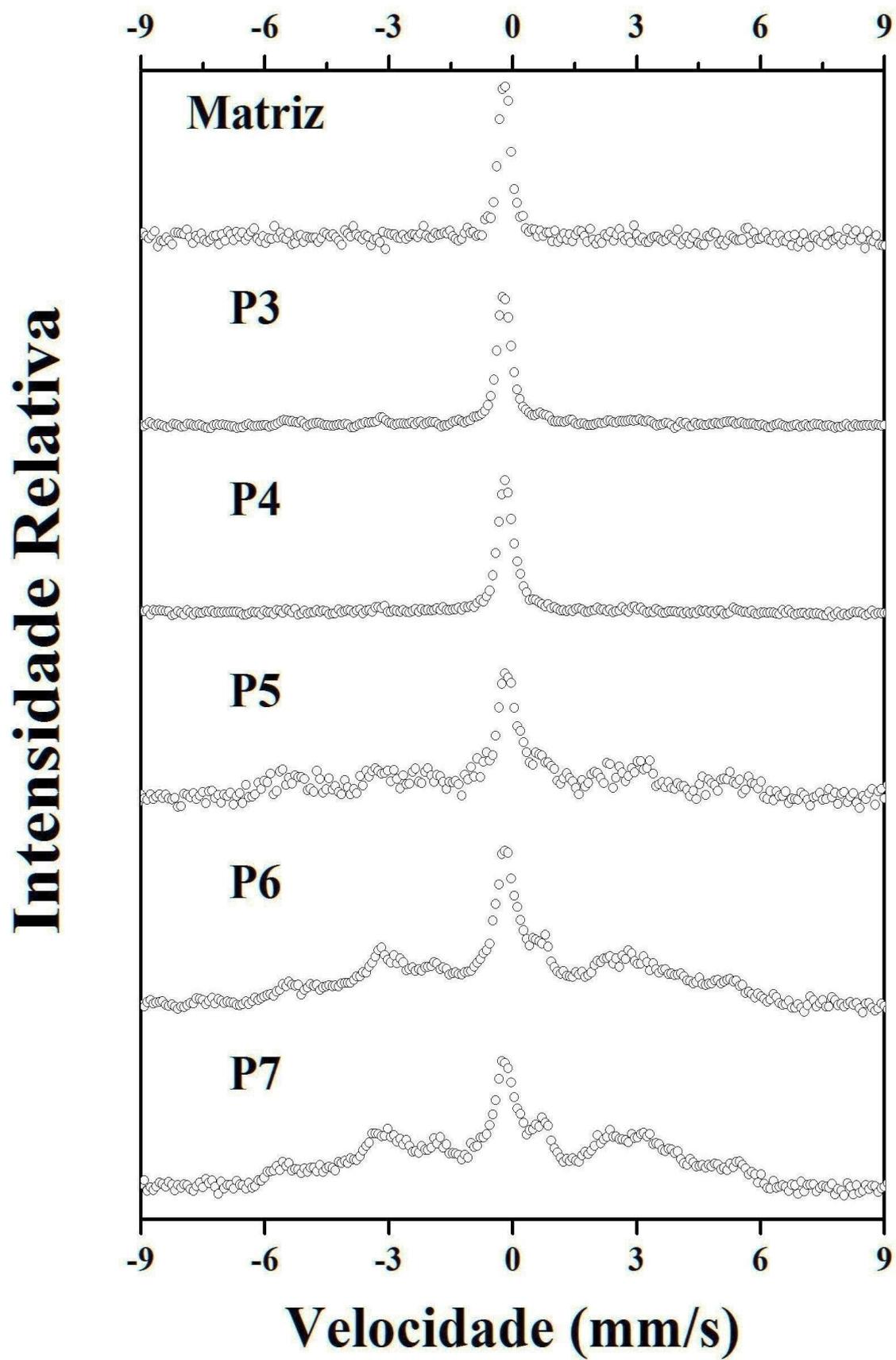


Figura 43: Espectros CEMS de todas as amostras sem ajustes.

5.8.1. Amostra sem tratamento.

A figura 44 apresenta o espectro medido por CEMS à temperatura ambiente, da amostra sem tratamento, onde os círculos pretos representam os dados experimentais, a linha contínua vermelha representa o ajuste e as outras cores são os sub espectros de cada fase. A tabela 16, apresenta os parâmetros hiperfinos utilizados nos ajustes, onde:

- H é o campo magnético hiperfino;
- ε é o desdobramento quadrupolar;
- δ é o desvio isomérico nuclear em relação ao α -Fe;
- Γ é a largura de linha;
- A.R. é a área relativa de cada subespectro.

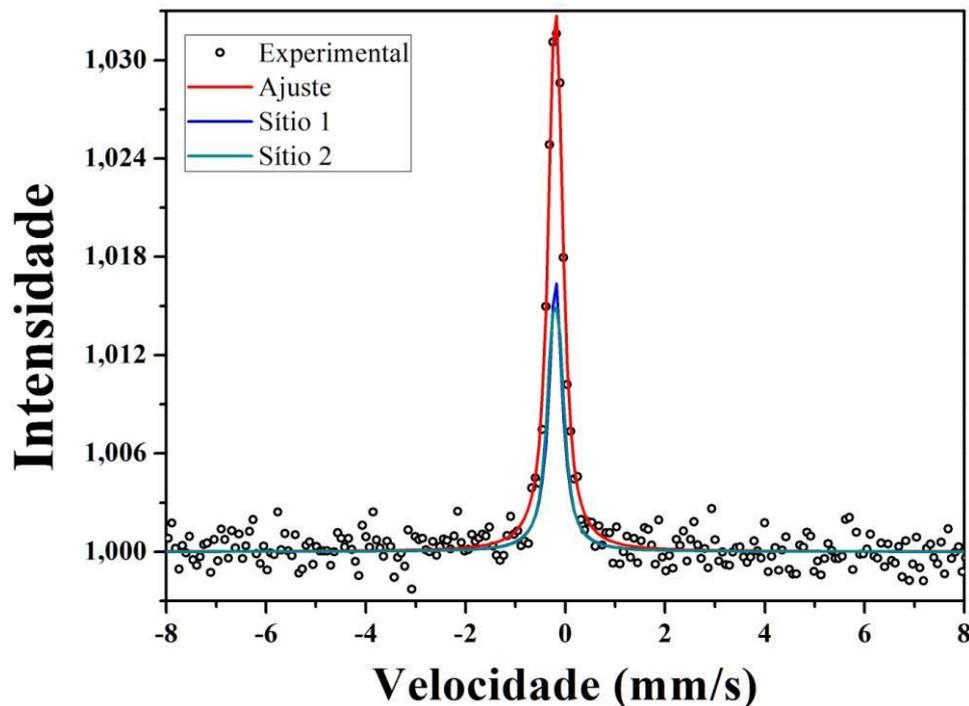


Figura 44: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do aço inoxidável AISI 316L não nitretado, onde os pontos são os dados experimentais e a linha contínua vermelha o ajuste.

Tabela 16: Parâmetros hiperfinos do espectro do aço inoxidável AISI 316L não nitretado.

Sítios	H (T)	ε (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)
1	-/-	-/-	- 0,09	0,31	52
2	-/-	0,14	- 0,09	0,29	48

O ajuste da amostra sem tratamento foi realizado com dois sítios sendo o primeiro com interação quadrupolar nula e o segundo com uma interação quadrupolar,

devida a alguns átomos vizinhos (elementos da liga) ao ferro, que alteram a simetria cúbica da estrutura CFC [111].

5.8.2. Amostras nitretadas a diferentes pressões.

A figura 45 apresenta o espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra P3, e os parâmetros hiperfinos do ajuste na tabela 17.

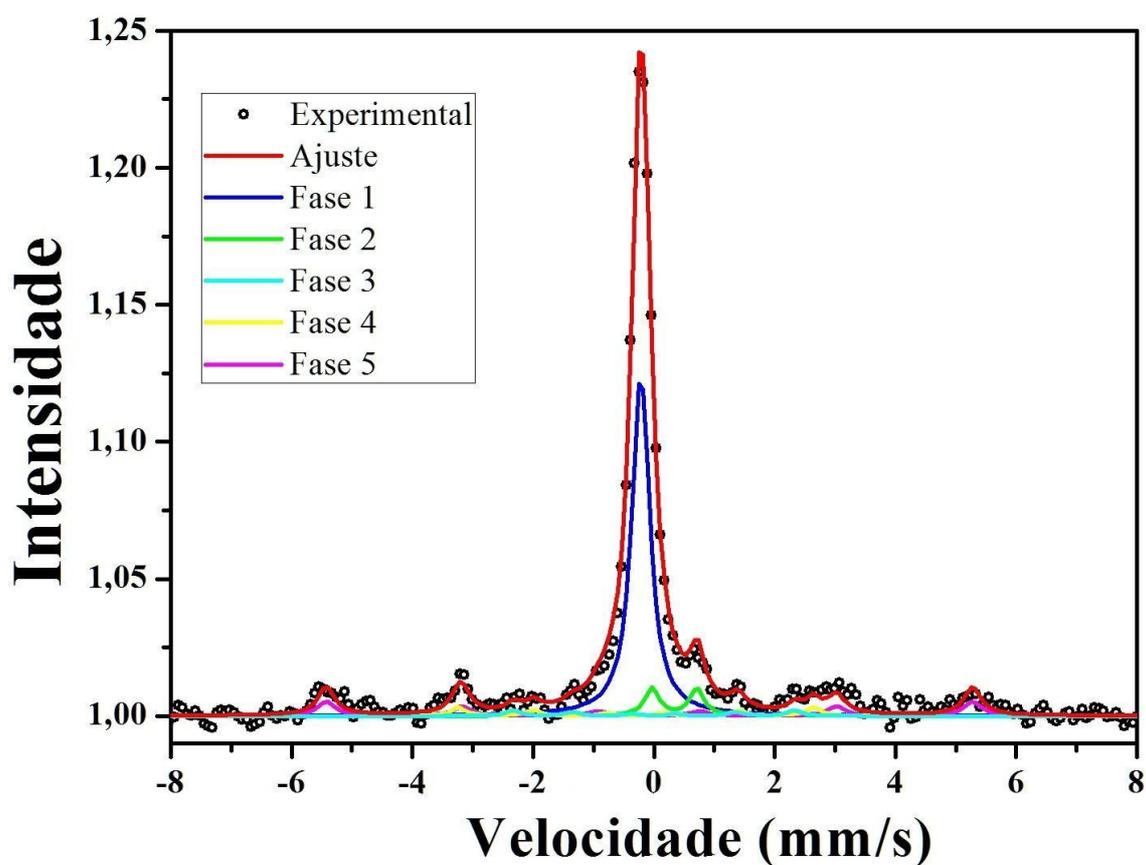


Figura 45: Espectro à temperatura ambiente, onde os pontos são os dados experimentais, a linha contínua vermelha o ajuste e as demais linhas contínuas as fases formadas da amostra P3.

Tabela 17: Parâmetros hiperfinos do espectro da amostra P3.

Fases		H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)	Ref.
1	γ_N (p)	-/-	-/-	- 0,10	0,36	75	[112]
3	ϵ - Fe _{2,66} N	-/-	0,66	0,47	0,29	4	[61]
4	γ_N (m)	14,5	-/-	0,12	0,30	4	[30]
5	ϵ - Fe _{3+x} N	18,2	-/-	-0,19	0,30	5	[62]
6	α -FeNi	33,2	0	0,03	0,35	12	[113]

Como era de se esperar, não houve a detecção da matriz do aço inoxidável na amostra nitretada. Apesar de ter sido a menor camada nitretada encontrada, o valor da profundidade alcançada na técnica de CEMS ($\sim 0,3 \mu\text{m}$) é bem inferior à espessura da camada nitretada.

O único nitreto formado é a fase ϵ , que concorda com o modelo de Kölbel, secção 3.32, o qual indica ser este um dos primeiros nitretos formados.

A presença da fase $\alpha\text{-FeNi}$ já foi observada [113, 114], onde a precipitação de nitretos de cromo causa a transformação da fase austenita em ferrita (CCC) em temperaturas acima de 460° , porém os trabalhos apresentam somente medidas de DRX. Nitretos de cromo já foram observados em amostras nitretadas a 400°C , sob pressão de 4 Torr [7], formando-se na região do halo.

Para o ajuste dos espectros das amostras nitretadas com as demais pressões (P4-P7), devido a dificuldade de determinar os sextetos, foi utilizada uma distribuição deste e um novo ajuste, seguindo os seguintes passos:

- Passo 1:** Primeiramente foi feito um ajuste com os sítios individuais para os singletos e dubletos, e uma distribuição dos sextetos.
- Passo 2:** Através do gráfico das probabilidades da distribuição do sextetos, foi realizado o seu ajuste, com picos em formato gaussiano, para encontrar os valores médios do campo hiperfino magnético.
- Passo 3:** Finalmente foi realizado o ajuste de sítios individuais, constituídos pelos sítios individuais anteriores (passo 1) e os valores médios dos sextetos (passo 2). Os valores encontrados nestes ajustes são apresentado nas tabelas seguintes.

A figura 46 ilustra essa sequência para a amostra P4. Assim a figura 46 (a) representa o passo 1, enquanto (b) e (c) os passos 2 e 3, respectivamente. Os parâmetros hiperfinos do ajuste do passo 3 são apresentados na tabela 18.

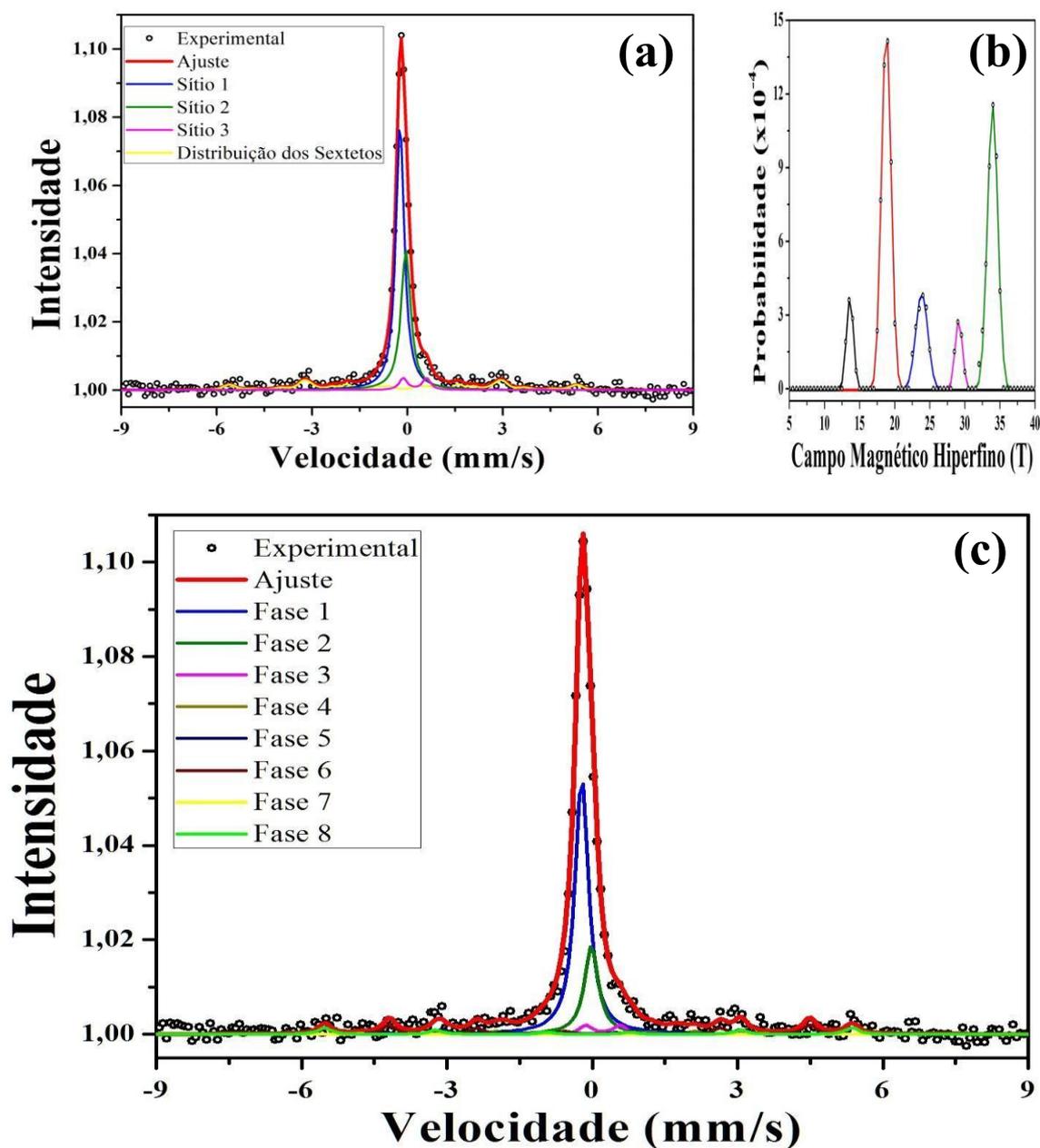


Figura 46: Espectro à temperatura ambiente da amostra P4 para os passos 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

Tabela 18: Parâmetros hiperfinos do espectro da amostra P4.

	Fases	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)	Ref.
1	γ_N (p)	-/-	-/-	-0,10	0,34	57	[112]
2	γ_N (p)	-/-	-/-	0,09	0,34	20	[31]
3	ϵ - $Fe_{2,6}N$	-/-	0,69	0,33	0,30	3	[61]
4	γ_N (m)	12,7	-/-	0,17	0,33	3	[30]
5	ϵ - $Fe_{3+x}N$	19,1	-/-	0,09	0,33	4	[62]
6	ϵ - $Fe_{2,67}N$	26,9	0,01	0,25	0,33	8	[58]
7	α -(Fe, Ni, Cr)	29,1	0	0,01	0,33	< 1	[113]
8	α -FeNi	33,8	0	0,03	0,33	5	[113]

Assim, como na amostra nitretada a 3 Torr, são formadas as fases γ_N , ϵ , α -FeNi, sendo ainda formada a fase α -(Fe, Ni, Cr), com pequena porcentagem, que corresponde à fase semelhante α -FeNi, apresentando Cr em sua estrutura, sendo ela ferrita CCC ou martensita TCC, formada devido às tensões induzidas na implantação de nitrogênio ou das transformações de fase [113].

A figura 47 apresenta os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para os 3 passos para a amostra P5 e os parâmetros hiperfinos do ajuste do passo 3 são apresentados na tabela 19.

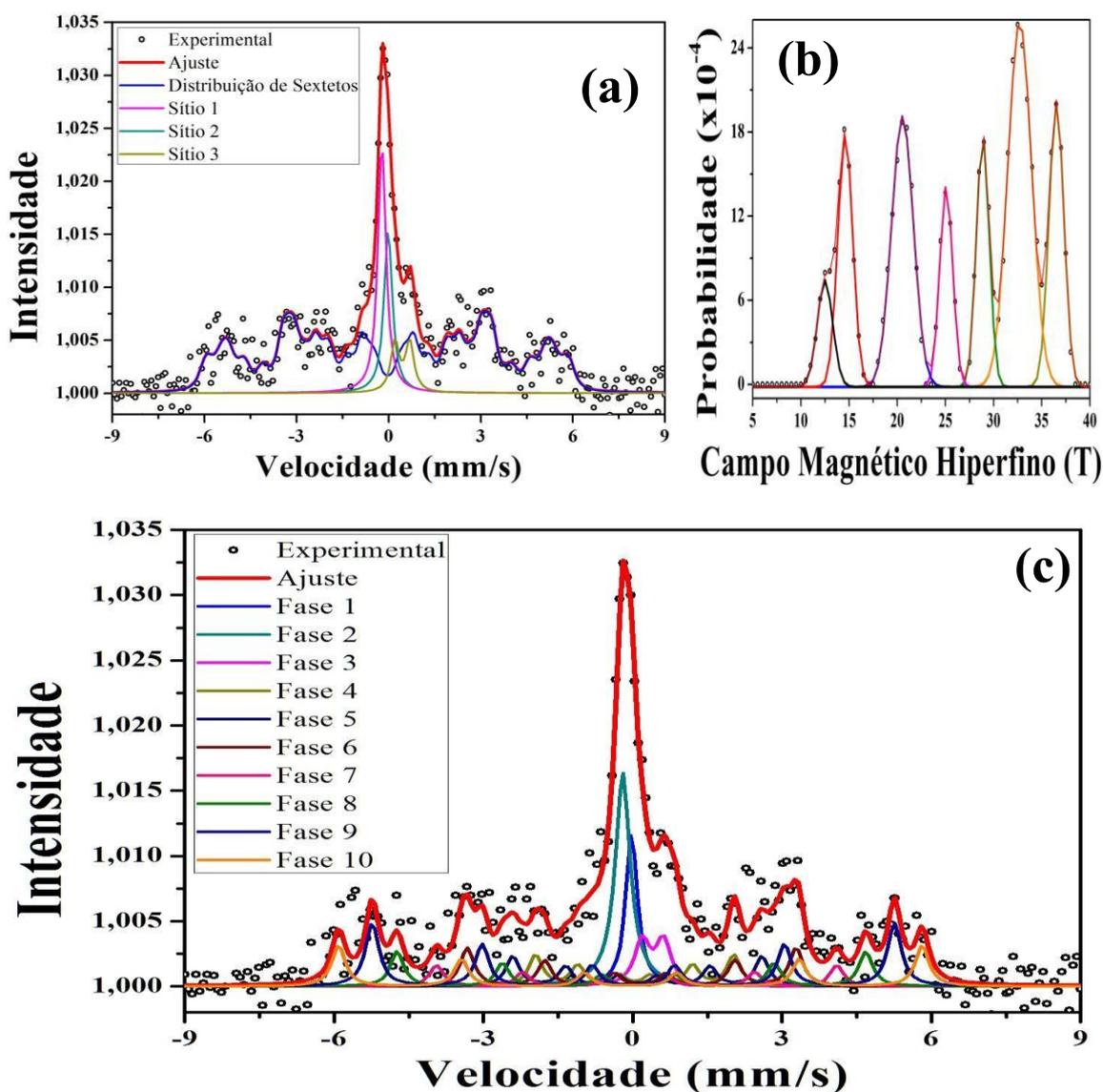


Figura 47: Espectro à temperatura ambiente da amostra P5 para os passos 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

Tabela 19: Parâmetros hiperfinos do espectro da amostra P5.

	Fases	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)	Ref.
1	γ_N (p)	-/-	-/-	0,09	0,29	8	[31]
2	γ_N (p)	-/-	-/-	-0,09	0,37	18	[112]
3	ζ - Fe ₂ N	-/-	0,42	0,51	0,36	7	[112]
4	γ_N (m)	12,4	-/-	0,15	0,33	8	[30]
5	γ_N (m)	15,5	-/-	0,21	0,33	8	[30]
6	ϵ - Fe _{3+x} N	20,5	-0,17	0,17	0,33	10	[62]
7	ϵ - Fe ₃ N	25,0	-0,04	0,21	0,33	5	[62]
8	α'' - Fe ₁₆ N ₂	29,2	-0,14	0,16	0,33	9	[49]
9	α -FeNi	32,6	0	0,12	0,33	16	[113]
10	α'' - Fe ₁₆ N ₂	36,3	-/-	0,06	0,33	11	[62]

Na amostra nitretada a 5 Torr, formaram-se as mesmas fases encontradas nas anteriores com a adição da fase α'' - Fe₁₆N₂ e ζ - Fe₂N. Esta ocorre da transição da fase ϵ para ζ , quando a estequiometria de nitrogênio, atinge valores entre 33,3 e 33,9% atômico [11]. A fase α'' - Fe₁₆N₂ é a estrutura que precede a formação da fase γ' - Fe₄N, que se forma em temperaturas mais altas [11, 115].

As figuras 48 e 49 apresentam os espectros para os 3 passos para a amostra P6 e P7, respectivamente, e os parâmetros do ajuste do passo 3 são apresentados nas respectivas tabelas 20 e 21.

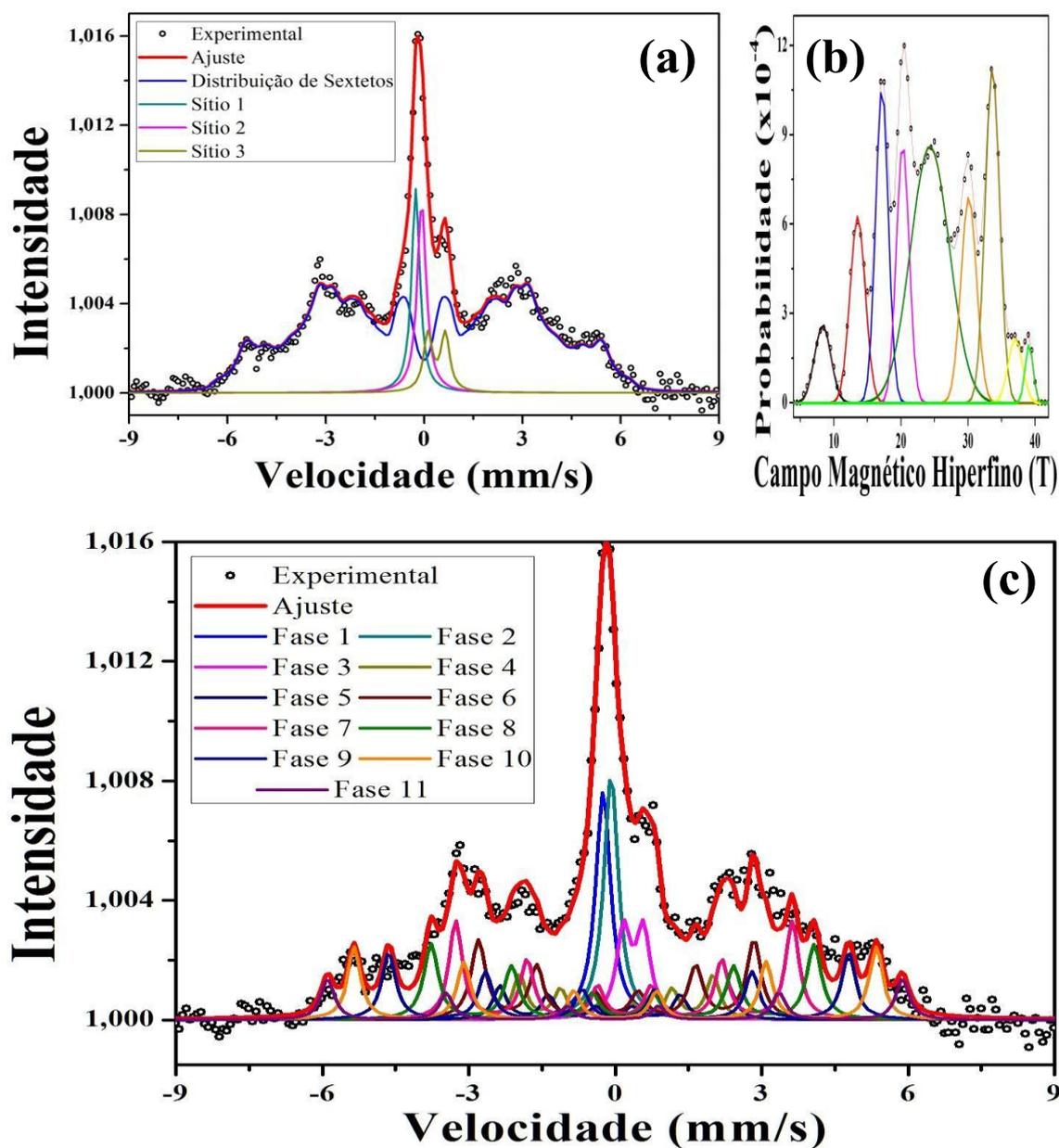


Figura 48: Espectro à temperatura ambiente da amostra P6 para os passos 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

Tabela 20: Parâmetros hiperfinos do espectro da amostra P6.

	Fases	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)	Ref.
1	γ_N (p)	-/-	-/-	-0,14	0,36	10	[62]
2	γ_N (p)	-/-	-/-	0,03	0,35	9	[62]
3	ζ - Fe ₂ N	-/-	0,40	0,48	0,34	6	[112]
4	γ_N (m)	12,3	-/-	0,13	0,33	6	[30]
5	γ_N (m)	14,5	-/-	0,09	0,33	5	[30]
6	γ_N (m)	17,5	-/-	0,13	0,36	12	[116]
7	ϵ - Fe _{2,6} N	21,4	-/-	0,40	0,33	13	[61]
8	ϵ - Fe ₃ N	24,4	-/-	0,26	0,36	12	[49]
9	α'' - Fe ₁₆ N ₂	29,1	-/-	0,18	0,34	10	[62]
10	α -FeNi	33,2	0	0,11	0,33	11	[113]
11	α'' - Fe ₁₆ N ₂	36,6	0,05	0,08	0,33	5	[62]

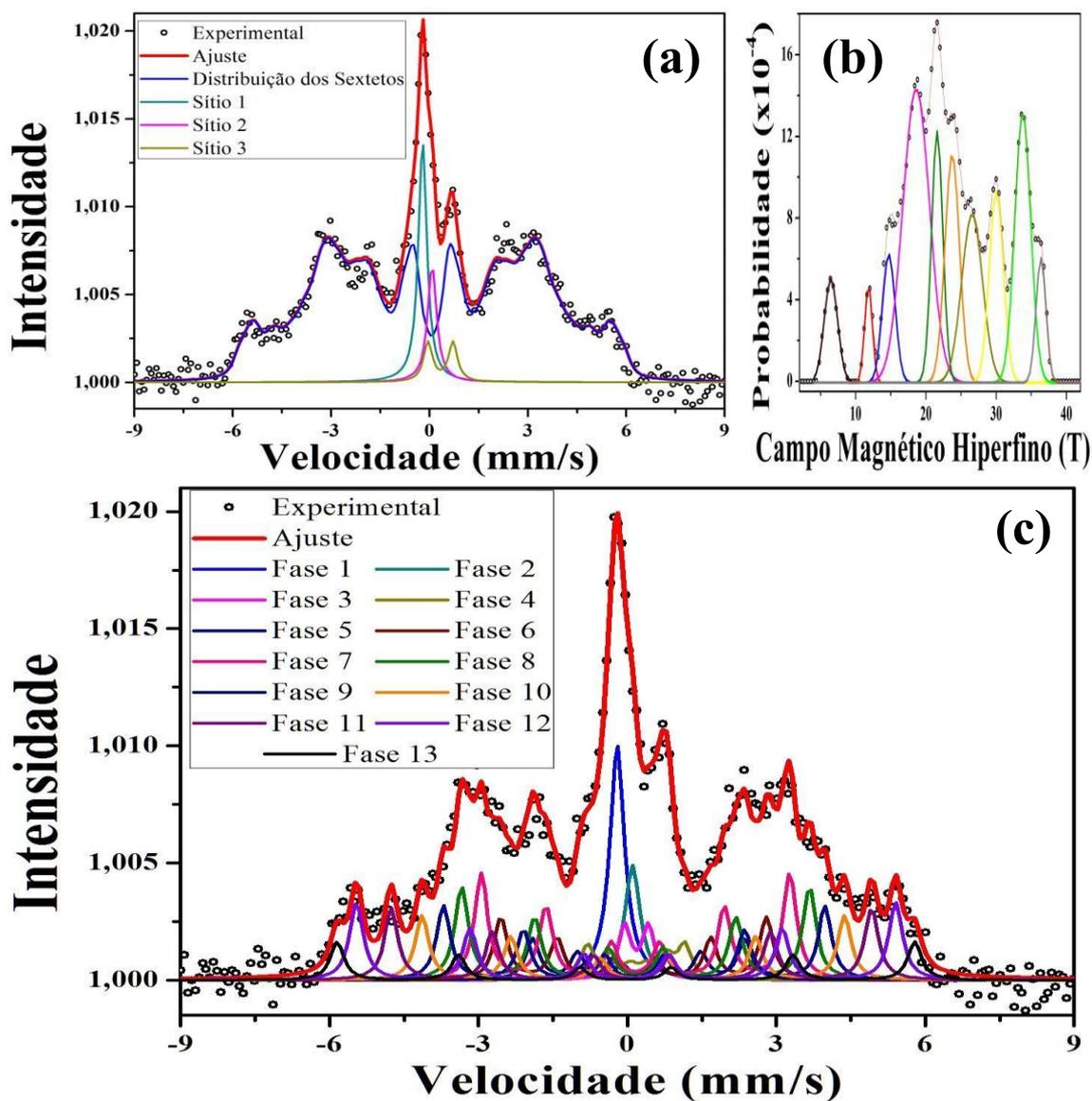


Figura 49: Espectro à temperatura ambiente da amostra P7 para os passos 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

Tabela 21: Parâmetros hiperfinos do espectro da amostra P7.

	Fases	H (T)	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A. R. (%)	Ref.
1	γ_N (p)	-/-	-/-	-0,10	0,35	9	[112]
2	γ_N (p)	-/-	-/-	0,22	0,37	5	[31]
3	ζ - Fe ₂ N	-/-	0,48	0,29	0,30	3	[62]
4	ϵ - Fe _{3+x} N	6,1	-0,06	0,20	0,33	4	[62]
5	γ_N (m)	13,3	-/-	0,23	0,33	5	[30]
6	γ_N (m)	16,6	-/-	0,13	0,33	8	[26]
7	ϵ - Fe _{2,67} N	19,3	-/-	0,16	0,33	13	[61]
8	ϵ - Fe _{2,6} N	21,7	-/-	0,16	0,33	12	[61]
9	ϵ - Fe ₃ N	23,8	-/-	0,14	0,33	9	[49]
10	ϵ - Fe _{2,5} N	26,4	-/-	0,12	0,33	8	[117]
11	ϵ - Fe _{3,2} N	30,0	-/-	0,08	0,33	9	[61]
12	α -FeNi	33,7	0	-0,03	0,33	10	[113]
13	α'' - Fe ₁₆ N ₂	36,1	0,01	-0,04	0,33	5	[62]

As amostras P6 e P7 apresentaram as mesmas fases formadas na amostra P5, sendo a principal diferença a concentração de cada uma delas. Para facilitar a discussão entre as fases formadas e suas concentrações, a figura 50 apresenta o gráfico das áreas relativas de cada uma das fases em função da pressão de tratamento.

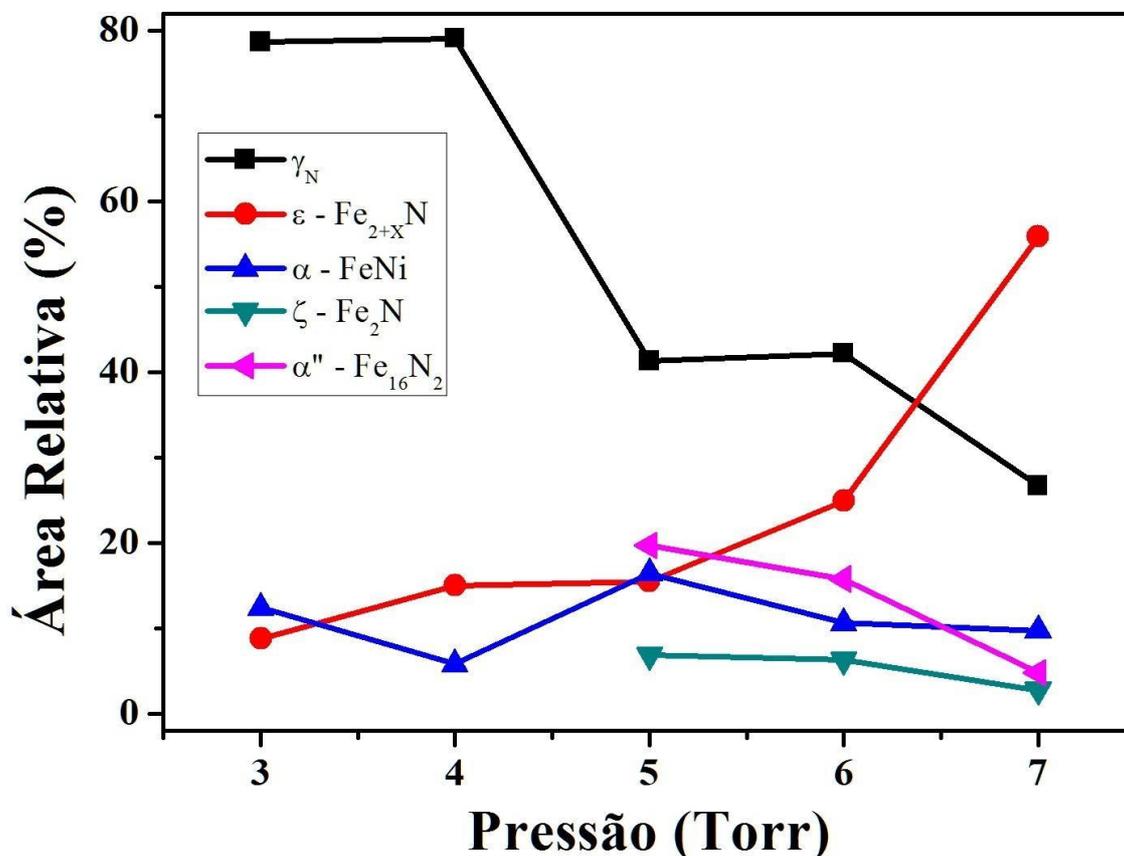


Figura 50: Áreas relativas de cada fase em função de pressão de tratamento.

Através desta figura, pode-se observar que as fases $\alpha'' - Fe_{16}N_2$ e $\zeta - Fe_2N$ se formam a partir de 5 Torr. Ambas diminuem com o aumento da pressão, sendo a queda mais expressiva na fase α'' , indicando que possivelmente possa começar a se formar o nitreto $\gamma' - Fe_4N$. Já a fase $\zeta - Fe_2N$ diminui, não havendo então transformação da fase ϵ para ela, fase esta que aumenta com a pressão de tratamento, de forma mais acentuada a partir de 5 Torr, justamente quando a fase ζ é formada. De modo inverso, a austenita expandida diminui com o aumento da pressão e a fase $\alpha - FeNi$ permanece quase inalterada com a pressão. Comparemos esses resultados com os das outras caracterizações, que apresentaram valores máximos para a amostra P6. Tudo indica que esses máximos observados se devem ao equilíbrio entre as fases ϵ e γ_N , e que quando a diferença entre essas fases aumenta, temos valores piores para as propriedades medidas, diminuindo quando há menor concentração da fase ϵ .

A figura 51 apresenta o gráfico das áreas relativas da soma das fases paramagnéticas e magnéticas em função da pressão de tratamento.

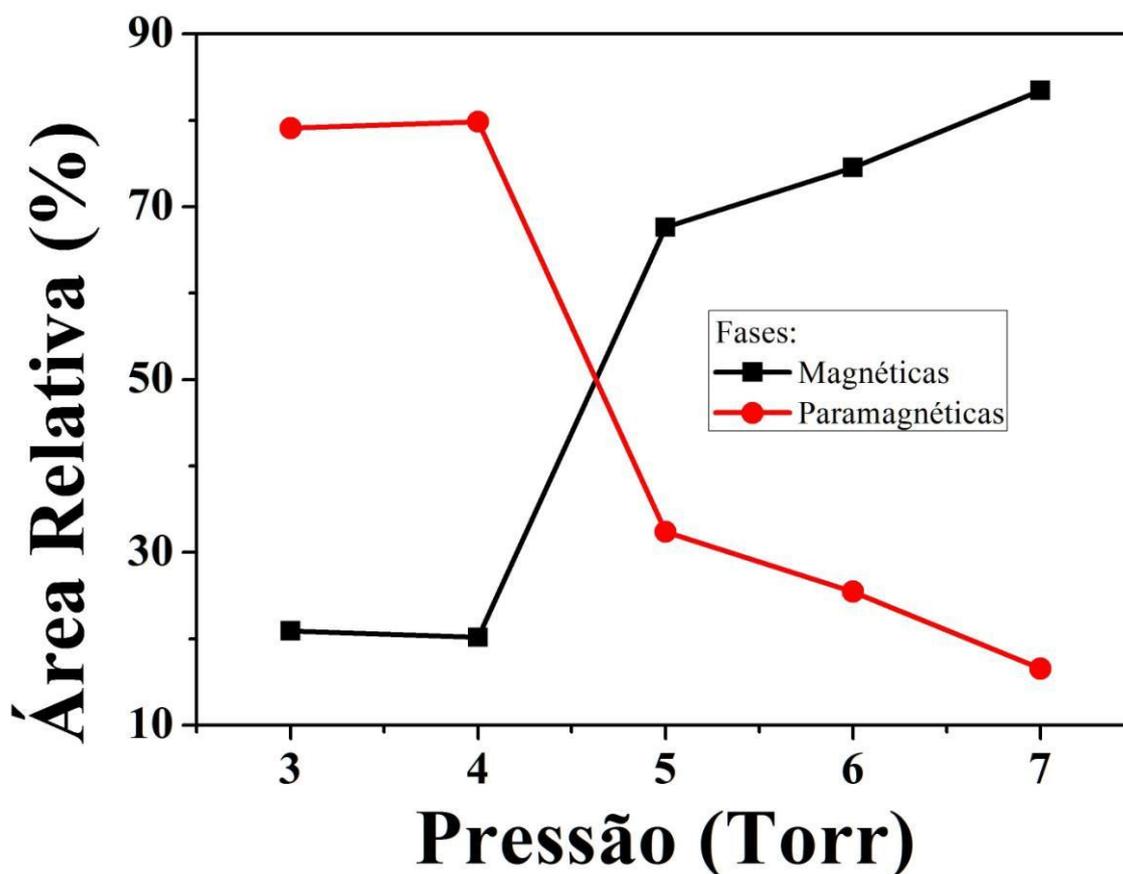


Figura 51: Áreas relativas da soma das fases magnéticas e paramagnéticas em função de pressão de tratamento.

Através da figura acima é possível observar que entre 3 e 4 Torr não há mudanças significativas entre as fases magnéticas e paramagnéticas, porém a partir de 4 Torr as fases magnéticas aumentam com a pressão, e conseqüentemente as fases paramagnéticas diminuem. Esta redução nas fases paramagnéticas se deve à redução acentuada da fase $\gamma_N(p)$, que também diminui com o aumento da pressão, a partir de 4 Torr, como mostra a figura 52. Já a fase $\gamma_N(m)$ aumenta com a pressão, tendo uma redução em 7 Torr, devido ao fato da maior parte do nitrogênio na superfície estar formando a fase ϵ . Por estes resultados, é possível afirmar que a camada mais superficial das amostras nitretadas com pressão acima de 5 Torr são compostas principalmente por fases magnéticas.

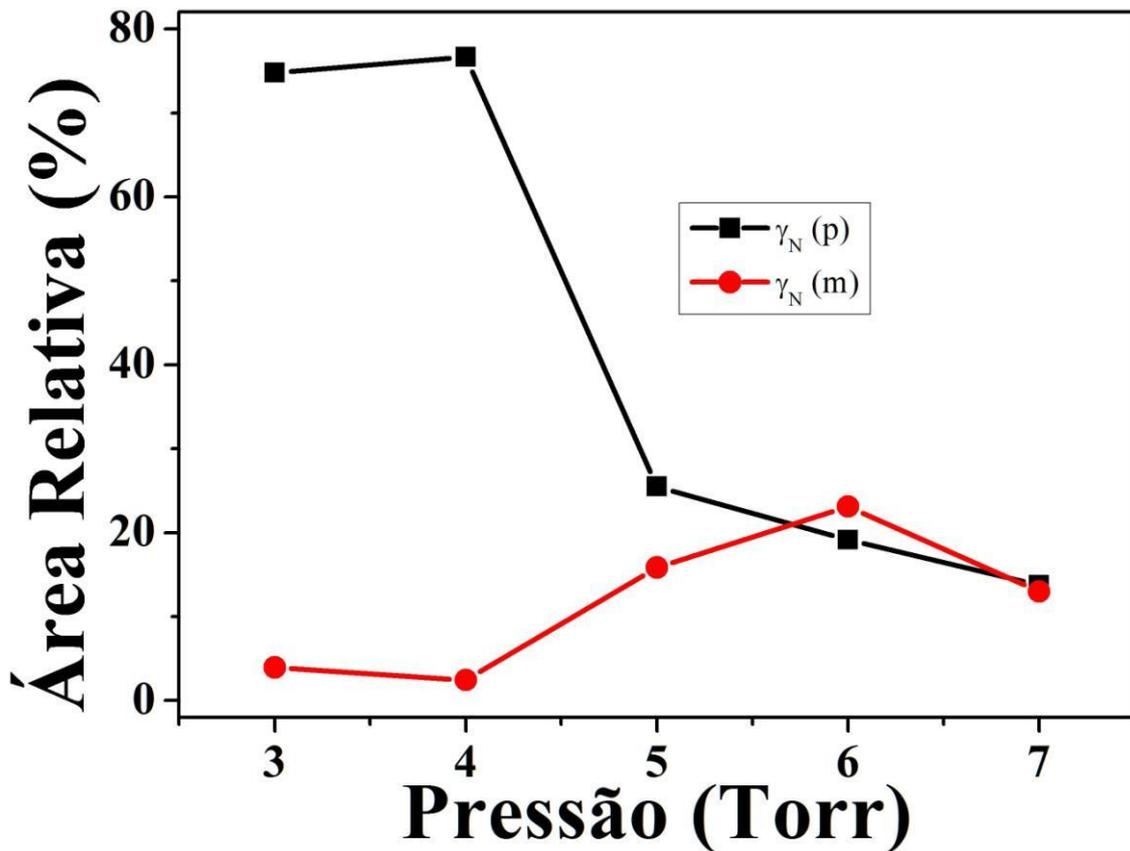


Figura 52: Áreas relativas da fases austenitas expandidas magnéticas e paramagnéticas em função de pressão de tratamento.

Voltando aos resultados dos tópicos anteriores (5.5 e 5.7), primeiro refletiremos o caso das durezas superficiais das amostras. Para isso, iremos considerar somente a região central (mas vale ressaltar que a região intermediária tem o mesmo comportamento) da figura 36, página 71, pois como já foi indicado, é a região que sofre a influência da pressão. Como podemos observar nessa figura a dureza aumenta com a pressão de tratamento, e comparando com as fases formadas (figura 50, página 90), a concentração da fase α -FeNi praticamente não se altera com a pressão enquanto a fase γ_N , diminui, o que indica que elas não são responsáveis pelos altos valores da dureza ali presentes. A partir desses resultados, pode-se concluir que o grande aumento da dureza nas amostras nitretadas é devido aos nitretos de ferro (ϵ , ζ e α''), e não à fase γ_N .

Quanto aos dados do coeficiente de atrito, tabela 15, página 78, é possível observar que ele diminui da amostra P3 para a P4, aumentando para a amostra P5 e voltando a cair com a pressão. Comparando com os resultados encontrados pela técnica de CEMS, somente a partir da amostra P5 há formação das fase α'' - Fe_{16}N_2 , devido às tensões induzidas durante a implantação do nitrogênio, o que parece indicar que essas

tensões aumentam o valor do coeficiente de atrito. A concentração dessa fase diminui com o aumento da pressão, e da amostra P6 para a P7 tem uma queda bem acentuada, que concorda com os valores do coeficiente de atrito. Além disso, como a fase γ_N praticamente não varia da amostra P3 para P4, assim como na P5 para P6, ela não deve influenciar tanto no coeficiente de atrito, ao contrário da fase ϵ que quando aumenta, produz um decréscimo no coeficiente de atrito, como pode ser observado da amostra P3 para P4 e da P5 para P7. Isso reforça a idéia normalmente aceita de que estruturas cristalinas hexagonais compactas apresentam melhores propriedades tribológicas em comparação a estruturas CFC e/ou CCC [118].

5.9. Difração de raios X.

Nesse caso a análise de DRX é complementar à análise de Mössbauer, pois através dela é possível indicar se há ou não a presença dos nitretos de crômio e também a provável concentração de nitrogênio na fase γ_N , através do parâmetro de rede da sua estrutura. Além disso, através dos difratogramas rasantes, é possível estimar a espessura da camada nitretada, através da presença do pico referente à matriz. Apresentaremos primeiro os difratogramas obtidos na geometria θ - 2θ e a seguir os rasantes ($\theta=2^\circ$).

5.9.1. Geometria θ - 2θ

A figura 53 apresenta os difratogramas de todas as amostras nitretadas e os picos referentes aos possíveis nitretos que podem ser formados, além da linha pontilhada indicar a posição dos picos ((111), (200), (220), (311), (222)) da matriz (amostra sem tratamento).

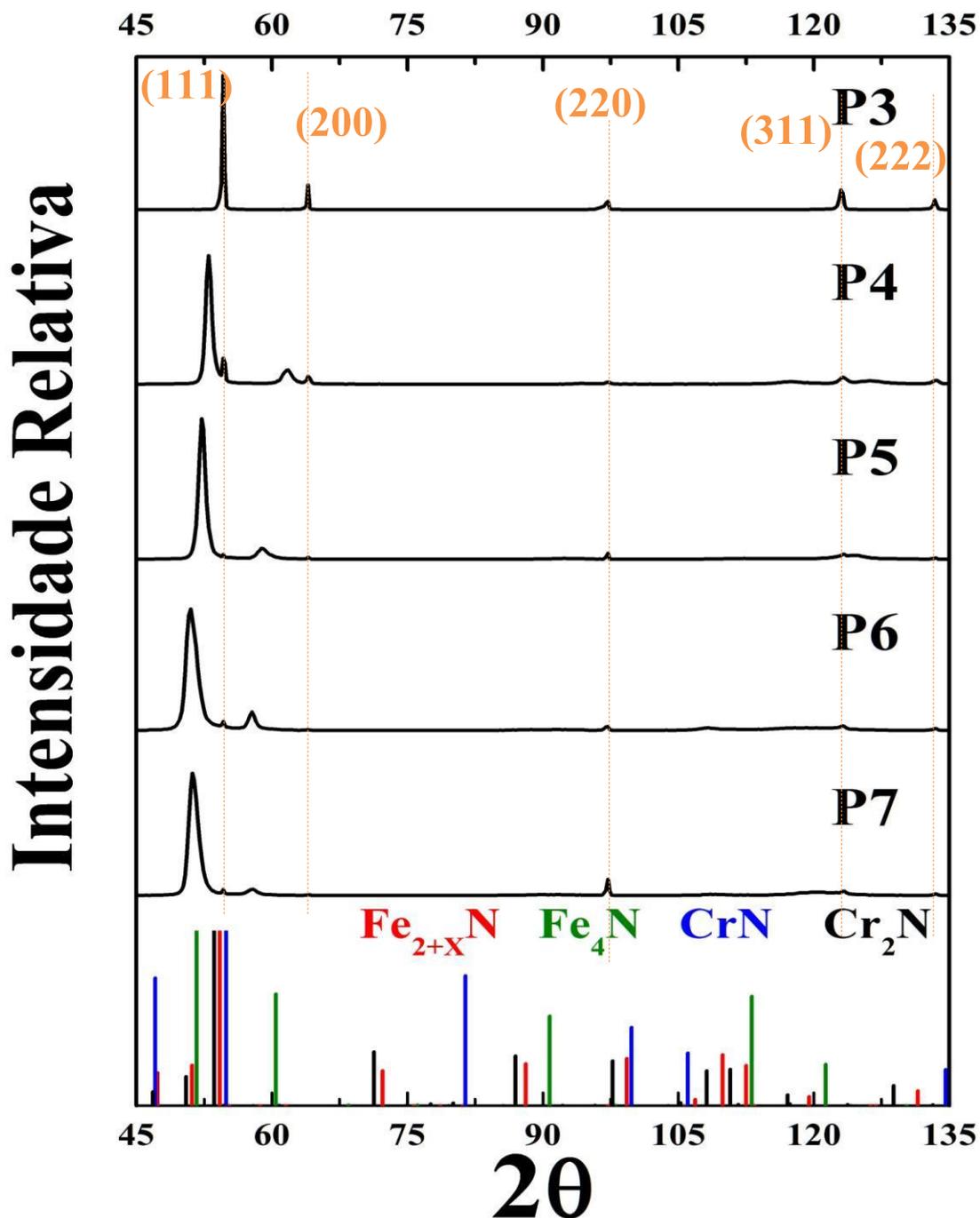


Figura 53: Difratomogramas das amostras nitretadas e os picos de difração dos possíveis nitretos.

Através dos difratogramas da figura 53 é possível observar picos alargados, deslocados à esquerda da posição da matriz, que correspondem à fase metaestável supersaturada de nitrogênio (γ_{N}). Além disso é possível observar que as posições dos picos mais intensos dos nitretos coincidem com as posições da fase γ_{N} e da matriz γ .

Para facilitar a visualização, a figura 54 apresenta os picos referentes aos picos dos planos (111) das amostras nitretadas, tanto da fase γ_N , como da matriz.

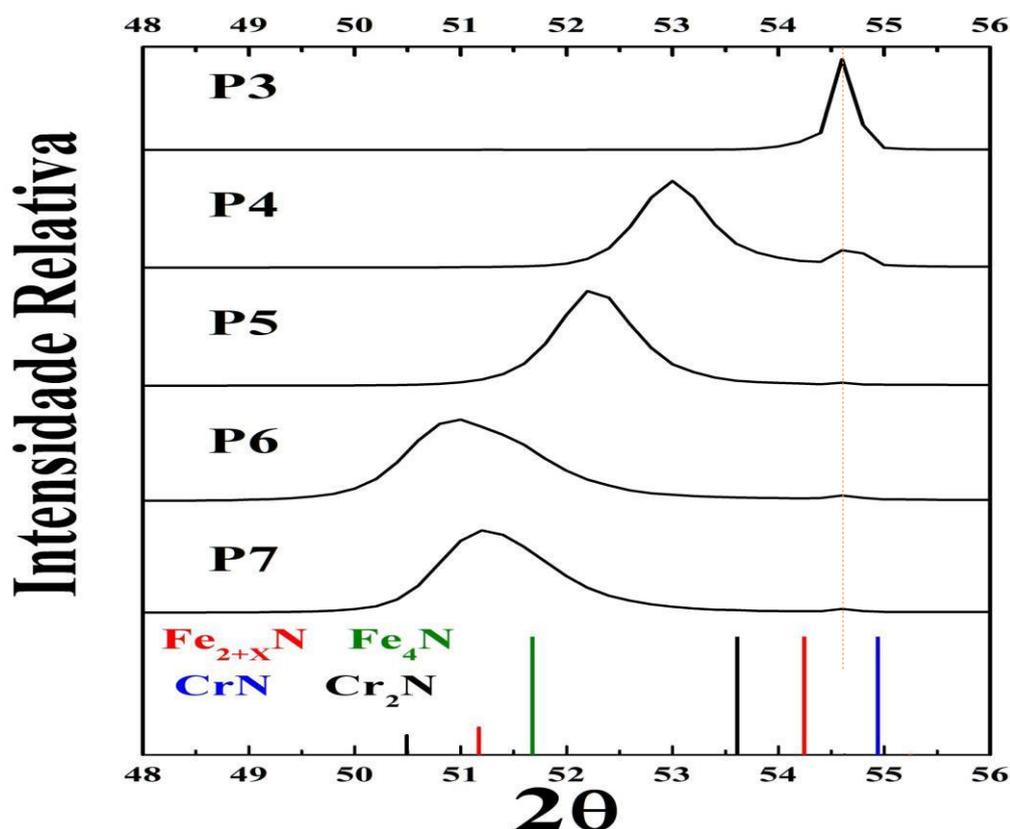


Figura 54: Picos do plano (111) da matriz e da fase supersaturada de nitrogênio das amostras nitretadas.

Nesta figura podemos ver mais claramente a diferença do deslocamento dos picos das fases γ_N . Quanto maior é o deslocamento à esquerda deste pico, maior será o parâmetro de rede da sua estrutura e portanto, maior será a concentração de nitrogênio (C_N) nesta estrutura. Se ordenarmos de forma crescente as amostras com maior concentração de nitrogênio, a seqüência seria: P3, P4, P5, P7 e P6. Essa mesma seqüência foi observada em relação à espessura da camada nitretada e à rugosidade superficial (figura 33, página 67 e figura 40, página 76). O alargamento dos picos se deve à distribuição de nitrogênio ao longo da camada nitretada observada pelo DRX.

5.9.1.1. Análise pelo método de Fewell - Triclínica (CFC distorcida)

Como já foi indicado nos materiais e métodos, esta análise dos difratogramas utilizará a estrutura triclínica, indicada por Fewell [18].

Uma análise preliminar dos valores do parâmetro de rede (**a**) e da distorção da rede CFC (ϵ) foram realizadas, utilizando para cálculos os valores a_{200} e a_{111} para uma estrutura cúbica. Na tabela 22 são apresentados os valores da posição 2θ dos picos (111) e (200), coluna 2 e 4, dos parâmetros a_{111} e a_{200} , coluna 3 e 5, além do valor encontrado para a distorção da rede (ϵ), coluna 6. Devido à dificuldade de apresentar quais os valores exatos do pico da fase γ_N e da matriz para a amostra nitretada a 3 Torr, esta não é apresentada.

Tabela 22: Valores da posição dos picos (111) e (200) e cálculos preliminares do parâmetros de rede e da distorção da rede (ϵ) das amostras nitretadas.

Amostra	$2\theta_{111}$ (°)	a_{111} (Å)	$2\theta_{200}$ (°)	a_{200} (Å)	Distorção - ϵ (°)
P4	$53,0 \pm 0,2$	$3,70 \pm 0,01$	$61,8 \pm 0,2$	$3,71 \pm 0,01$	$0,376 \pm 0,005$
P5	$52,3 \pm 0,2$	$3,74 \pm 0,01$	$59,0 \pm 0,2$	$3,87 \pm 0,01$	$3,90 \pm 0,05$
P6	$51,1 \pm 0,2$	$3,82 \pm 0,01$	$57,8 \pm 0,2$	$3,94 \pm 0,01$	$3,55 \pm 0,05$
P7	$51,3 \pm 0,2$	$3,81 \pm 0,01$	$58,0 \pm 0,2$	$3,93 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,05$

Com esta análise preliminar, podemos iniciar os ajustes, como foi realizado nos espectros Mössbauer, utilizando uma distribuição de fases γ_N .

5.9.1.1.1. Amostra P3

A figura 55 apresenta o ajuste do difratograma da amostra P3.

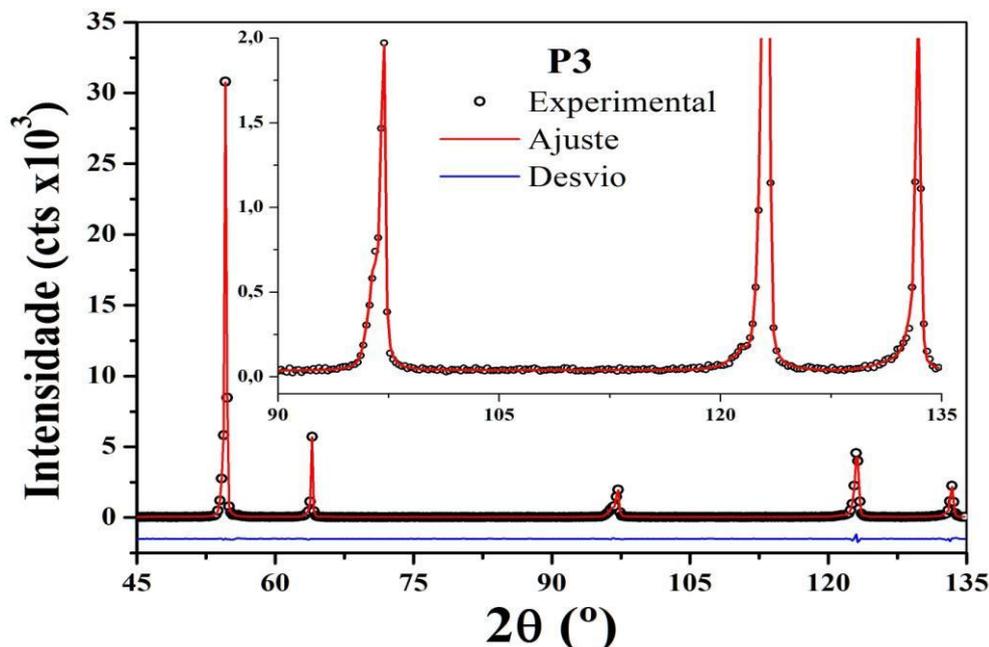


Figura 55: Ajuste do difratograma da amostra P3 ($\chi^2 = 1,685$).

A tabela 23 e todas as seguintes apresentam os parâmetros das fases utilizadas

durante o ajuste, onde é indicado o parâmetro de rede da estrutura (**a**), coluna 2, e o desvio da estrutura cúbica (ϵ), coluna 3, além da concentrações de nitrogênio (**C. N.**) na fase γ_N , colunas 4, calculadas através de equação da página 59, sendo os números das fases γ_N referentes à ordem crescente dessa concentração;

Tabela 23: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P3.

Fase	Parâmetros de Rede		C. N. (%)
	a (Å)	ϵ (°)	
γ_N (1)	$3,604 \pm 0,001$	--/--	$0,81 \pm 0,02$
γ_N (2)	$3,636 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,01$	$4,53 \pm 0,02$
γ_N (3)	$3,644 \pm 0,001$	$0,04 \pm 0,01$	$5,46 \pm 0,02$
Matriz	$3,597 \pm 0,001$	--/--	--/--

Apesar do difratograma ser muito semelhante ao da matriz, sugerindo a ausência de outras fases, quando é feito o ajuste necessita-se de incluir três fases adicionais, com características da fase γ_N . Este resultado concorda com o resultado de MEV, pois há a presença de camada nitretada.

Como pode ser visto pelos resultados, a distorção da estrutura cristalina é bem baixa, isso devido à baixa concentração de nitrogênio, além disso uma das fase γ_N , com concentração menor que 1%, não apresentou distorção na rede, sendo então uma estrutura CFC perfeita.

5.9.1.1.2. Amostra P4

A figura 56 apresenta o ajuste do difratograma da amostra P4 e a tabela 24, os parâmetros ajustados.

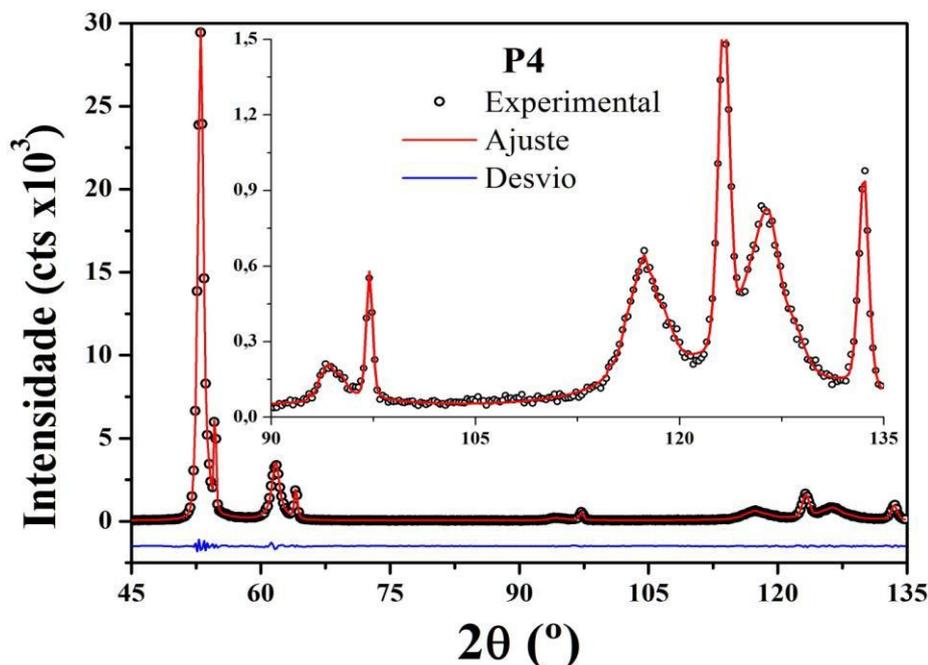


Figura 56: Ajuste do difratograma da amostra P4 ($\chi^2 = 1,816$).

Tabela 24: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P4.

Fase	Parâmetros de Rede		C. N. (%)
	a (Å)	ϵ (°)	
γ_N (1)	$3,650 \pm 0,001$	$0,46 \pm 0,01$	$6,39 \pm 0,02$
γ_N (2)	$3,681 \pm 0,001$	$0,45 \pm 0,01$	$9,99 \pm 0,02$
γ_N (3)	$3,702 \pm 0,001$	$0,41 \pm 0,01$	$12,43 \pm 0,02$
γ_N (4)	$3,718 \pm 0,001$	$0,40 \pm 0,01$	$14,29 \pm 0,02$
γ_N (5)	$3,736 \pm 0,001$	$0,39 \pm 0,01$	$16,38 \pm 0,02$
γ_N (6)	$3,770 \pm 0,001$	$0,30 \pm 0,01$	$20,33 \pm 0,02$
Matriz	$3,595 \pm 0,001$	--/--	--/--

Os resultados encontrados da distorção da rede (ϵ) nesta tabela, estão de acordo com o resultado encontrado na tabela 22. Com o aumento do parâmetro de rede, houve a diminuição da distorção ϵ .

5.9.1.1.3. Amostra P5

A figura 57 apresenta o ajuste do difratograma da amostra P5 e a tabela 25 os parâmetros ajustados. Nesse caso foram também usadas duas fases referentes a nitretos de ferro: Fe_4N (γ') e $Fe_{2+x}N$ (ϵ).

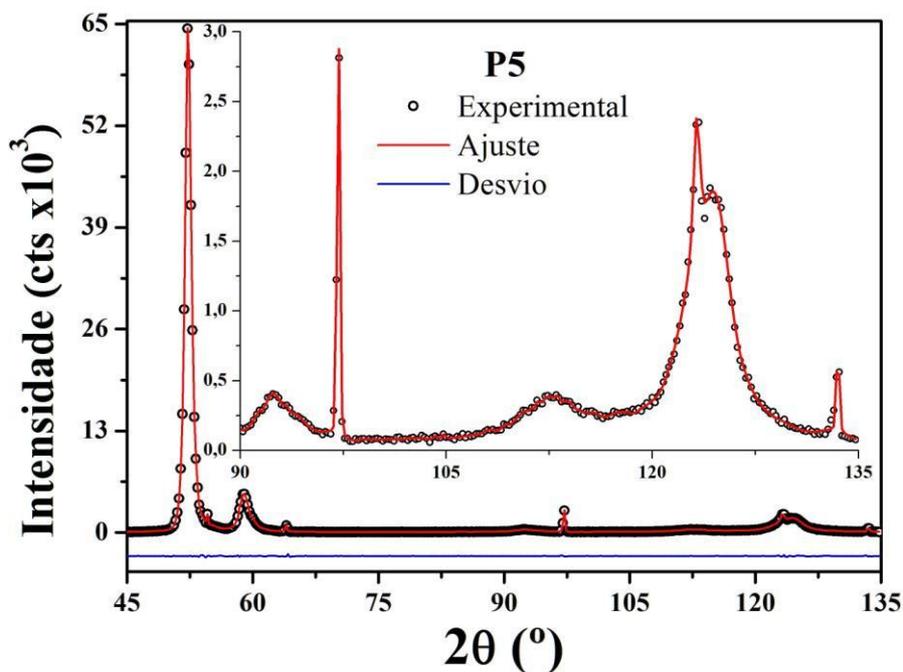


Figura 57: Ajuste do difratograma da amostra P5 ($\chi^2 = 2,377$).

Tabela 25: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P5.

Fase	Parâmetros de Rede		C. N. (%)
	a (Å)	ϵ (°)	
γ_N (1)	$3,759 \pm 0,001$	$1,31 \pm 0,01$	$19,05 \pm 0,02$
γ_N (2)	$3,817 \pm 0,001$	$2,42 \pm 0,01$	$25,78 \pm 0,02$
γ_N (3)	$3,832 \pm 0,001$	$2,58 \pm 0,01$	$27,53 \pm 0,02$
γ_N (4)	$3,872 \pm 0,001$	$3,32 \pm 0,01$	$32,17 \pm 0,02$
γ_N (5)	$3,890 \pm 0,001$	$3,22 \pm 0,01$	$34,26 \pm 0,02$
γ_N (6)	$3,946 \pm 0,001$	$4,31 \pm 0,01$	$40,77 \pm 0,02$
Matriz	$3,595 \pm 0,001$	--/--	--/--

5.9.1.1.4. Amostra P6

A figura 58 apresenta o ajuste do difratograma da amostra P6 e a tabela 26, os parâmetros ajustados. Devido ao fato do programa GSAS+EXPGUI ter uma limitação de no máximo 9 fases no mesmo ajuste, e como utilizaram-se 7 fases referentes à fase γ_N , além dos nitretos de ferro γ' e ϵ , foi necessário excluir as regiões referentes aos picos da matriz, indicados por exemplo com a seta azul a região dos picos $\gamma(220)$ e $\gamma(311)$, que, em princípio, não trariam informações adicionais.

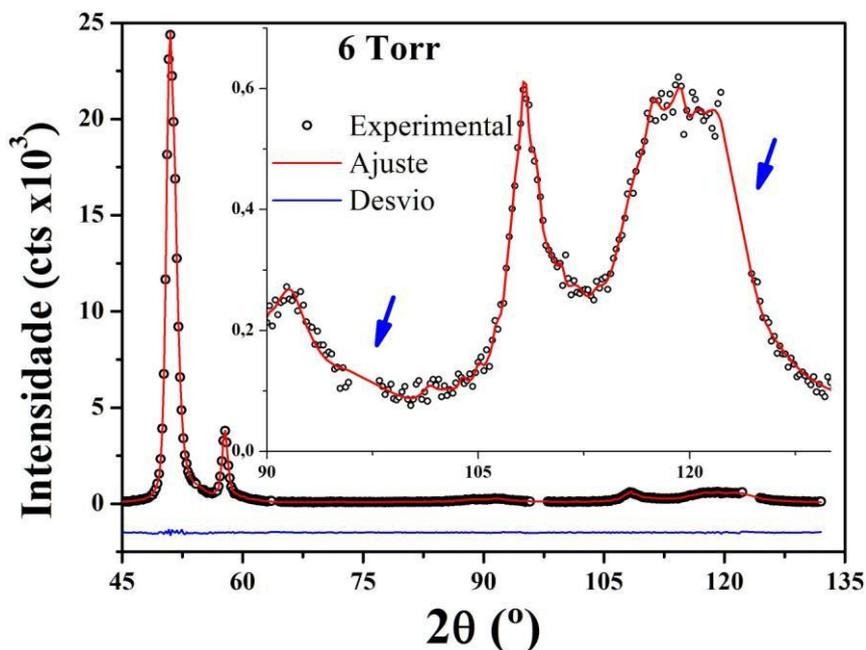
Figura 58: Ajuste do difratograma da amostra P6 ($\chi^2 = 1,370$).

Tabela 26: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P6.

Fase	Parâmetros de Rede		C. N. (%)
	a (Å)	ϵ (°)	
γ_N (1)	$3,815 \pm 0,001$	$1,50 \pm 0,01$	$25,55 \pm 0,02$
γ_N (2)	$3,855 \pm 0,001$	$2,10 \pm 0,01$	$30,20 \pm 0,02$
γ_N (3)	$3,900 \pm 0,001$	$2,70 \pm 0,01$	$35,42 \pm 0,02$
γ_N (4)	$3,930 \pm 0,001$	$2,80 \pm 0,01$	$38,91 \pm 0,02$
γ_N (5)	$3,950 \pm 0,001$	$2,80 \pm 0,01$	$41,23 \pm 0,02$
γ_N (6)	$3,961 \pm 0,001$	$2,55 \pm 0,01$	$42,51 \pm 0,02$
γ_N (7)	$3,984 \pm 0,001$	$3,10 \pm 0,01$	$45,18 \pm 0,02$

5.9.1.1.5. Amostra P7

A figura 59 apresenta o ajuste do difratograma da amostra P7 e a tabela 27, os parâmetros ajustados. Os picos da matriz foram excluídos pelo mesmo motivo mencionado para a amostra P6.

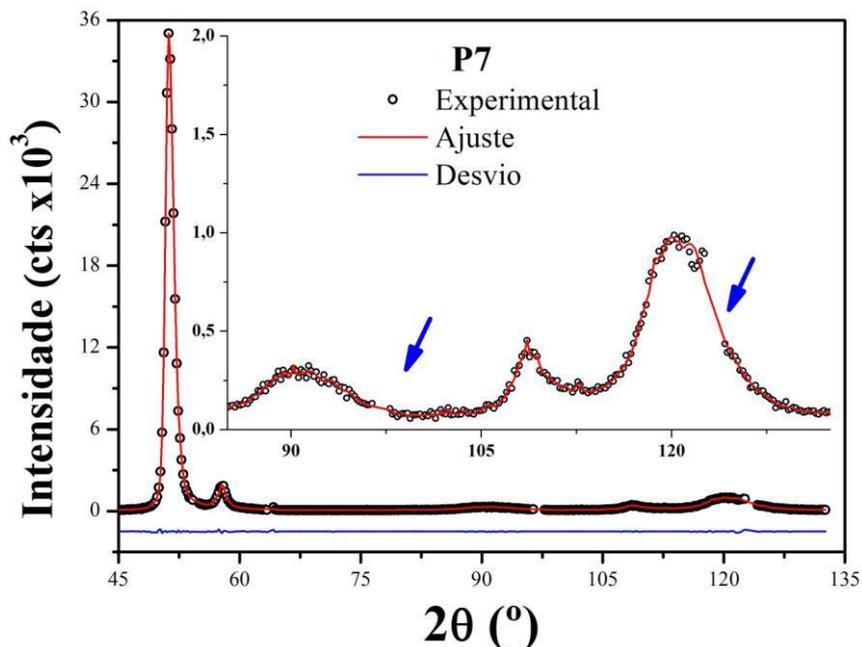


Figura 59: Ajuste do difratograma da amostra P7 ($\chi^2 = 1,743$).

Tabela 27: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P7.

Fase	Parâmetros de Rede		C. N. (%)
	a (Å)	ϵ (°)	
γ N (1)	$3,659 \pm 0,001$	$0,44 \pm 0,01$	$7,43 \pm 0,02$
γ N (2)	$3,740 \pm 0,001$	$0,82 \pm 0,01$	$16,84 \pm 0,02$
γ N (3)	$3,826 \pm 0,001$	$1,05 \pm 0,01$	$26,83 \pm 0,02$
γ N (4)	$3,902 \pm 0,001$	$2,59 \pm 0,01$	$35,66 \pm 0,02$
γ N (5)	$3,918 \pm 0,001$	$2,89 \pm 0,01$	$37,51 \pm 0,02$
γ N (6)	$3,972 \pm 0,001$	$3,26 \pm 0,01$	$43,79 \pm 0,02$
γ N (7)	$4,024 \pm 0,001$	$3,89 \pm 0,01$	$49,83 \pm 0,02$

As amostras nitretadas a partir de 5 Torr (P5, P6 e P7) apresentaram um comportamento diferente das primeiras, pois com o aumento do parâmetro de rede, houve o aumento da distorção ϵ . Uma possível explicação vem da análise do fator de empacotamento atômico (FEA) da estrutura CFC. O FEA indica a fração da célula unitária que está preenchida por átomos, ou seja, o FEA é a razão entre o volume ocupado pelos átomos da célula unitária pelo volume total desta [119]. Era de se esperar que com o aumento do parâmetro de rede o FEA diminuísse (como apresenta a linha

azul na figura 60), pois quanto maior o espaço "vazio" na célula menor seria a distorção na rede, o que realmente aconteceu nas amostras P3 e P4.

Porém precisa-se levar em consideração que o nitrogênio também influencia no valor do FEA, portanto foi realizada uma estimativa desse parâmetro em função da concentração de nitrogênio (**apêndice C**), apresentada na linha vermelha da figura 60.

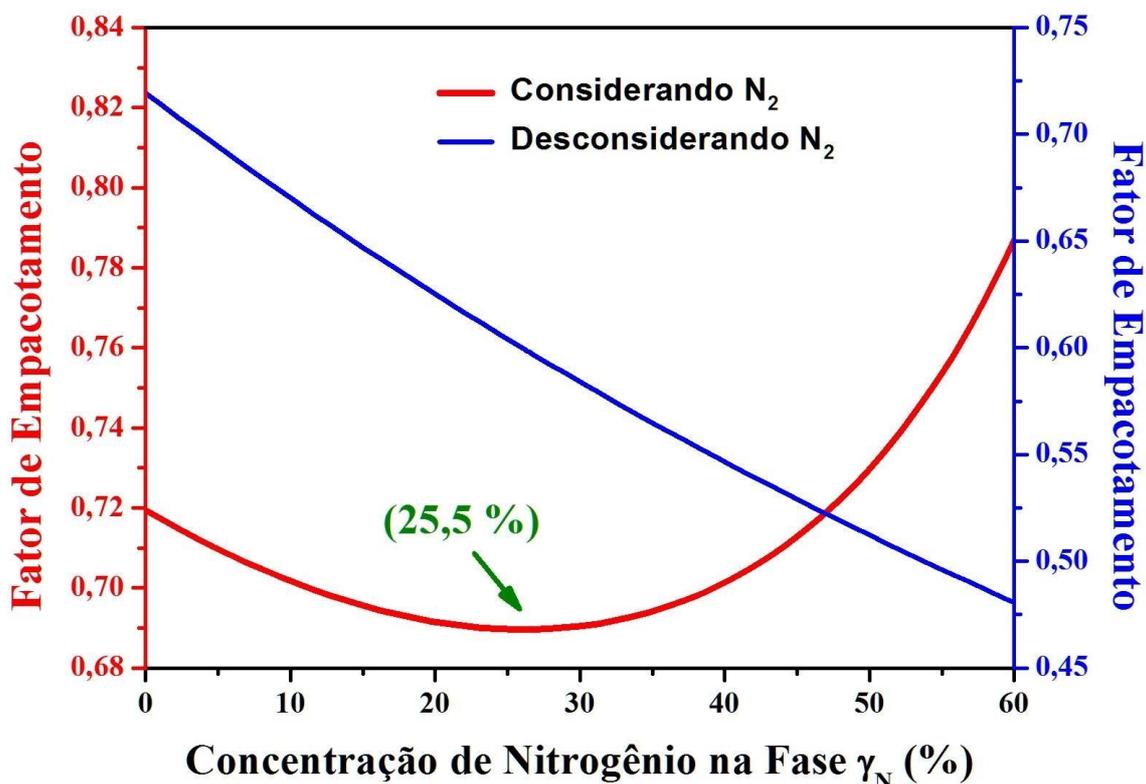


Figura 60: Fator de Empacotamento (FEA) da fase γ_N , em função de sua concentração de nitrogênio.

Através da figura 60, pode-se observar que o FEA diminui com a concentração de nitrogênio, até o valor de 25,5% de nitrogênio, onde começa a aumentar. Analisando os resultados das tabelas 23 a 27 (página 97 a 100), podemos verificar que nas amostras P3 e P4 a concentração de nitrogênio não passa de 20,5 %, o que fica abaixo do valor mínimo da figura 60, sendo assim, a distorção da rede diminui com o aumento do parâmetro de rede, visto que há mais "espaços vazios" na célula. As amostras P5 e P6 também concordam com este ponto da figura 60, onde a distorção da rede aumenta com o aumento do parâmetro para concentrações maiores que 25,5 %. A amostra P7 também apresenta este comportamento, com uma única exceção, da fase $\gamma_N(1)$ para $\gamma_N(2)$ porém o valor da distorção, em relação às outras fases γ_N , é bem menor, sendo $< 0,82^\circ$.

Dessa forma, nossos resultados parecem indicar que um dos fatores determinantes da distorção ε da rede, do modelo de Fewell seria o valor do **fator de empacotamento atômico** (FEA), cujo aumento é acompanhado por uma maior distorção da rede cristalina, que precisa acomodar os novos átomos.

5.9.1.1.5. Validade da estrutura triclínica para análise da fase γ_N .

Apesar da boa qualidade dos ajustes dos difratogramas pela técnica de Le Bail ($\chi^2 < 2,4$), é pertinente detalhar mais essa estrutura triclínica. Devido à distorção ε na mesma, a família de planos $\{111\}$ apresenta os planos $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$ e $(\bar{1}\bar{1}1)$ separados, diferentemente da estrutura cúbica. Nesta, os dois últimos planos se encontram na mesma posição, sendo assim, as suas intensidades se somam, dando um pico mais intenso central, e os dois primeiros são responsáveis pelos picos à esquerda e à direita deste respectivamente.

Para ilustrar, tomemos o pico (111) da fase γ_N (2), da amostra P6, cujos valores de a e ε são respectivamente $3,855 \pm 0,001$ e $2,10 \pm 0,01$. A figura 61 apresenta as três posições dos planos desta estrutura e o difratograma medido. Embora o difratograma justifique os dois picos à direita, o mesmo não ocorre para o pico $(1\bar{1}\bar{1})$, à esquerda.

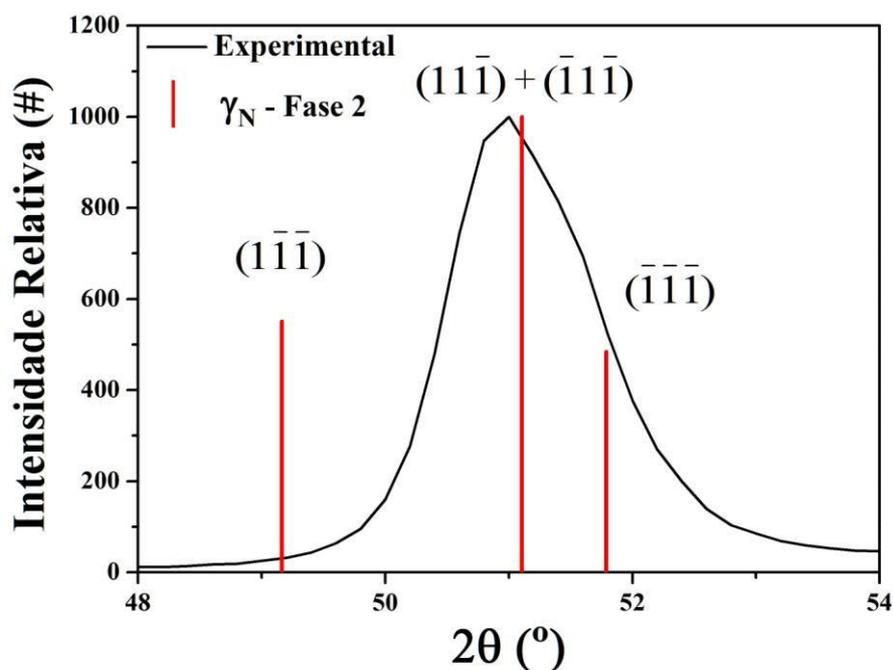


Figura 61: Posições dos picos da estrutura triclínica e o difratograma da fase γ_N (2), da amostra P6.

Em seu estudo da estrutura cristalina da fase γ_N , Blawert et. al. [67] descartaram a possível estrutura tetragonal por semelhante motivo, ou seja, a ausência de reflexões esperadas para este pico ($1\bar{1}\bar{1}$).

Dessa forma, os difratogramas anteriores parecem indicar para a fase γ_N uma outra estrutura diferente da triclinica, uma vez que na região do plano (111) haveriam mais reflexões além das que foram observadas. Observamos que esta região é bem definida e por isso adequada para esse fim, ao contrário, por exemplo, do plano (200), cuja forma é bem alargada. Este plano também apresenta separação nos picos na sua família {200}, porém a separação entres esses picos é bem pequena, com diferença, por exemplo para a fase γ_N (6) da amostra P5, de 0,013 °.

Vale ressaltar, que nos dois trabalhos de Fewell et. al. [18, 20] onde apresentam essa estrutura triclinica, não aparecem os picos do plano (111), sendo apresentados os picos a partir do plano (220) e (200), respectivamente.

Devido à ausência desses picos adicionais, a estrutura triclinica foi descartada, para esse trabalho nos próximos ajustes, como possível estrutura para a fase supersaturada de nitrogênio (γ_N), porém não necessariamente deva ser descartada para outros casos.

Vale ressaltar aqui, que o ajuste através da técnica Le Bail é efetivo, mesmo com esse problema, pois ele não leva em consideração as intensidades relativas, mas sim a posição das difrações. Devido a este fato, seria extremamente difícil realizar um ajuste pela técnica de Rietveld, usando essa estrutura triclinica.

5.9.1.2. Análise pelo método de Warren - Falha por empilhamento

Como já foi indicado no tópico 4.9.2, página 57, esta análise dos difratogramas utilizará a estrutura CFC com falha por empilhamento, indicada por Warren [85].

Para a análise com esse método, foram realizadas deconvoluções dos picos das fases, com posições próximas às encontradas no método anterior, para posterior comparação. Para isso, foi calculada a posição de cada pico da fase γ_N a ser utilizada no ajuste.

5.9.1.2.1. Amostra P3

A figura 62 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), do difratograma da amostra P3.

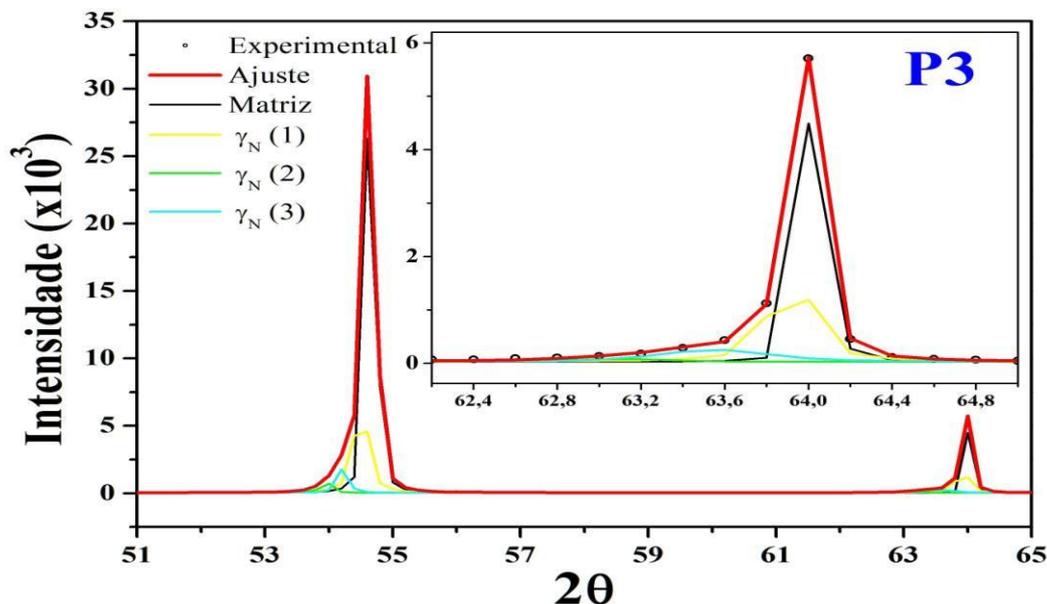


Figura 62: Ajuste dos picos (111) e (200) do difratograma da amostra P3.

A tabela 28 e todas as seguintes apresentam os valores do parâmetro de rede (a), a probabilidade de falha por empilhamento (α), calculados pela eq. 1, nas colunas 2 e 3, respectivamente e a área relativa das fases γ_N e γ , na coluna 4, calculadas pela área da curva da deconvolução, além da concentração de nitrogênio na fase, coluna 9. Também são apresentados os valores da posição do pico 2θ , para o caso de uma estrutura perfeita, ou seja, sem a falha por empilhamento, para a estrutura com a falha do empilhamento e para o valor experimental, nas colunas 6, 7 e 8, respectivamente. As larguras de linha a meia altura das fases γ_N foram fixadas de tal forma que o seu valor fosse em torno de duas vezes o da matriz.

Tabela 28: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P3.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,607	0,066	20	111	54,51	54,53	54,53	1,2
				200	63,85	63,81	63,81	
2	3,627	0,024	4	111	54,19	54,23	54,23	3,5
				200	63,46	63,34	63,34	
3	3,649	0,008	2	111	53,83	53,96	53,96	6,0
				200	63,03	62,71	62,71	
Matriz	3,597	-/-	74	111	54,68	-/-	54,67	-/-
				200	64,05	-/-	64,04	

A tabela 28 mostra que a probabilidade desta falha (α) diminui quando o parâmetro de rede das fases γ_N aumenta.

5.9.1.2.2. Amostra P4

A figura 63 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), do difratograma da amostra P4 e a tabela 29 apresenta os parâmetros ajustados.

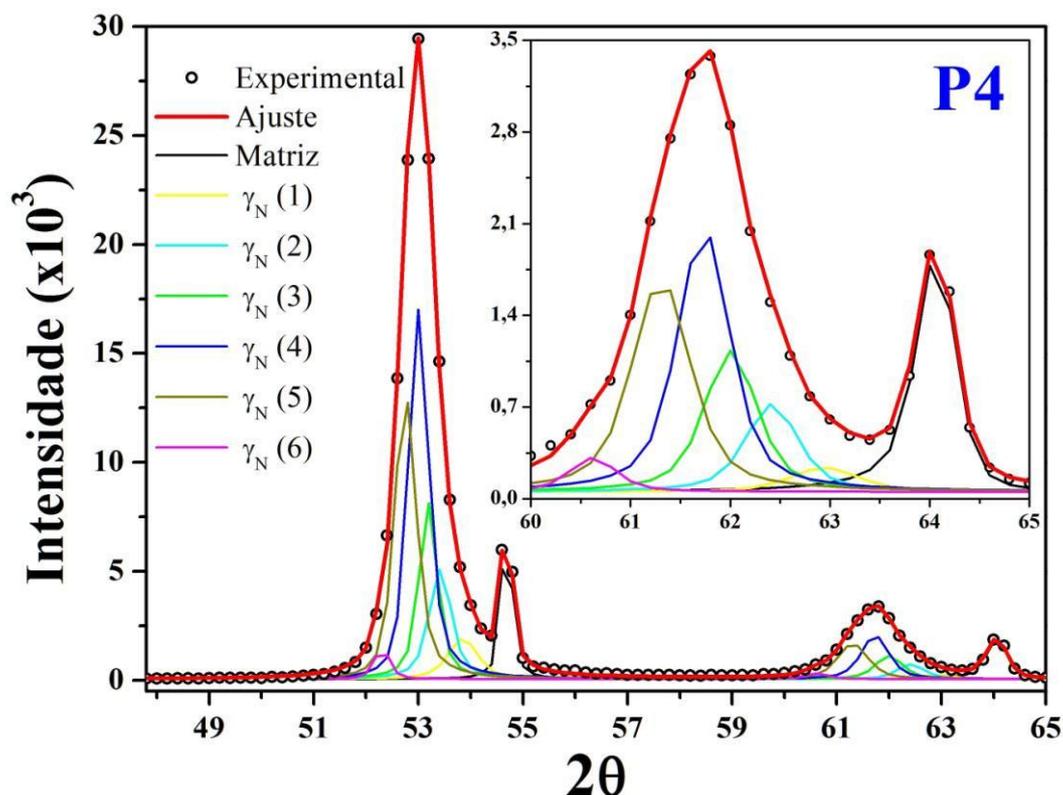


Figura 63: Ajuste dos picos (111) e (200) do difratograma da amostra P4.

Tabela 29: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P4.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,650	0,014	5	111	53,82	53,84	53,85	6,3
				200	63,01	62,94	62,95	
2	3,677	0,016	11	111	53,39	53,42	53,42	9,4
				200	62,50	62,42	62,42	
3	3,694	0,035	14	111	53,12	53,19	53,19	11,4
				200	62,18	62,01	62,00	
4	3,707	0,041	32	111	52,92	53,00	53,00	12,9
				200	61,93	61,74	61,73	
5	3,726	0,059	26	111	52,63	52,75	52,75	15,1
				200	61,58	61,31	61,31	
6	3,758	0,081	2	111	52,15	52,31	52,30	18,8
				200	61,00	60,63	60,62	
Matriz	3,596	-/-	10	111	54,69	54,69	54,69	-/-
				200	64,07	64,07	64,06	

5.9.1.2.3. Amostra P5

A figura 64 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), do difratograma da amostra P4 e a tabela 30 apresenta os parâmetros ajustados.

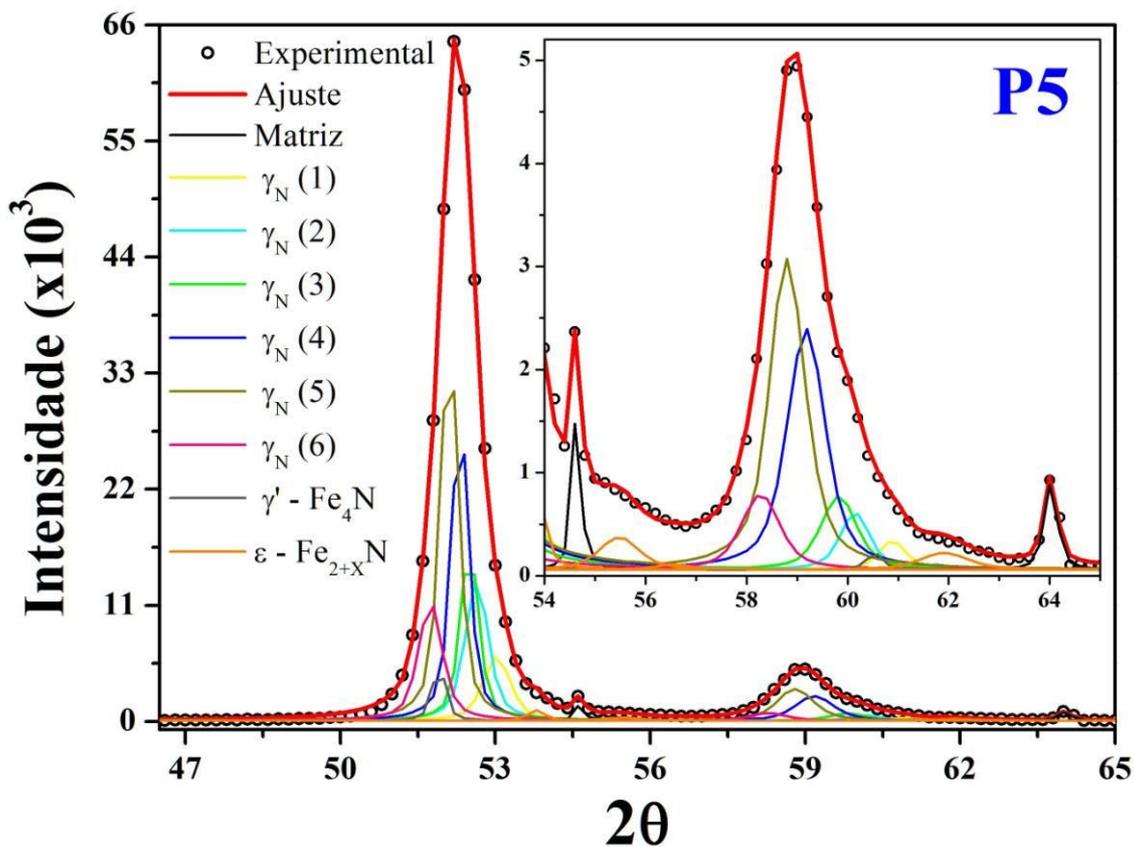


Figura 64: Ajuste dos picos (111) e (200) do difratograma da amostra P5.

Tabela 30: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P5.

γ N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experimental ($\pm 0,01$)	
1	3,722	0,166	7	111	52,69	53,02	53,02	14,3
				200	61,66	60,87	60,88	
2	3,752	0,207	12	111	52,24	52,64	52,64	17,8
				200	61,11	60,15	60,14	
3	3,764	0,230	12	111	52,06	52,51	52,50	19,2
				200	60,89	59,83	59,82	
4	3,785	0,293	23	111	51,75	52,31	52,32	21,6
				200	60,52	59,17	59,18	
5	3,802	0,316	30	111	51,50	52,11	52,11	23,6
				200	60,22	58,78	58,78	
6	3,828	0,329	11	111	51,13	51,75	51,74	26,6
				200	59,77	58,28	58,27	
Matriz	3,599	-/-	3	111	54,64	54,64	54,64	-/-
				200	64,01	64,01	64,02	

5.9.1.2.4. Amostra P6

A figura 65 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), do difratograma da amostra P4 e a tabela 31 apresenta os parâmetros ajustados.

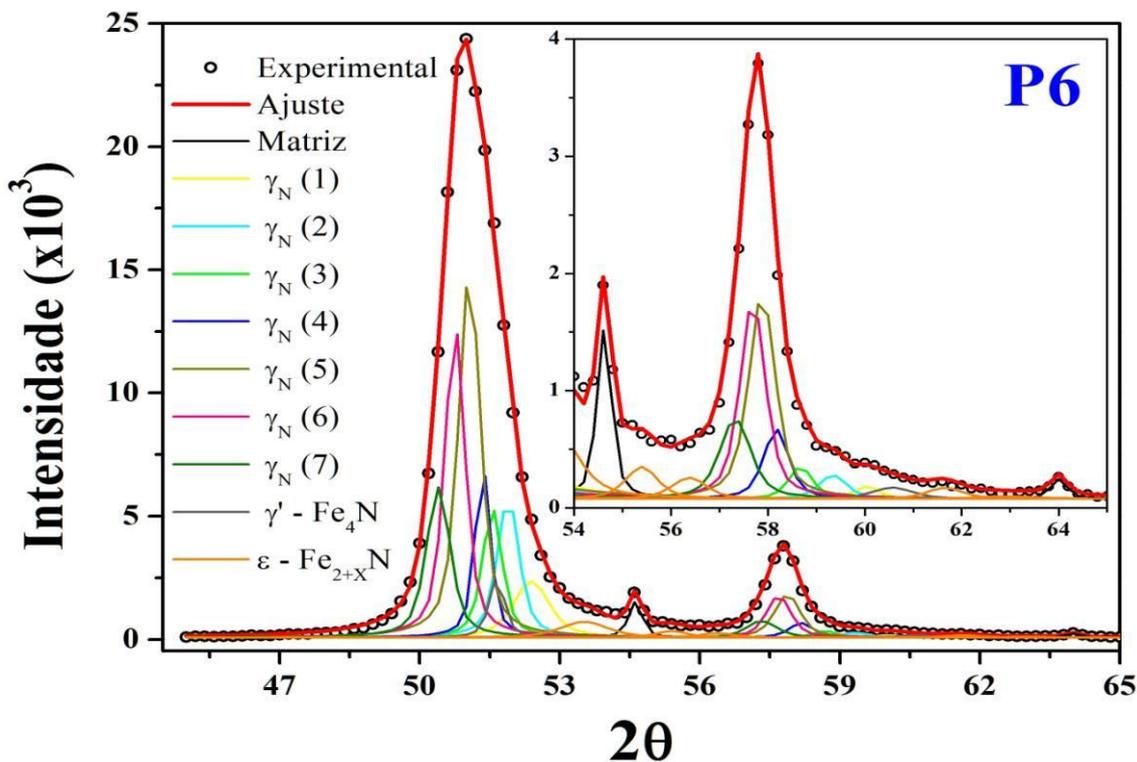


Figura 65: Ajuste dos picos (111) e (200) do difratograma da amostra P6.

Tabela 31: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P6.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,765	0,180	6	111	52,05	52,39	52,39	19,2
				200	60,88	60,04	60,04	
2	3,801	0,198	9	111	51,52	51,90	51,90	23,3
				200	60,24	59,33	59,34	
3	3,829	0,237	8	111	51,11	51,56	51,56	26,6
				200	59,75	58,68	58,67	
4	3,849	0,276	9	111	50,83	51,35	51,35	28,9
				200	59,41	58,17	58,17	
5	3,868	0,270	27	111	50,56	51,07	51,06	31,1
				200	59,09	57,88	57,88	
6	3,887	0,245	21	111	50,30	50,75	50,75	33,3
				200	58,77	57,69	57,69	
7	3,911	0,237	12	111	49,97	50,40	50,40	36,1
				200	58,38	57,33	57,33	
Matriz	3,600	-/-	2	111	54,63	54,63	54,62	-/-
				200	63,99	63,99	64,00	

5.9.1.2.4. Amostra P7

A figura 66 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), do difratograma da amostra P4 e a tabela 32 apresenta os parâmetros ajustados.

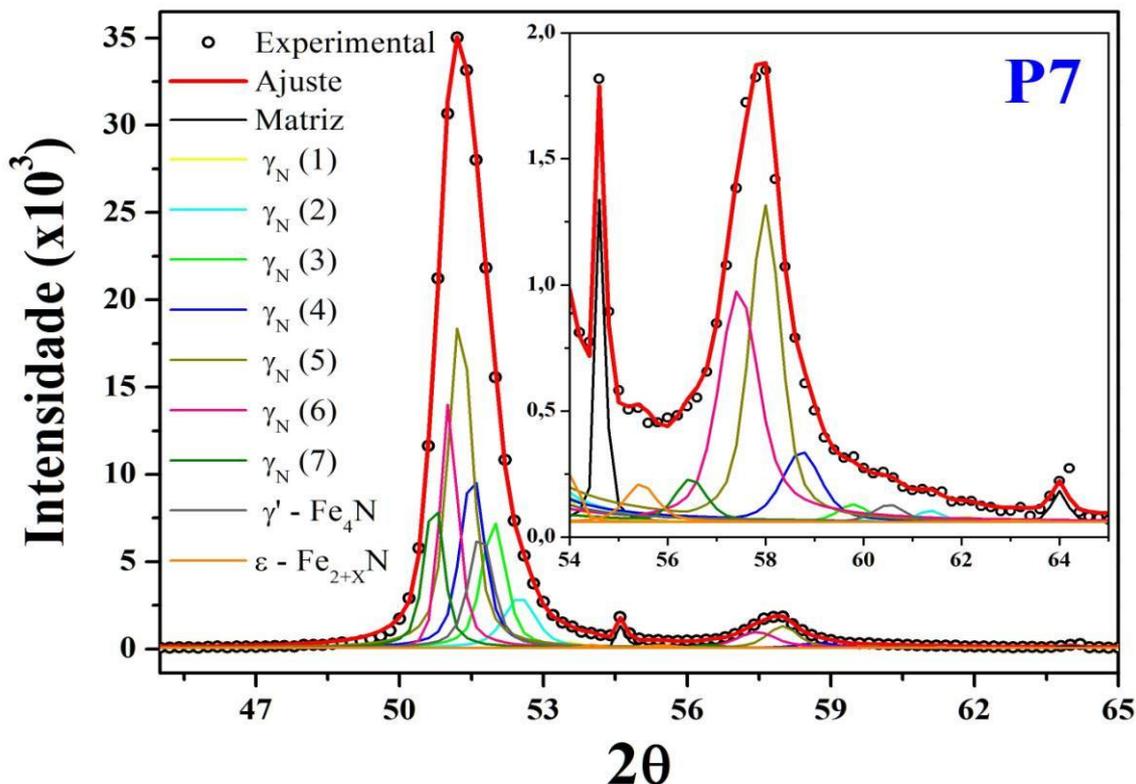


Figura 66: Ajuste dos picos (111) e (200) do difratograma da amostra P7.

Tabela 32: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P7.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,680	0,069	1	111	53,34	53,48	53,47	9,4
				200	62,44	62,11	62,12	
2	3,736	0,011	6	111	52,48	52,50	52,50	15,9
				200	61,40	61,35	61,35	
3	3,789	0,144	11	111	51,69	51,97	51,96	22,1
				200	60,45	59,79	59,78	
4	3,830	0,222	15	111	51,10	51,52	51,52	26,8
				200	59,74	58,73	58,73	
5	3,857	0,288	30	111	50,72	51,26	51,26	30,0
				200	59,28	57,98	57,99	
6	3,879	0,328	17	111	50,41	51,02	51,01	32,5
				200	58,91	57,45	57,44	
7	3,913	0,424	10	111	49,94	50,72	50,71	36,5
				200	58,35	56,48	56,47	
Matriz	3,599	-/-	1	111	54,64	54,64	54,64	-/-
				200	64,01	64,01	64,00	

Em praticamente todas as fases γ_N , das amostras nitretadas, a probabilidade da falha do empilhamento (α) na rede CFC aumenta com o aumento do parâmetro de rede. Isto pode ser explicado através das regiões da camada nitretada em relação à fase γ_N . Sabe-se que a região mais superficial da amostra possui maior concentração de nitrogênio, que diminui ao penetrar na amostra [30], ou seja, um gradiente da concentração de nitrogênio decrescente em relação à profundidade na camada nitretada. Podemos exemplificar esta camada, através da figura 67, referente a amostra P6.

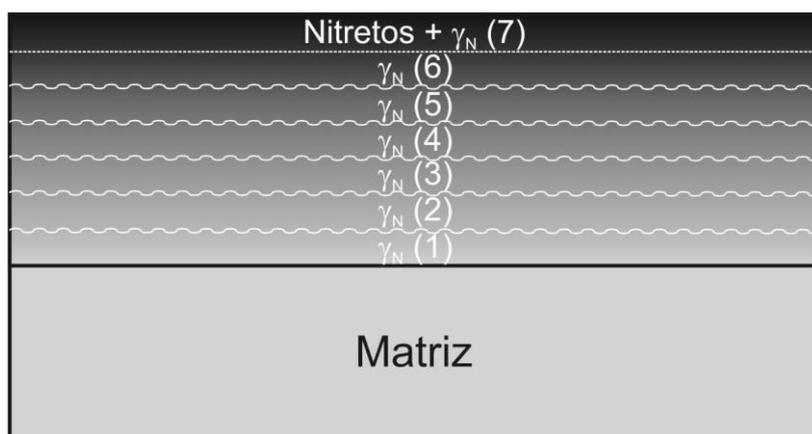


Figura 67: Esquema das regiões da camada nitretada da amostra P6.

Portanto as fases com as maiores concentrações apresentam maiores defeitos na sua rede cristalina, devidos à influência dos choques dos íons na superfície da amostra no processo de nitretação, o que facilita a entrada deste íons de nitrogênio e conseqüente aumento da falha de empilhamento (α) da rede CFC.

Para comparação entre as pressões, foi realizada a média ponderada da probabilidade de falha de empilhamento e do parâmetro de rede para cada pressão de tratamento, apresentada na tabela 33.

Tabela 33: Valores médios da probabilidade de falha de empilhamento e do parâmetro de rede para as amostras nitretadas a diferentes pressões.

Pressão	3 Torr	4 Torr	5 Torr	6 Torr	7 Torr
Média de α	$0,03 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,08$
Parâmetro 'a' (Å)	$3,613 \pm 0,009$	$3,71 \pm 0,02$	$3,78 \pm 0,02$	$3,86 \pm 0,03$	$3,85 \pm 0,04$

Por estes valores, podemos observar que como foi observado no método anterior, em relação à distorção ϵ , as amostras P3 e P4 obtiveram valores pequenos e próximos da falha de empilhamento e as demais obtiveram valores maiores e também praticamente mais próximos. Em relação ao parâmetro este aumenta até a amostra P6 e

tem uma leve queda, sendo na margem de erro semelhante. Novamente temos este efeito, onde os valores aumentam até a amostra P6 e depois diminuem, sendo o da amostra P7 maior que o da amostra P5.

Porém era de se esperar que a amostra P7 tivesse o maior valor do parâmetro de rede, já que há maior quantidade de íons nitrogênio na câmara durante o processo. Para o entendimento disto, a figura 68 apresenta as áreas relativas para a matriz e a expandida austenita, apresentadas na tabelas dos ajustes, e o restante para completar 100% se deve à formação dos nitretos de ferro (ϵ - Fe_{2+x}N e γ' - Fe_4N).

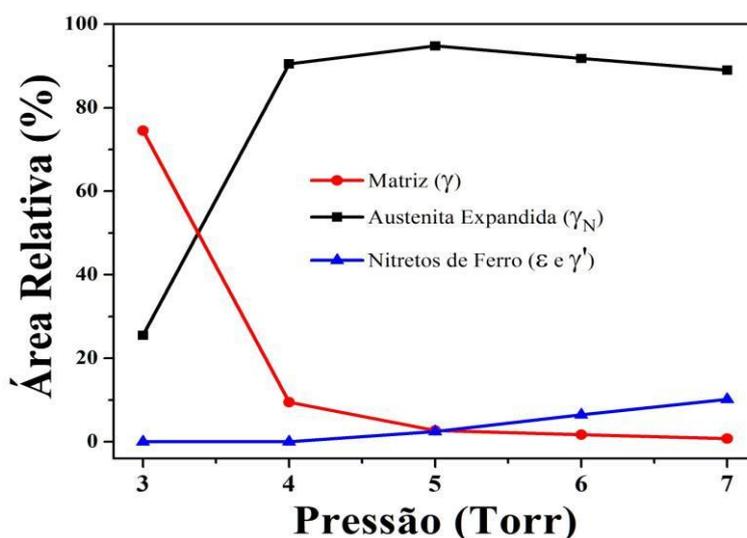


Figura 68: Área Relativa das fases formadas durante a nitretação em diferentes pressões.

Como pode ser observado, com o aumento da pressão houve o aumento das proporções dos nitretos de ferro, o que explica o motivo da amostra P7 ter um parâmetro de rede semelhante a P6, pois o nitrogênio no sistema formou maior concentração de nitretos de ferro.

Além disso podemos observar nessa figura que há uma certa competição entre os nitretos de ferro e a fase γ_N , onde na amostra P5 começa diminuir essa fase, aumenta a concentração dos nitretos de ferro.

5.9.1.3. Comparação entre os métodos usados

Para a comparação entre as análises é interessante obter as médias dos valores do parâmetro de rede e da distorção ϵ para o caso da estrutura triclinica (primeiro método - tópico 5.9.1.1). Devido ao fato do ajuste através da técnica de Le Bail não dar

a informação da proporção das fases formadas e como o ajuste do segundo método (tópico 5.9.1.2) foi baseado nas posições do primeiro, iremos utilizar as proporções encontradas neste para a média ponderada da estrutura triclínica.

Além disso, será introduzido o resultado de um terceiro método [120], mais simples, em que o gráfico do parâmetro de rede para cada plano (a_{hkl}) da estrutura CFC em função do produto de $\cos\theta$ e $\cotg\theta$ deve ser uma linha, a qual intercepta o eixo da ordenada (eixo de a_{hkl}), no ponto que deveria ser o valor real dessa estrutura. Esse terceiro método será utilizado como uma balança entre os dois anteriores e o seu gráfico é apresentado na figura 69, onde a linha contínua representa o ajuste, para determinação do parâmetro da fase γ_N . Na tabela 34 são apresentados os resultados dos parâmetros de rede para os três métodos, além da distorção dos ângulos (ϵ) do método da triclínica e da probabilidade de falha por empilhamento (α) do método de Warren.

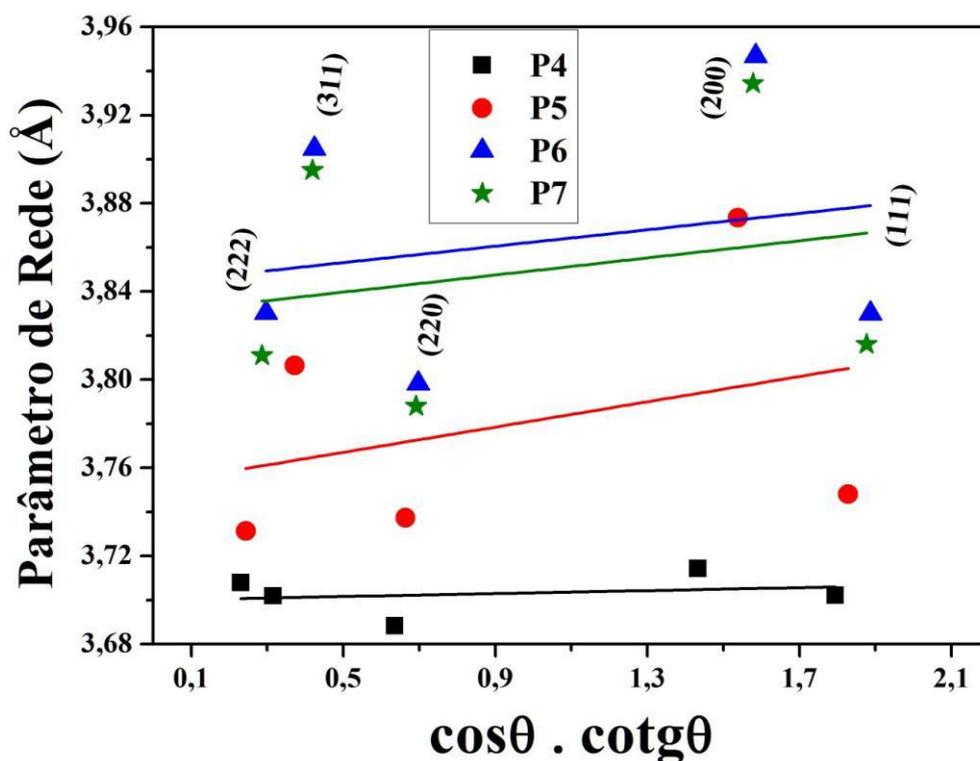


Figura 69: Parâmetro de rede para cada plano (hkl) em função de $(\cos\theta \cdot \cotg\theta)$.

Tabela 34: Valores médios dos parâmetros de rede para os três métodos, e da probabilidade de falha de empilhamento (α) e da distorção ϵ da estrutura.

Pressão	3 Torr	4 Torr	5 Torr	6 Torr	7 Torr
Parâmetros de Rede a (Å)					
Método 1 (Triclínica)	3,61 ± 0,01	3,71 ± 0,02	3,87 ± 0,04	3,93 ± 0,04	3,91 ± 0,05
Método 2 (Falha Empilhamento)	3,613 ± 0,009	3,71 ± 0,02	3,78 ± 0,02	3,86 ± 0,03	3,85 ± 0,04
Método 3	-/-	3,700 ± 0,003	3,75 ± 0,03	3,84 ± 0,02	3,83 ± 0,02
Concentração de Nitrogênio (%) - Para o valor da matriz de a = 3,597 ± 0,004					
Método 1 (Triclínica)	1,5 ± 1,5	13 ± 3	32 ± 5	39 ± 5	36 ± 6
Método 2 (Falha Empilhamento)	1,9 ± 1,5	13 ± 3	21 ± 3	31 ± 4	29 ± 5
Método 3	-/-	12,0 ± 0,8	18 ± 4	28 ± 3	27 ± 3
Defeitos na Estrutura CFC					
Falha de Empilhamento (α)	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,28 ± 0,05	0,24 ± 0,02	0,26 ± 0,08
Distorção dos ângulos ϵ (°)	0,213 ± 0,007	0,41 ± 0,09	3,1 ± 0,6	2,6 ± 0,4	2,7 ± 0,5

Pelos resultados obtidos das médias dos valores dos parâmetros de rede nos três métodos, podemos observar que para as amostras P3 e P4 os valores de todos se equivalem, porém para as amostras P5, P6 e P7, os valores diferem bastante e sempre os valores do método 1 são maiores, em média 2 % e 2,5 % em relação aos métodos 2 e 3, respectivamente. Apesar dos valores serem baixos, se levarmos em consideração a concentração de nitrogênio, a diferença seria em média de 34 e 50 %, respectivamente. Se compararmos os resultados do método 1 e 3, dentro da margem de erro os dois são equivalentes.

Em relação aos defeitos na estrutura CFC, em uma rápida observação os valores da distorção (ϵ) dos ângulos são quase 10 vezes maiores que o da probabilidade de falha de empilhamento. Devido a isto, todos os valores, foram utilizados para a construção do gráfico da probabilidade de falha por empilhamento em função da distorção ϵ , apresentado na figura 70.

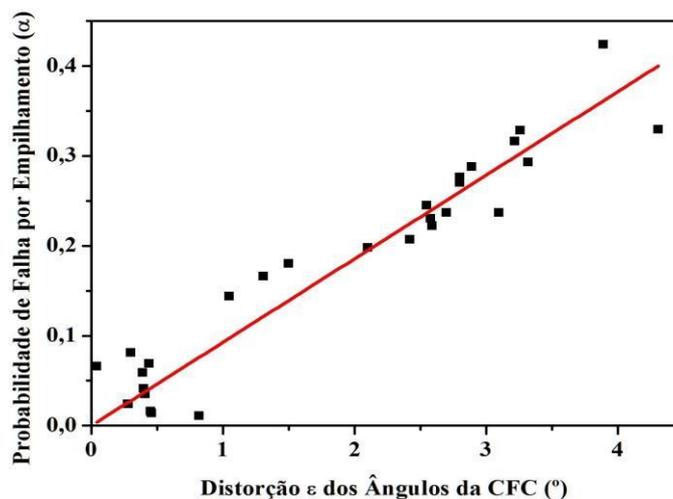


Figura 70: Probabilidade de falha por empilhamento em função da distorção ϵ da estrutura CFC.

Através do ajuste linear destes dados, a inclinação da reta é de $0,093 \pm 0,003$, o que daria um valor de 9,3 vezes maior da distorção em relação ao valor da falha por empilhamento. Apesar da diferença dos métodos, parece que no geral eles conduzem a resultados semelhantes, indicando que realmente há uma alteração da estrutura CFC perfeita.

Analisando todos os resultados encontrados neste tópico 5.9.1, dos difratogramas θ - 2θ , parece que o método de falhas por empilhamento é o mais oportuno para resolução da estrutura cristalina da fase supersaturada de nitrogênio (γ_N) neste trabalho. Isto se deve muito ao fato do deslocamento dos picos em relação ao original de uma estrutura CFC, serem bem descritos por essa falha. Por outro lado, na estrutura triclinica grandes valores para a distorção ϵ são necessários, resultando na necessidade de picos adicionais inexistentes, invalidando o seu uso nos ajustes do trabalho presente. Porém pode-se observar pela tabela 34, que para valores pequenos de ϵ (amostras P3 e P4) o método está de acordo com os demais. Portanto, não podemos descartá-lo, mas fica limitado a pequenos valores de ϵ (máximo encontrado aqui de $0,4^{\circ}$).

Nos ajustes dos difratogramas obtidos a ângulos rasantes, do próximo tópico, será utilizado somente o método das falhas por empilhamento.

5.9.2. Ângulo Rasante

Neste item serão apresentados os difratogramas realizados com ângulo rasante de incidência de 2° (penetração de $0,63 \mu\text{m}$). Seus resultados, com a devida cautela, podem ser comparados com os da técnica de CEMS (penetração de $0,3$ - $0,5 \mu\text{m}$).

5.9.2.1. Amostra P3

A figura 71 apresenta o ajuste dos dois primeiros picos, planos (111) e (200), dos difratogramas para a amostra P3 e as outras respectivas.

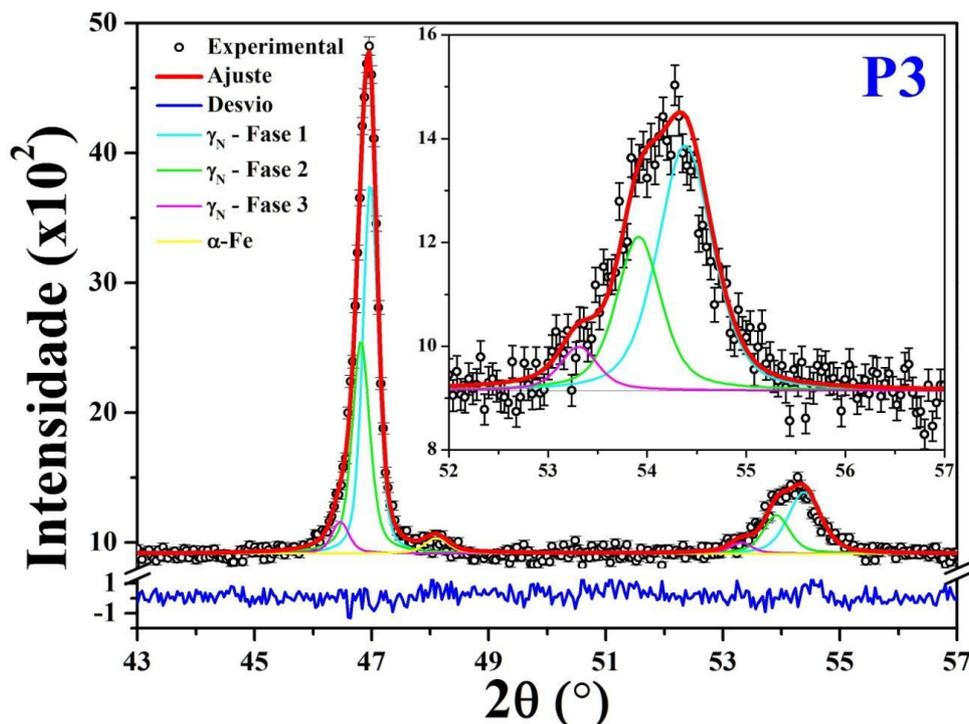


Figura 71: Ajuste do difratograma da amostra P3, com incidência de 2° do feixe de raios X.

A tabela 35 e todas as seguintes apresentam, para P3 e as respectivas amostras, os valores do parâmetro de rede (\underline{a}), a probabilidade de falha por empilhamento ($\underline{\alpha}$), calculados pela eq. 1, nas colunas 2 e 3, respectivamente, além da **área relativa** das fases γ_N e γ , na coluna 4, calculadas pela área da curva da deconvolução, apresentando ainda a concentração de nitrogênio \underline{C}_N na fase, coluna 9. Também são apresentados nessas tabelas, os valores da posição do pico $\underline{2\theta}$, para o caso de uma estrutura perfeita, ou seja, sem a falha por empilhamento, para a estrutura com a falha do empilhamento e para o valor experimental, nas colunas 6, 7 e 8, respectivamente.

Tabela 35: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste da amostra P3.

Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experimental ($\pm 0,01$)	
1	3,600	0,069	55	111	46,87	46,98	46,98	0,3
				200	54,67	54,39	54,38	
2	3,618	0,115	36	111	46,62	46,82	46,82	2,4
				200	54,38	53,91	53,91	
3	3,648	0,146	6	111	46,21	46,46	46,47	5,9
				200	53,89	53,31	53,31	

Como era de se esperar pela penetração, não há presença dos picos referentes à matriz, o que acontece nos difratogramas rasantes de todas as amostras. Observa-se ainda a presença do pico (011) referente à fase α -FeNi, assim como foi observado no espectro Mössbauer CEMS. A observação da fase ϵ (Fe_{2+x}N), que fica na região do primeiro pico, em torno de 47° , é dificultada, mas como foi observada no espectro CEMS, foi também aqui considerada. Em comparação com o DRX do tópico anterior (figura 62), podemos perceber que temos fases com maior concentração de nitrogênio, o que era de se esperar, conforme já explicado, uma vez que as camadas superficiais possuem maior concentração de nitrogênio. O mesmo ocorre para os difratogramas rasantes de todas as amostras seguintes.

5.9.2.2. Amostra P4

A figura 72 e a tabela 36 apresentadas a seguir se referem à amostra P4.

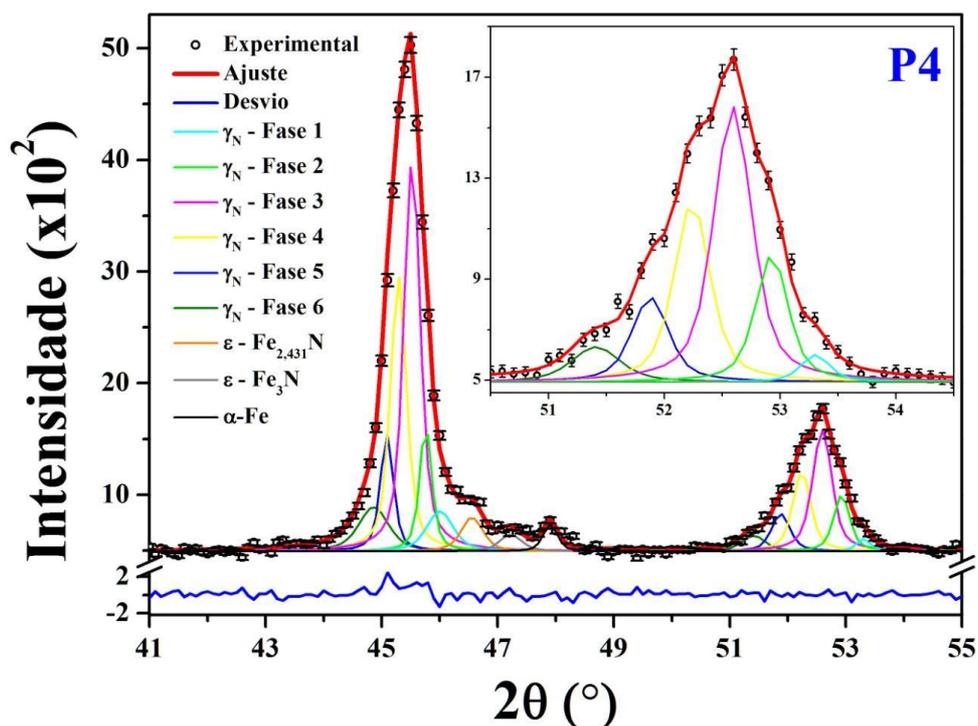


Figura 72: Ajuste do difratograma da amostra P4, com incidência de 2° do feixe de raios X.

Tabela 36: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P4.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,671	0,057	5	111	45,91	46,00	46,01	8,6
				200	53,53	53,30	53,30	
2	3,691	0,072	10	111	45,64	45,76	45,76	10,9
				200	53,22	52,93	52,93	
3	3,711	0,082	37	111	45,38	45,52	45,52	13,2
				200	52,91	52,58	52,59	
4	3,731	0,092	25	111	45,13	45,28	45,29	15,6
				200	52,60	52,24	52,24	
5	3,749	0,116	9	111	44,90	45,09	45,09	17,7
				200	52,33	51,88	51,88	
6	3,772	0,151	7	111	44,61	44,86	44,86	20,3
				200	51,99	51,40	51,41	

Neste caso, há formação de fases ϵ (Fe_{2+x}N) e α -FeNi, em acordo com o respectivo espectro CEMS.

5.9.2.2. Amostra P5

A figura 73 e a tabela 37 apresentadas a seguir se referem à amostra P5.

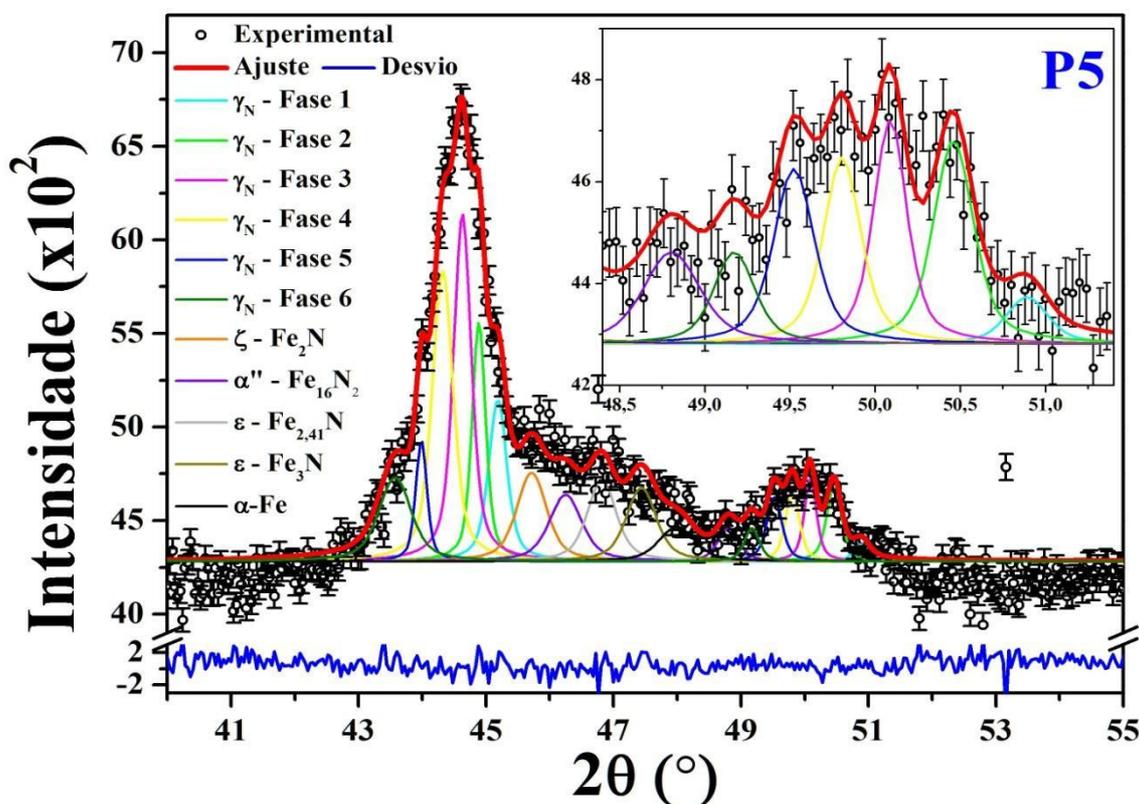


Figura 73: Ajuste do difratograma da amostra P5, com incidência de 2° do feixe de raios X.

Tabela 37: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P5.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,766	0,307	8	111	44,69	45,18	45,18	19,6
				200	52,08	50,89	50,89	
2	3,792	0,323	11	111	44,36	44,88	44,89	22,6
				200	51,69	50,46	50,46	
3	3,814	0,337	19	111	44,09	44,63	44,63	25,2
				200	51,37	50,09	50,09	
4	3,838	0,324	18	111	43,80	44,32	44,32	28,0
				200	51,03	49,81	49,81	
5	3,863	0,307	6	111	43,51	43,99	43,99	30,9
				200	50,67	49,53	49,52	
6	3,895	0,284	8	111	43,13	43,57	43,57	34,6
				200	50,23	49,18	49,17	

5.9.2.2. Amostra P6

A figura 74 e a tabela 38 apresentadas a seguir se referem à amostra P6.

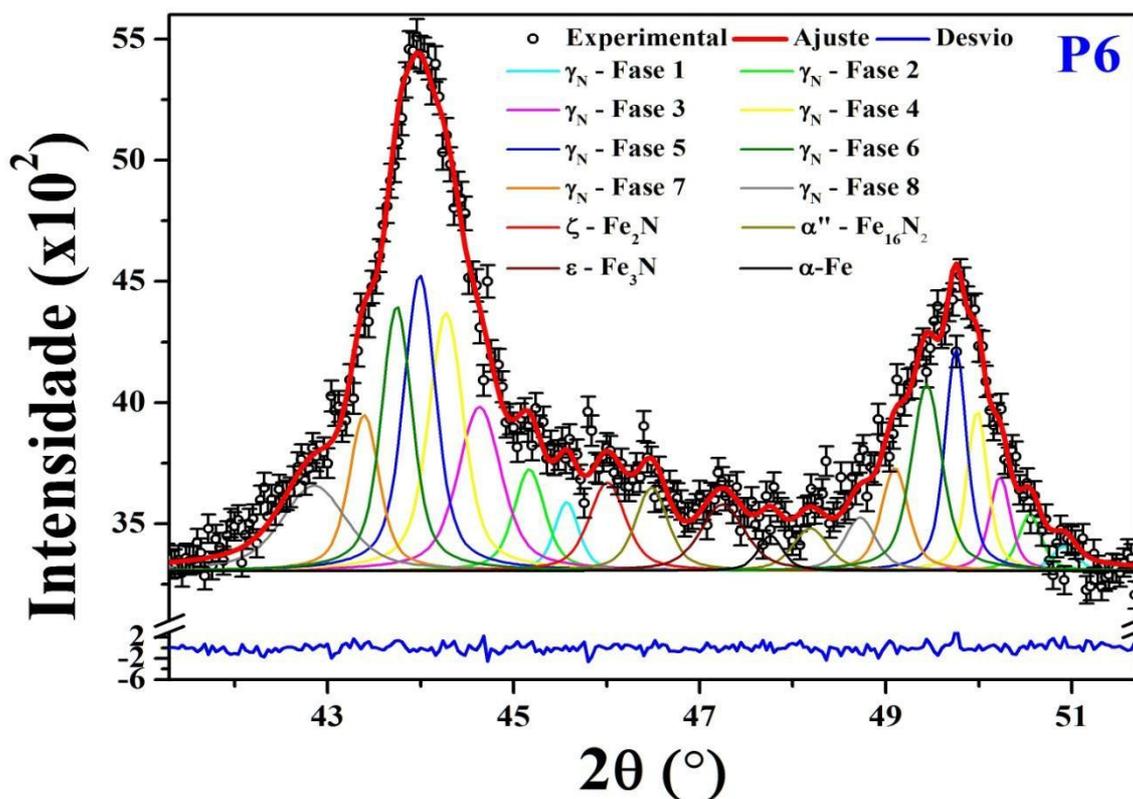


Figura 74: Ajuste do difratograma da amostra P6, com incidência de 2° do feixe de raios X.

Tabela 38: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P6.

γ_N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experimental ($\pm 0,01$)	
1	3,745	0,379	3	111	44,95	45,57	45,57	17,2
				200	52,39	50,92	50,92	
2	3,775	0,364	5	111	44,57	45,16	45,17	20,7
				200	51,94	50,54	50,55	
3	3,811	0,313	11	111	44,13	44,63	44,63	24,9
				200	51,41	50,22	50,23	
4	3,836	0,283	15	111	43,83	44,28	44,27	27,8
				200	51,06	49,99	49,98	
5	3,857	0,266	17	111	43,58	44,00	43,99	30,2
				200	50,76	49,76	49,75	
6	3,879	0,272	17	111	43,32	43,74	43,74	32,8
				200	50,45	49,44	49,44	
7	3,907	0,261	9	111	42,99	43,40	43,39	36,0
				200	50,06	49,10	49,10	
8	3,948	0,215	9	111	42,52	42,85	42,85	40,8
				200	49,51	48,73	48,72	

5.9.2.2. Amostra P7

A figura 75 e a tabela 39 apresentadas a seguir se referem à amostra P7.

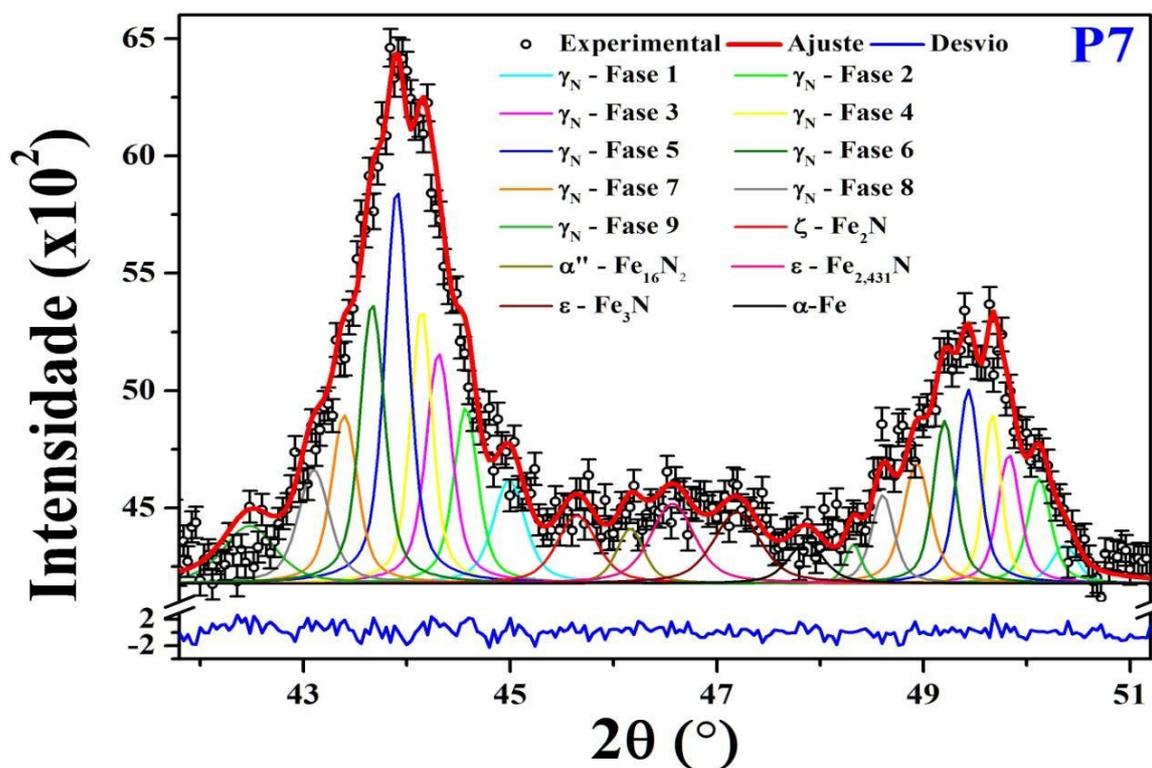


Figura 75: Ajuste do difratograma da amostra P7, com incidência de 2° do feixe de raios X.

Tabela 39: Parâmetros das fases utilizadas no ajuste do difratograma da amostra P7.

γ N Fase	Parâmetro de Rede a (Å) ($\pm 0,001$)	Probabilidade α ($\pm 0,001$)	Área Relativa (%) (± 1)	Pico	2 θ (°)			C.N. (%) ($\pm 0,2$)
					Para uma estrutura perfeita ($\pm 0,01$)	Calculado com o defeito ($\pm 0,01$)	Experime ntal ($\pm 0,01$)	
1	3,788	0,361	5	111	44,41	44,99	44,99	22,2
				200	51,75	50,37	50,37	
2	3,817	0,319	8	111	44,06	44,57	44,57	25,6
				200	51,33	50,12	50,12	
3	3,838	0,318	11	111	43,80	44,31	44,31	28,0
				200	51,03	49,83	49,83	
4	3,851	0,313	11	111	43,65	44,14	44,14	29,5
				200	50,84	49,67	49,67	
5	3,870	0,306	17	111	43,42	43,90	43,90	31,7
				200	50,58	49,43	49,44	
6	3,889	0,298	13	111	43,20	43,67	43,67	33,9
				200	50,31	49,21	49,20	
7	3,911	0,291	9	111	42,95	43,40	43,40	36,5
				200	50,01	48,94	48,93	
8	3,936	0,289	7	111	42,66	43,10	43,10	39,4
				200	49,67	48,61	48,61	
9	3,980	0,210	5	111	42,16	42,48	42,48	44,5
				200	49,08	48,33	48,32	

As fases observadas nessas três amostras (P5, P6 e P7) foram: ζ (Fe_2N), ε (Fe_{2+x}N), α'' (Fe_{16}N_2) e α -FeNi, em perfeita concordância com os ajustes dos respectivos espectros CEMS.

Os resultados encontrados pela DRX em ângulo rasante apresentaram dois aspectos muito interessantes. O primeiro deles foi a consistência entre as fases observadas com as ajustadas nos espectros Mössbauer.

O segundo aspecto diz respeito à fase γ' - Fe_4N , cuja presença (ou ausência) merece uma atenção especial. Essa fase foi anteriormente indicada como formada durante a nitretação a 4,5 e 6,0 Torr [8, 121], usando-se DRX Cu-K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,54$ Å. Nossos resultados na geometria θ -2 θ (vide item anterior - 5.9.1), usando $\lambda = 1,907$ Å também indicaram a presença da mesma.

Por outro lado, nessas medidas rasantes, foi utilizado $\lambda = 1,653$ Å, comprimento de onda este que separou a região da fase γ' com a da fase γ N, enquanto nas três medidas acima mencionadas, a fase γ' ficava na mesma região das fases γ N.

A figura 76 apresenta a região (referente aos picos (111) e (200) das fases γ N) dos difratogramas rasantes, ressaltando as posições das fases γ' e ε .

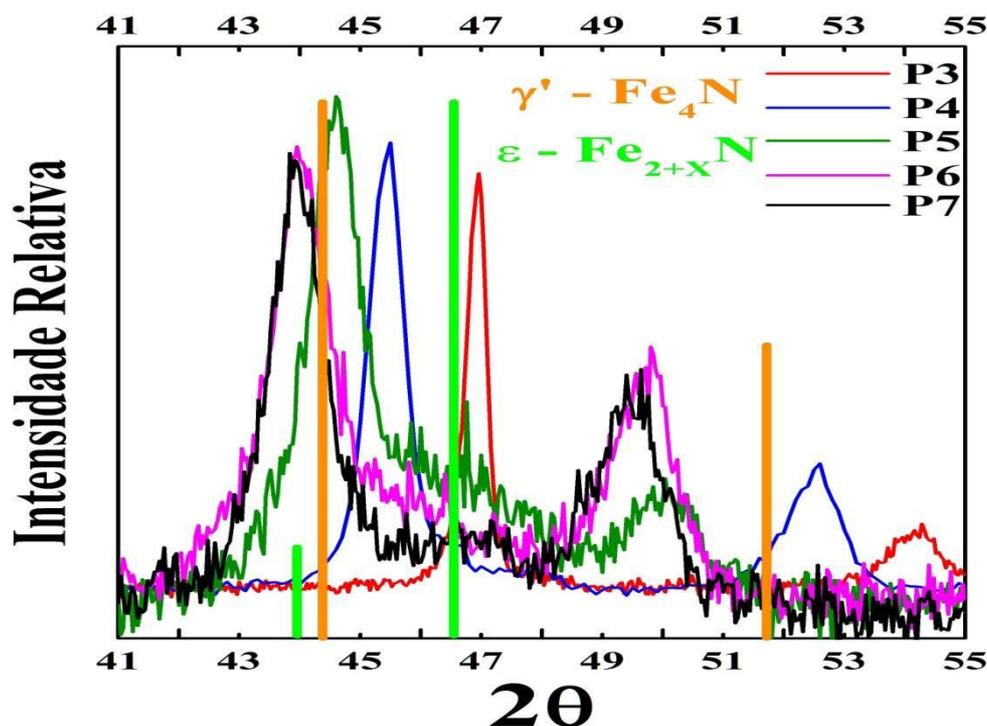


Figura 76: Picos das fases γ' (Fe_4N) e ε (Fe_{2+x}N), e os difratogramas das amostras nitretadas.

Como mostra a figura 76, a região da fase γ_{N} , realmente pode “mascarar” as demais fases formadas. A análise mais conclusiva da presença da fase γ' , requer, assim, medidas em vários comprimentos de onda do feixe para que os picos referentes aos nitretos e a fase γ_{N} fiquem separados adequadamente. Por exemplo a energia utilizada nas medidas em ângulo rasante (7,5 keV) é bem interessante pois o pico mais intenso da fase ε (Fe_{2+x}N) fica na região entre os dois picos da fase γ_{N} . Quanto à fase γ' , quando o parâmetro de rede da fase γ_{N} for maior que 3,76 Å, embora o pico $\gamma'(111)$ se sobreponha ao da fase $\gamma_{\text{N}}(111)$, o mesmo não ocorre com o pico $\gamma'(200)$, que se destaca. Por outro lado, se o parâmetro de rede da fase γ_{N} for menor que 3,76 Å, a situação se inverte, ficando agora destacado o pico mais intenso da fase γ' , na cor laranja figura 76.

Assim, o uso da radiação síncroton é extremamente interessante para a definição das fases formadas na nitretação, e assim ajudar na solução da estrutura da fase γ_{N} , ainda sem solução. Além disso, a radiação síncroton apresenta valores de contagens bem altos em pouco tempo e melhor resolução, se comparados com os dos difratômetros comerciais. Por outro lado, como destacado anteriormente no primeiro aspecto outras técnicas de análise das fases formadas são interessantes para completar as informações. No presente trabalho, a Espectroscopia Mössbauer se apresentou como ótima aliada para solucionar as fases formadas.

5.10. Ensaio de citotoxicidade.

A figura 77 apresenta os resultados da viabilidade celular das amostras sem tratamento e nitretadas a pressões de 3 a 7 Torr, juntamente com os controles positivos (PEAD) e negativo (FENOL).

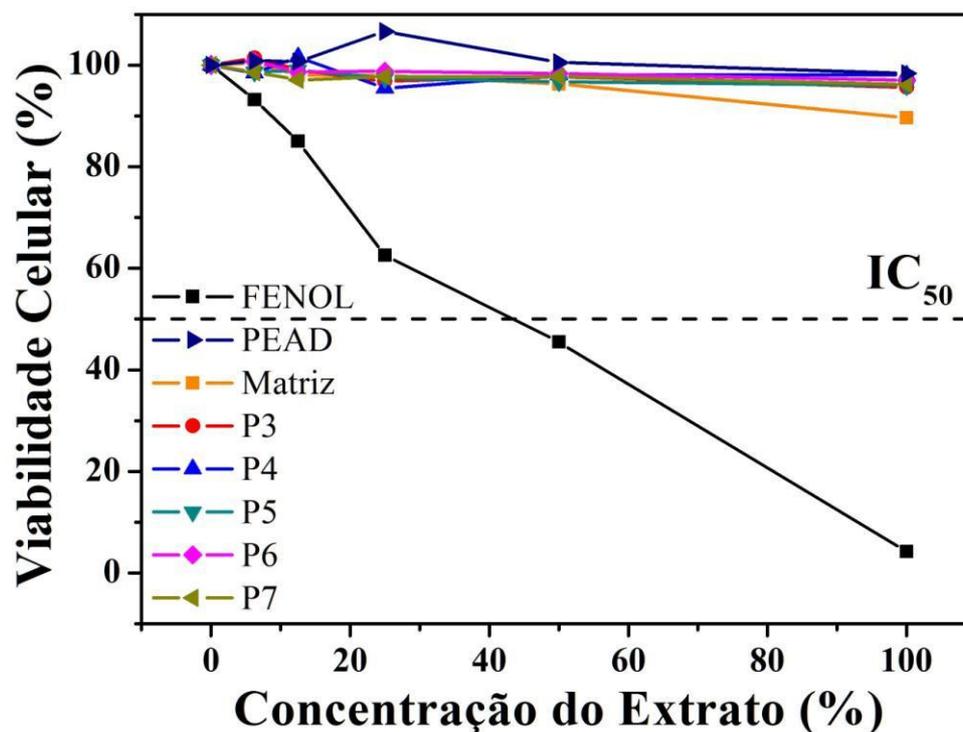


Figura 77: Viabilidade celular das amostras sem tratamento e nitretadas a diferentes pressões, e do controle positivo e negativo.

O controle positivo e negativo têm a função de indicar se o material submetido ao ensaio através da norma ISO 10993-5, promove ou não, respectivamente, resposta citotóxica. O índice de citotoxicidade 50% (IC_{50}) representa a concentração do extrato que mata 50% da população de células viáveis, sendo usado como referência para as amostras.

Através da figura 77 é possível determinar que todas as amostras são muito semelhantes na resposta à viabilidade celular, e que todas apresentam um índice de citotoxicidade maior que 100% ($IC_{50} > 100$), ou seja, nenhuma delas apresentou efeito tóxico similar ao controle negativo, o que demonstra um caráter inofensivo ao meio. O teste de citotoxicidade é um teste de triagem na avaliação biológica que pode prever a

biocompatibilidade das amostras nitretadas. Devido ao ensaio positivo, é uma indicação primária de potencial da aplicação biomédica deste material.

Esse mesmo resultado foi indicado para amostras nitretadas em outras condições de variação de tempo e temperatura [122], o que indica que o processo de nitretação não altera o potencial deste material, também observado para a matriz.

6. SUMÁRIO DOS RESULTADOS

Neste trabalho estudamos amostras de aço inoxidável AISI 316L, em forma de disco, nitretadas a diferentes pressões (3, 4, 5, 6 e 7 Torr). A partir de todos os resultados, esse sumário será dividido em duas partes, a primeira indica uma possível maneira de realizar as medidas e respectivas análises para as amostras nitretadas, e a segunda resume os resultados propriamente obtidos no trabalho.

A partir do presente trabalho, podemos concluir que:

- Para esclarecimento total das fases/estruturas formadas na camada nitretada, as medidas de difração de raios X devem ser realizadas usando comprimentos de onda diferentes dos comerciais (principalmente de Cu-K α) e em vários comprimentos para destacar as posições dos nitretos em relação aos da expandida austenita (γ_N), sendo que o valor usado de $\lambda = 1,653 \text{ \AA}$ é bastante interessante para este caso.
- Os ajustes tanto de espectros Mössbauer (EM), como dos difratogramas de raios X devem ser realizados utilizando uma distribuição da fase austenita expandida (γ_N). Embora esse seja um procedimento consagrado em ajustes de tais espectros, o mesmo não ocorre para os difratogramas. No entanto, por causa da largura anormal do pico $\gamma_N(200)$ desses difratogramas, seus ajustes requerem tal procedimento, que representam o gradiente da concentração de nitrogênio destas fases ao longo da camada nitretada. Tal alargamento parece ser muito mais devido à essa distribuição, do que a outros fatores, como mostra, por exemplo, o ajuste da figura 72, página 115. Além disso, iniciando-se o ajuste preliminar pelo pico $\gamma_N(200)$, obtêm-se a quantidade das fases necessárias, para cada caso.

Os principais resultados obtidos são listados a seguir:

- A potência do plasma para que ocorra a nitretação a plasma não depende da pressão de tratamento.
- O halo, formado em todas as amostras, que ocorre devido ao efeito de borda, diminui exponencialmente com a pressão. Isto indica que o efeito sempre ocorrerá neste sistema, mas que é reduzido para pressões altas. O grande efeito na região do halo no processo da nitretação em relação aos demais é o aumento da temperatura local, indicado pelo aumento da tamanho de grão nessa região.
- A rugosidade superficial das amostras nitretadas aumenta em relação à matriz, o que está de acordo com o tratamento, já que ocorre a pulverização (*sputtering*) de íons na superfície. A rugosidade aumenta com a pressão de tratamento, até 6 Torr, e depois há uma queda para 7 Torr, sendo porém maior do que para 5 Torr.
- A camada nitretada pode ser dividida em três regiões na superfície da amostra. A primeira, na região da borda, mostra que sua espessura praticamente não varia com a pressão de tratamento, o que indica que esta região é influenciada somente pelo efeito de borda (formação do halo). A espessura das segunda e terceira regiões (intermediária e central) da amostra, aumenta com a pressão até 6 Torr, tendo uma queda em 7 Torr (que é maior que a de 5 Torr), igualmente como ocorre na rugosidade superficial. A região intermediária tem menor espessura que a central, porém ambas são menores que a da borda.
- A dureza superficial de todas as amostras nitretadas aumentou em relação à matriz, o que indica que o processo de nitretação aumenta a dureza superficial. Assim como na camada nitretada, a dureza é dividida nas mesmas regiões, sendo que na borda seus valores ficam praticamente inalterados, e correspondem à dureza dos nitretos de cromo. Nas regiões intermediárias e centrais aumentam com a pressão de tratamento, sendo a região central com maiores valores de dureza do que a intermediária.
- O módulo de elasticidade na região do halo das amostras nitretadas são maiores que o da matriz, com aumento máximo de 26 %, concordando com os valores dos nitretos de cromo. Na região após esse halo, as amostras P3 e P4 apresentam valores desse módulo menores que o da matriz (valor mínimo de 91 %) e após essa pressão são maiores (máximo de 26 %).

- Apesar do coeficiente de atrito aumentar nas amostras nitretadas, devido à adesão na superfície de contato do material desprendido durante o ensaio de desgaste, a massa perdida durante o ensaio diminui drasticamente, sendo que a menor perda foi para a amostra P6 (1 % em relação à matriz).
- As fases formadas na camada superficial indicadas pela técnica de CEMS foram: austenita expandida (γ_N), $Fe_{2+x}N$ (ϵ) e α -FeNi, sendo que a concentração da fase γ_N diminui com a pressão, enquanto a fase ϵ aumenta e a fase α -FeNi praticamente não se altera. A partir da pressão de 5 Torr, formam-se mais duas fases: $Fe_{16}N_2$ (α'') e Fe_2N (ζ), sendo que estas duas fases diminuem com o aumento da pressão. Nas amostras nitretadas a 3 e 4 Torr, a concentração das fases paramagnéticas é superior à das magnéticas, com valores praticamente iguais nas duas amostras. Após esta pressão as paramagnéticas diminuem (magnéticas aumentam) com a pressão, sendo que a partir de 5 Torr, há o domínio das fases magnéticas. Em relação à fase γ_N existem dois tipos: magnética e paramagnética, sendo que a concentração das duas fases fica quase inalterada nas amostras nitretadas a 3 e 4 Torr, e acima desta, a fase paramagnética diminui com a pressão (magnética aumenta) até 6 Torr, já para a amostra de 7 Torr, os dois tipos da fase γ_N diminuem.
- Através da técnica de DRX, a estrutura que parece mais apropriada para a fase austenita expandida (γ_N) é a cúbica de face centrada, igual à da matriz, mas com falha por empilhamento, ocasionado pela grande concentração de nitrogênio na estrutura, chegando a valores máximos de quase 50 %. A estrutura indicada por Fewell [18] foi descartada nesse trabalho, devido à ausência de picos na região do plano (111). As análises em ângulo rasante mostraram compatibilidade com as análises por EM, além de indicar que não é formado nitreto do tipo Fe_4N (γ'), o que só foi possível por causa do uso de um comprimento de onda específico, através da radiação síncroton. Esse nitreto foi indicado previamente na literatura, usando comprimento de onda do Cu-K α . Porém, pode ser que a pressões mais altas, esta fase possa se formar, devido à formação da fase $Fe_{16}N_2$ (α''), que é precursora dessa fase γ' .
- Como análise preliminar para biocompatibilidade, as amostras nitretadas tiveram resultados excelentes, indicando que o processo não altera essa propriedade nos aços inoxidáveis.

7. CONCLUSÃO

- O processo de nitretação a diferentes pressões proporcionou amostras com diferentes características da camada nitretada;
- A estrutura cristalina mais adequada para a análise das fases austenitas expandidas, dos difratogramas de raios X, foi a cúbica de face centrada com falha por empilhamento, devido a introdução do nitrogênio na matriz;
- A superfície da camada nitretada ($\sim 0,3 \mu\text{m}$ da superfície) é formada por fases paramagnéticas nas amostras nitretadas a 3 e 4 Torr, aproximadamente 80 %, enquanto nas demais há maior concentração de fases magnéticas, superiores a 70%.
- As análises de difração de raios X a ângulo rasante e espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, apresentaram as mesmas fases formadas:
 - Fases: γ_{N} ; $\alpha\text{-FeNi}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_{2+\text{X}}\text{N}$ para todas as amostras.
 - Fases: $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ e $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ para as amostras nitretadas a 5, 6 e 7 Torr.
- A dureza superficial de todas as amostras foi superior à da amostra sem tratamento e aumentou com a pressão.
- O ensaio de desgaste apresentou que a massa perdida foi drasticamente diminuída, com um valor mínimo de 1% da massa perdida em relação a amostra sem tratamento.
- Todas as amostras foram aprovadas no teste preliminar de biocompatibilidade (citotoxicidade).

Comparando os resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que as melhores propriedades mecânica e tribológicas combinadas foram encontradas para a amostra nitretada a 6 Torr. Lembrando que os parâmetros de temperatura e tempo utilizados nesse trabalho, foram os melhores resultados combinados de trabalhos anteriores, em estudos sistemáticos do nitretado, podemos indicar que para o aço inoxidável AISI 316L, a melhor combinação desses parâmetros no processo de nitretação é:

- Pressão de tratamento: 6 Torr.
- Temperatura: 400 °C
- Tempo: 4 horas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria bom complementar os estudos aqui realizados, em diversos pontos, quais sejam:

1. Preparar amostras com pressões mais altas que 7 Torr, que já foram preparadas e estão sendo realizadas medidas/análises.
2. Realizar medidas de DRX em radiação síncroton com diferentes energias do feixe incidente, para mapear as fases formadas, intensificando e deslocando as regiões das várias fases que podem ser formadas.
3. Realizar medidas de CXMS, que alcançam maior profundidade em relação ao CEMS, para uma análise mais completa da camada nitretada e comparação com o DRX θ - 2θ .
4. Já que no ensaio de citotoxicidade as amostras nitretadas foram aprovadas, realizar outros ensaios de biocompatibilidade, como por exemplo, ensaios de corrosão nas condições do corpo humano (meio e temperatura).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Li, C. X.; Bell, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527-1547, 2004.
2. Borgioli, F.; Fossati, A.; Galvanetto, E.; Bacci, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474-2480, 2005.
3. Borgioli, F.; Fossati, A.; Galvanetto, E.; Bacci, T.; Pradelli, G. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18–19, p. 5505-5513, 2006.
4. Fossati, A.; Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Bacci, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 11, p. 3511-3517, 2006.
5. Bordjih, K.; Jouzeau, J.-Y.; Mainard, D.; Payan, E.; Delagoutte, J.-P.; Netter, P. Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. **Biomaterials**, v. 17, n. 5, p. 491-500, 1996.
6. Shettlemore, M. G.; Bundy, K. J. Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity. **Biomaterials**, v. 22, n. 16, p. 2215-2228, 2001.
7. Olzon-Dionysio, M.; Campos, M.; Kapp, M.; de Souza, S.; de Souza, S. D. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3623-3628, 2010.
8. Olzon-Dionysio, M.; de Souza, S. D.; Basso, R. L. O.; de Souza, S. Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3607-3614, 2008.
9. Fossati, A.; Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Bacci, T. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, p. 1513-1527, 2006.
10. Jeong, B.-Y.; Kim, M.-H. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 2–3, p. 249-254, 2001.
11. Alves Jr., C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal, EDUFRN, 2001.122 p.

12. Campos, M. **Investigação por Espectroscopia Mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado**. 2009. 108 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
13. Ichii, L.; Fujimura, K.; Takase, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of the Kansai University**, v. 27, n., p. 135-144, 1986.
14. Angelini, E.; Burdese, A.; De Benedetti, B. Ion-nitriding of austenitic stainless steel. **Metallurgical Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 33-39, 1988.
15. Marchev, K.; Hidalgo, R.; Landis, M.; Vallerio, R.; Cooper, C. V.; Giessen, B. C. The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels: Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, n. 1-3, p. 67-70, 1999.
16. Samandi, M.; Shedden, B. A.; Smith, D. I.; Collins, G. A.; Hutchings, R.; Tendys, J. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, n. 1-3, p. 261-266, 1993.
17. Williamson, D. L.; Ozturk, O.; Wei, R.; Wilbur, P. J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, n. 1-3, p. 15-23, 1994.
18. Fewell, M. P.; Mitchell, D. R. G.; Priest, J. M.; Short, K. T.; Collins, G. A. The nature of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1-3, p. 300-306, 2000.
19. Jiang, J. C.; Meletis, E. I. Microstructure of the nitride layer of AISI 316 stainless steel produced by intensified plasma assisted processing. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 7, p. 4026-4031, 2000.
20. Fewell, M. P.; Priest, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1802-1815, 2008.
21. Menthe, E.; Rie, K. T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, n. 0, p. 199-204, 1999.
22. Czerwiec, T.; He, H.; Weber, S.; Dong, C.; Michel, H. On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5289-5295, 2006.

23. Li, G.-j.; Peng, Q.; Li, C.; Wang, Y.; Gao, J.; Chen, S.-y.; Wang, J.; Shen, B.-l. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2749-2754, 2008.
24. Grigull, S.; Parascandola, S. Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 11, p. 6925-6927, 2000.
25. Feugeas, J.; Gómez, B.; Craievich, A. Ion nitriding of stainless steels. Real time surface characterization by synchrotron X-ray diffraction. **Surface and Coatings Technology**, v. 154, n. 2-3, p. 167-175, 2002.
26. Gontijo, L. C.; Machado, R.; Miola, E. J.; Casteletti, L. C.; Alcântara, N. G.; Nascente, P. A. P. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 431, n. 1-2, p. 315-321, 2006.
27. Renevier, N.; Czerwicz, T.; Collignon, P.; Michel, H. Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1-3, p. 1400-1405, 1998.
28. Marchev, K.; Landis, M.; Vallerio, R.; Cooper, C. V.; Giessen, B. C. The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the γ parent phase and a review of structural identifications of this phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, n. 0, p. 184-188, 1999.
29. Blawert, C.; Mordike, B. L.; Jirásková, Y.; Schneeweiss, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, n. 0, p. 189-198, 1999.
30. Ozturk, O.; Williamson, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 8, p. 3839-3850, 1995.
31. Öztürk, O.; Williamson, D. L. Thermal stability of the high-N solid-solution layer on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 158-159, n. 0, p. 288-294, 2002.
32. Carbó, H. M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. ArcelorMittal, 2008. Disponível em: ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM343/artigo_acoinox_aplicacao_especificacao.pdf. Acesso em: jan. 2013
33. Núcleo-Inox. **Coletânea de informações técnicas - Aço Inoxidável**, 1-22 p. Disponível em: http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/A%E7%0Inoxid%E1vel_No%E7%F5es%20b%E1sicas.pdf. Acesso em: jan. 2013.

34. American Society for Metals. ASM International Handbook Committee. **Metals handbook**. 10 ed. Ohio: ASM International, 1990. v.1.
35. Silva, A. L. V. C.; Mei, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 528 p.
36. Padilha, Â. F.; Guedes, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2004. 170 p.
37. ABINOX. **A Camada passiva**: Disponível em: <http://www.nucleoinox.com.br/upfiles/arquivos/biblioteca/a-camada-passiva.pdf>. Acesso em: jan. 2013.
38. Villamil, R. F. V.; Aranha, H.; Afonso, M. L. C. d. A.; Mercadante, M. T.; Agostinho, S. M. L. Aços inoxidáveis em implantes ortopedicos: fundamentos e resistencia a corrosao. **Revista brasileira de ortopedia**, v. 37, n. 11/12, p. 471-476, 2002.
39. Atlas-Steels. **The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels**: . Disponível em: http://www.atlassteels.co.nz/documents/Atlas_Technical_Handbook_rev_july_2010.pdf. Acesso em: jan. 2013.
40. Dillon, C. P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. 1 ed. New York: CRC Press, 1995. 384 p.
41. Massalski, T. B.; Okamoto, H. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2 ed. Ohio: ASM International, 1990. v. 3. 3542 p.
42. Borsa, D. M. **Nitride-based Insulating and Magnetic Thin Films and Multilayers**. 2004. 131 p. Tese - Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Groningen, Groningen, 2004.
43. Xiao, J. Q.; Chien, C. L. Radio frequency reactive sputtered iron nitrides using ammonia gas: Structure and magnetic properties. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 3, p. 384-386, 1994.
44. Yamaguchi, T.; Sakita, M.; Nakamura, M.; Kobira, T. Synthesis and characteristics of Fe₄N powders and thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215–216, n. 0, p. 529-531, 2000.
45. Takahashi, T.; Takahashi, N.; Tamura, N.; Nakamura, T.; Yoshioka, M.; Inami, W.; Kawata, Y. Growth of FeN epitaxial layers displaying anomalous light reflectivity modulated by an external magnetic field. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3154-3157, 2001.
46. Coey, J. M. D.; Smith, P. A. I. Magnetic nitrides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1–3, p. 405-424, 1999.

47. Sumiyama, K.; Onodera, H.; Suzuki, K.; Ono, S.; Kim, K. J.; Gemma, K.; Nishi, Y. Structure change in Fe₄N powders by mechanical milling: a new aspect and correction of our previous reports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 282, n. 1–2, p. 158-163, 1999.
48. Jacobs, H.; Bock, J. Einkristallzüchtung von γ' -Fe₄N in überkritischem ammoniak. **Journal of the Less Common Metals**, v. 134, n. 2, p. 215-220, 1987.
49. Borsa, D. M.; Boerma, D. O. Phase identification of iron nitrides and iron oxynitrides with Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 151-152, n. 1-4, p. 31-48, 2003.
50. Hume-Rothery, W. **Estrutura das ligas de ferro: introdução elementar**. Tradução: Renato Rocha Vieira. São Paulo: Edgar Blucher, 1968. 214 p.
51. Jack, K. The iron-nitrogen system: the crystal structures of [epsilon]-phase iron nitrides. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 4, p. 404-411, 1952.
52. Schaaf, P. Laser nitriding of metals. **Progress in Materials Science**, v. 47, n. 1, p. 1-161, 2002.
53. Schwarz, U.; Wosylus, A.; Wessel, M.; Dronskowski, R.; Hanfland, M.; Rau, D.; Niewa, R. High-Pressure–High-Temperature Behavior of ζ -Fe₂N and Phase Transition to ϵ -Fe₃N_{1.5}. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 12, p. 1634-1639, 2009.
54. Leineweber, A.; Jacobs, H.; Huning, F.; Lueken, H.; Kockelmann, W. Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of epsilon-Fe₃N_{1+x} (0.10= x =<0.39) and epsilon-Fe₃(N_{0.80}C_{0.20})_{1.38}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 316, n. 1, p. 21-38, 2001.
55. Niewa, R.; Rau, D.; Wosylus, A.; Meier, K.; Hanfland, M.; Wessel, M.; Dronskowski, R.; Dzivenko, D. A.; Riedel, R.; Schwarz, U. High-Pressure, High-Temperature Single-Crystal Growth, Ab initio Electronic Structure Calculations, and Equation of State of ϵ -Fe₃N_{1+x}. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 2, p. 392-398, 2008.
56. Jacobs, H.; Rechenbach, D.; Zachwieja, U. Structure determination of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₃N. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 227, n. 1, p. 10-17, 1995.
57. Niewa, R.; Rau, D.; Wosylus, A.; Meier, K.; Wessel, M.; Hanfland, M.; Dronskowski, R.; Schwarz, U. High-pressure high-temperature phase transition of γ' -Fe₄N. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 1, p. 76-80, 2009.
58. Chen, G. M.; Jaggi, N. K.; Butt, J. B.; Yeh, E.; Schwartz, L. H. Magnetic study on hexagonal nitrides of 3d transition metals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 26, p. 5326-5332, 1983.

59. Bainbridge, J.; Channing, D. A.; Whitlow, W. H.; Pendlebury, R. E. A Mössbauer and X-ray investigation of ξ -Fe₂N. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 34, n. 9, p. 1579-1586, 1973.
60. Eickel, K. H.; Pitsch, W. Magnetic Properties of the Hexagonal Iron Nitride ϵ -Fe_{3.2}N. **physica status solidi (b)**, v. 39, n. 1, p. 121-129, 1970.
61. Firrao, D.; Rosso, M.; Principi, G.; Frattini, R. The influence of carbon on nitrogen substitution in iron ϵ -phases. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 6, p. 1773-1788, 1982.
62. Jirásková, Y.; Havlíček, S.; Schneeweiss, O.; Peřina, V.; Blawert, C. Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, n. 3, p. 477-488, 2001.
63. Hasegawa, M.; Yagi, T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, n. 1-2, p. 131-142, 2005.
64. Bacci, T.; Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Pradelli, G. Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 2-3, p. 251-256, 2001.
65. Marchev, K.; Cooper, C. V.; Blucher, J. T.; Giessen, B. C. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, n. 3, p. 225-228, 1998.
66. Zhu, X. M.; Lei, M. K. Surface engineering of biomedical metallic materials by plasma-based low-energy ion implantation. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 5, p. 522-525, 2005.
67. Blawert, C.; Mordike, B. L.; Jirásková, Y.; Schneeweiss, O. Phase and microstructural study of surface layers produced by plasma immersion ion implantation of stainless steel X6CrNiTi1810. **Surface Engineering**, v. 15, n. 6, p. 469-475, 1999.
68. Mingolo, N.; Tschiptschin, A. P.; Pinedo, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4215-4218, 2006.
69. Basso, R. L. O. **Espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma**. 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
70. Edenhofer, B. **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding**. In: Heat Treatment of Metals, v.1, parte 1, p. 23-28, 1974.

71. Ahmed, N. A. G. **Ion plating technology: Developments and Applications**. New York: Wiley, 1987. 184 p.
72. Kaufman, H. R.; Cuomo, J. J.; Harper, J. M. E. Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. Part I. Ion source technology. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 725-736, 1982.
73. Howatson, A.M. **Descargas eléctricas en gases**. Madrid: Ed Urmo, 1970. 198 p.
74. Villares Metals. **Aços Inoxidáveis**. Disponível em: http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat_Acos_Inox.pdf. Acesso em: jan. 2013.
75. Davim, J. P.; Baptista, A. M. **Microgeometria das superfícies técnicas**. Cap. 1. 43 p.
76. Franco Jr., A. R.; Pintaúde, G.; Sinatora, A.; Pinedo, C. E.; Tschiptschin, A. P. The use of a vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and vickers hardness. **Materials Research**, v. 7, n., p. 483-491, 2004.
77. Tata-Steel. **Medium Tensile Steel - AISI 1045**. Disponível em: http://www.tatasteelnz.com/downloads/MeuimTens_AISI1045.pdf. Acesso em: jan. 2013.
78. Davim, J. P. (Ed.) **Tribology for Engineers: A Practical Guide**. Cambridge: Woodhead Pub, 2011. 320 p.
79. LNLS. **XRD Beamlines**. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/xrd/files/2011/11/Beamlines3.png>. Acesso em: Jan. 2013.
80. Portal da Pesquisa: **Banco de dados: CRYSTMET**. Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br>. Acesso em: jan. 2013.
81. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. **Powder Diffraction**, v. 20, n. 04, p. 316-326, 2005.
82. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 3, p. 447-452, 1988.
83. Larson, A. C.; von Dreele, R. B. **GSAS (General Structure Analysis System) : [manual] / Allen C. Larson & Robert B. Von Dreele (LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM): c1985-1994., 1985. iii, 179 p. ; p. (GSAS introduction)**
84. Toby, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
85. Warren, B.E. **X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1969. 381 p.
86. Machado, R. **Software S2003**. Comunicação Privada. 2007.

87. Velterop, L.; Delhez, R.; de Keijser, T. H.; Mittemeijer, E. J.; Reefman, D. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 2, p. 296-306, 2000.
88. Mottu, N.; Vayer, M.; Erre, R. Xe and Mo ion implantation on austenitic stainless steel: structural modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 2–3, p. 165-173, 2004.
89. Abrasonis, G.; Riviere, J. P.; Templier, C.; Declémy, A.; Pranevicius, L.; Milhet, X. Ion beam nitriding of single and polycrystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, p. 083531-10, 2005.
90. Mitchell, D. R. G.; Attard, D. J.; Collins, G. A.; Short, K. T. Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, n. 2, p. 107-118, 2003.
91. Stroz, D.; Psoda, M. TEM studies of plasma nitrided austenitic stainless steel. **J Microsc**, v. 237, n. 3, p. 227-31, 2010.
92. Xu, X.; Wang, L.; Yu, Z.; Qiang, J.; Hei, Z. Study of microstructure of low-temperature plasma-nitrided AISI 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 4, p. 1193-1199, 2000.
93. Blawert, C.; Kalvelage, H.; Mordike, B. L.; Collins, G. A.; Short, K. T.; Jirásková, Y.; Schneeweiss, O. Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, n. 1–3, p. 181-187, 2001.
94. Riviere, J. P.; Meheust, P.; Villain, J. P.; Templier, C.; Cahoreau, M.; Abrasonis, G.; Pranevicius, L. High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 158–159, n. 0, p. 99-104, 2002.
95. Xu, X.; Yu, Z.; Wang, L.; Qiang, J.; Hei, Z. Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 162, n. 2–3, p. 242-247, 2003.
96. Yonghua RONG, G. H., Zhenghong GUO, Shipu CHEN, T.Y.Hsu XU Zuyao. X-ray Peak-Shift Determination of Deformation Fault Probability in Fe-Mn-Si Alloys. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 18, n. 05, p. 459-461, 2002.
97. Christiansen, T.; Somers, M. A. J. On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 35-37, 2004.

98. Picard, S.; Memet, J. B.; Sabot, R.; Grosseau-Poussard, J. L.; Rivière, J. P.; Meilland, R. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 303, n. 1–2, p. 163-172, 2001.
99. Alves Jr, C.; da Silva, E. F.; Martinelli, A. E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 1, p. 1-5, 2001.
100. Alves Jr, C.; de Araújo, F. O.; Ribeiro, K. J. B.; da Costa, J. A. P.; Sousa, R. R. M.; de Sousa, R. S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2450-2454, 2006.
101. de Souza, S. D.; Kapp, M.; Olzon-Dionysio, M.; Campos, M. Influence of gas nitriding pressure on the surface properties of ASTM F138 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 2976-2980, 2010.
102. Scully, J. C. **The fundamentals of corrosion**. 2 ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. 234 p.
103. Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Fossati, A.; Bacci, T. Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 162, n. 1, p. 61-66, 2003.
104. Zagonel, L. F.; Figueroa, C. A.; Droppa Jr, R.; Alvarez, F. Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1–2, p. 452-457, 2006.
105. Aouadi, S. M.; Schultze, D. M.; Rohde, S. L.; Wong, K. C.; Mitchell, K. A. R. Growth and characterization of Cr₂N/CrN multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 3, p. 269-277, 2001.
106. Hirota, K.; Takano, Y.; Yoshinaka, M.; Yamaguchi, O. Hot Isostatic Pressing of Chromium Nitrides (Cr₂N and CrN) Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 9, p. 2120-2122, 2001.
107. Atapour, M.; Ashrafizadeh, F. Tribology and cyclic oxidation behavior of plasma nitrided valve steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 20, p. 4922-4929, 2008.
108. Alsaran, A. Determination of tribological properties of ion-nitrided AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 49, n. 2, p. 171-176, 2002.
109. Turek, I.; Hafner, J. Magnetism of amorphous iron: From ferromagnetism to antiferromagnetism and spin-glass behavior. **Physical Review B**, v. 46, n. 1, p. 247-256, 1992.

110. Williamson, D. L.; Davis, J. A.; Wilbur, P. J.; Vajo, J. J.; Wei, R.; Matossian, J. N. Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe-Cr-Ni stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 127-128, n. 0, p. 930-934, 1997.
111. Cordier-Robert, C.; Bourdeau, L.; Magnin, T.; Foct, J. Nitrogen implantation of stainless steel studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 5, p. 352-354, 1994.
112. dos Santos, C. A.; de Barros, J. B. A. S.; de Souza, J. P.; Baumvol, I. J. R. Iron nitride and carbonitride phases in a nitrogen implanted carbon steel. **Applied Physics Letters**, v. 41, n. 3, p. 237-239, 1982.
113. Wei, R.; Vajo, J. J.; Matossian, J. N.; Wilbur, P. J.; Davis, J. A.; Williamson, D. L.; Collins, G. A. A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, n. 1-3, p. 235-242, 1996.
114. Xu, X. L.; Wang, L.; Yu, Z. W.; Hei, Z. K. Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 132, n. 2-3, p. 270-274, 2000.
115. Jack, D. H.; Jack, K. H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1-27, 1973.
116. de Souza, S. D.; Olzon-Dionysio, M.; Miola, E. J.; Paiva-Santos, C. O. Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 184, n. 2-3, p. 176-181, 2004.
117. Mekata, M.; Yoshimura, H.; Takaki, H. Magnetic Study on Hexagonal Nitrides of 3d Transition Metals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33, n. 1, p. 62.
118. Forati Rad, H.; Amadeh, A.; Moradi, H. Wear assessment of plasma nitrided AISI H11 steel. **Materials & Design**, v. 32, n. 5, p. 2635-2643, 2011.
119. Callister Jr, W. D. **Ciência e engenharia de Materiais: uma introdução**. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 705 p.
120. Sun, Y.; Li, X. Y.; Bell, T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 19, p. 4793-4802, 1999.
121. Campos, M.; Souza, S. D.; Souza, S.; Olzon-Dionysio, M. Improving the empirical model for plasma nitrided AISI 316L corrosion resistance based on Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1-3, p. 105-112, 2011.
122. Olzon-Dionysio, M.; Campos, M.; Higa, O. Z.; da Cunha, T. F.; de Souza, S. D. Investigating the correlation between some of the properties of plasma nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Research**, v. SUBMETIDO, n., p., 2013.

APÊNDICES

Apêndice A. Cálculo da penetração dos feixes de raios X

Para o cálculo da profundidade máxima que alcança o feixe de raios X dentro de um material, vamos supor a figura 1.1, onde a linha azul representa o feixe incidente, formando um ângulo θ' com a superfície do material, com intensidade inicial (I_0).

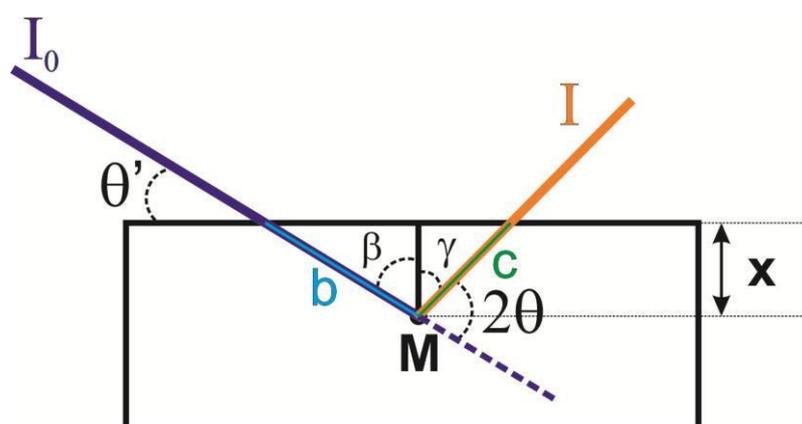


Figura 1.1 - Esquemática da interação do feixe incidente com a amostra, para o cálculo de sua penetração.

Antes de iniciar a dedução da fórmula para a penetração, vale aqui ressaltar a leitura da figura 1.1, indicando cada um dos itens ali mostrados:

1. O material analisado, representado pelo retângulo preto. Vale aqui ressaltar que o comprimento de onda do feixe influi diretamente no material, mas precisamente, no seu coeficiente de absorção linear: $\mu = \mu(\lambda)$. Esse está relacionado à probabilidade dos fótons serem absorvidos pelo material.
2. O feixe incidente, representado pela linha azul, o qual possui comprimento de onda λ , intensidade I_0 , ângulo com a superfície do material θ' e distância percorrida dentro do material b (linha azul clara).
3. O feixe difratado, representado pela linha laranja, o qual possui intensidade I , ângulo em relação ao feixe incidente 2θ e distância percorrida dentro do material c (linha verde).
4. Profundidade real penetrada no material: X .

Após a leitura de cada um dos itens, iniciaremos a dedução da equação para o cálculo, utilizando, para tal, a Lei de Lambert, enunciada por:

"A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente"

Essa lei pode ser expressa por [1]:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d) \quad (1.1)$$

Onde I , I_0 e μ estão descritos acima, e d é a distância percorrida dentro do material.

Primeiramente, precisamos encontrar o local onde o feixe de raios X não consegue mais sair do material de forma a aumentar a intensidade dos picos difratados, ou seja, mesmo que consiga ser detectado, este contribuirá somente como "background". Este ponto está indicado por M na figura 1.1, onde a equação (1.1), utilizando os dados dessa figura, onde $\text{sen}\theta' = x/b$, é dado por:

$$I_M = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot b) = I_0 \cdot \exp\left(-\mu \cdot \frac{x}{\text{sen}\theta'}\right) \quad (1.2)$$

Para o caso de medidas realizadas no síncrotron, o valor aceitável para a intensidade no ponto M, para que não seja mais detectável, é de 1% do feixe inicial ($I_M = 0,01 I_0$). Na maioria dos cálculos de penetração, somente é utilizada esta equação 1.2, porém, é necessário levar em consideração que o feixe difratado no ponto M, também tem a probabilidade de ser absorvido pelo material, portanto, é necessária uma correção da equação (1.2). Para tal utiliza-se a mesma equação (1.1), mas agora $I_0 = I_M$, sendo dada por:

$$I = I_M \cdot \exp(-\mu \cdot c) \quad (1.3)$$

Através da figura 1.1, temos que a distância c é dada por:

$$\cos \gamma = \frac{x}{c} \quad (1.4)$$

Analisando os ângulos das regiões da figura 1.1, temos as seguintes igualdades:

$$\beta + \gamma + 2\theta = 180^\circ \quad \theta' + \beta = 90^\circ \quad (1.5)$$

É interessante deixar esta equação (1.3) em função de θ' e 2θ (ângulo de incidência e difratado), portanto trabalhando as equações (1.5), temos que:

$$\gamma = 90 + \theta' + 2\theta \quad (1.6)$$

Substituindo a equação 6, na equação (4) e utilizando as propriedades trigonométrica, temos:

$$\cos \gamma = \text{sen}(2\theta - \theta') = \frac{x}{c} \quad (1.7)$$

Substituindo a equação (1.7) e (1.2) na (1.3) temos:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\mu \cdot \frac{x}{\text{sen}\theta'}\right) \cdot \exp\left(-\mu \cdot \frac{x}{\text{sen}(2\theta - \theta')}\right) \quad (1.8)$$

Rearranjando a equação 1.8, temos:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\mu \cdot x \left(\frac{1}{\text{sen}\theta'} + \left(\frac{1}{\text{sen}(2\theta - \theta')}\right)\right)\right] \quad (1.9)$$

Aplicando o logaritmo neperiano na equação (1.9) e lembrando que $\ln(I/I_0) = \ln(0,01) = -4,605$, e rearranjando a equação temos:

$$x = \frac{4,605}{\mu} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\text{sen}\theta'} + \left(\frac{1}{\text{sen}(2\theta - \theta')}\right)\right)} \quad (1.10)$$

Finalmente, através da equação (1.10), pode-se calcular a penetração dos feixes de raios X para qualquer material e comprimento de onda do feixe, para um ângulo de incidência θ' e ângulo de difração, dado pela lei de Bragg, 2θ .

A equação acima pode ser tanto utilizada para geometria de ângulo rasante (onde fixamos o valor de θ' e variamos o valor de 2θ), como para a geometria $\theta/2\theta$ (onde $\theta' = \theta$). Para este, a equação (1.10) se reduziria a:

$$x = \frac{4,605}{\mu} \cdot \frac{\text{sen}\theta}{2} \quad (1.11)$$

Para o trabalho aqui apresentado, temos que os valores de μ são aproximadamente 1019 cm^{-1} e 2420 cm^{-1} , para os feixes com energia 6,5 keV ($\lambda = 1,907 \text{ \AA}$) e 7,5 keV ($\lambda = 1,653 \text{ \AA}$), respectivamente. Como no primeiro caso foi utilizada a geometria $\theta/2\theta$ e no segundo rasante ($\theta' = 2^\circ$), as figuras 1.2 e 1.3, representam estes cálculos utilizando as equação (1.11) e (1.10) respectivamente, para os ângulos de detecção utilizados.

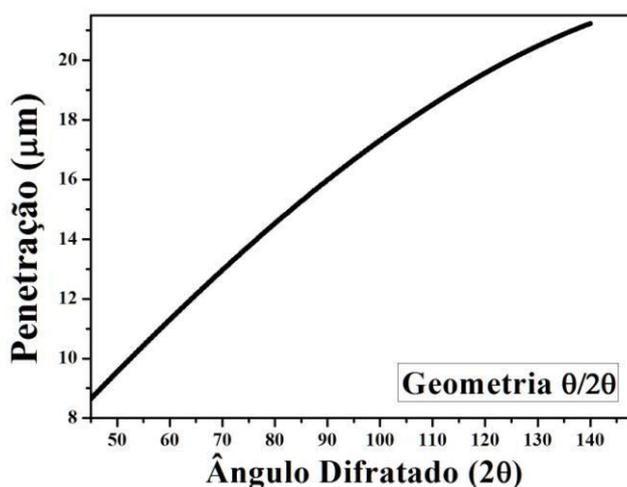


Figura 1.2 - Relação da Profundidade do feixe de raios X ($\lambda = 1,907 \text{ \AA}$) nas amostras de aço inoxidável 316L, em função do ângulo difratado (2θ), para a geometria $\theta/2\theta$.

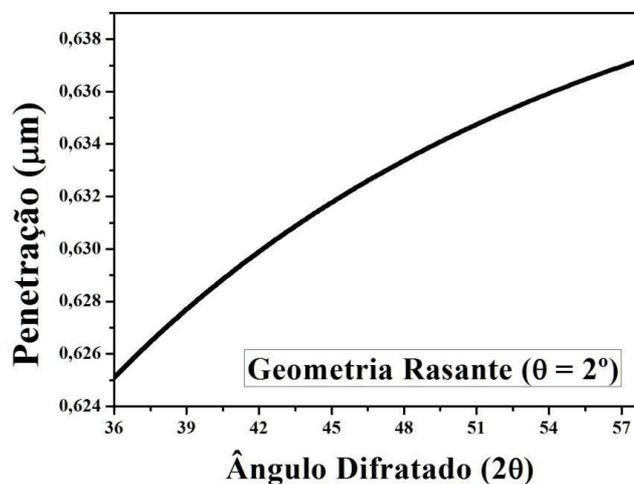


Figura 1.3 - Relação da Profundidade do feixe de raios X ($\lambda = 1,653 \text{ \AA}$) nas amostras de aço inoxidável 316L, em função do ângulo difratado (2θ), para a geometria rasante ($\theta = 2^\circ$).

Referência:

1. Cullity, B. D.; Stock, S. R. Elements of x-ray diffraction. 3 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.

Apêndice B. Imagens de MEV das camadas nitretadas.

Neste apêndice serão apresentados as imagens de MEV de todas as amostras nitretadas, sendo a figura 2.1 (2.2) referente à amostra P3 (P4), e assim por diante, onde (a), (b) e (c) representam as regiões da borda, intermediária e central.

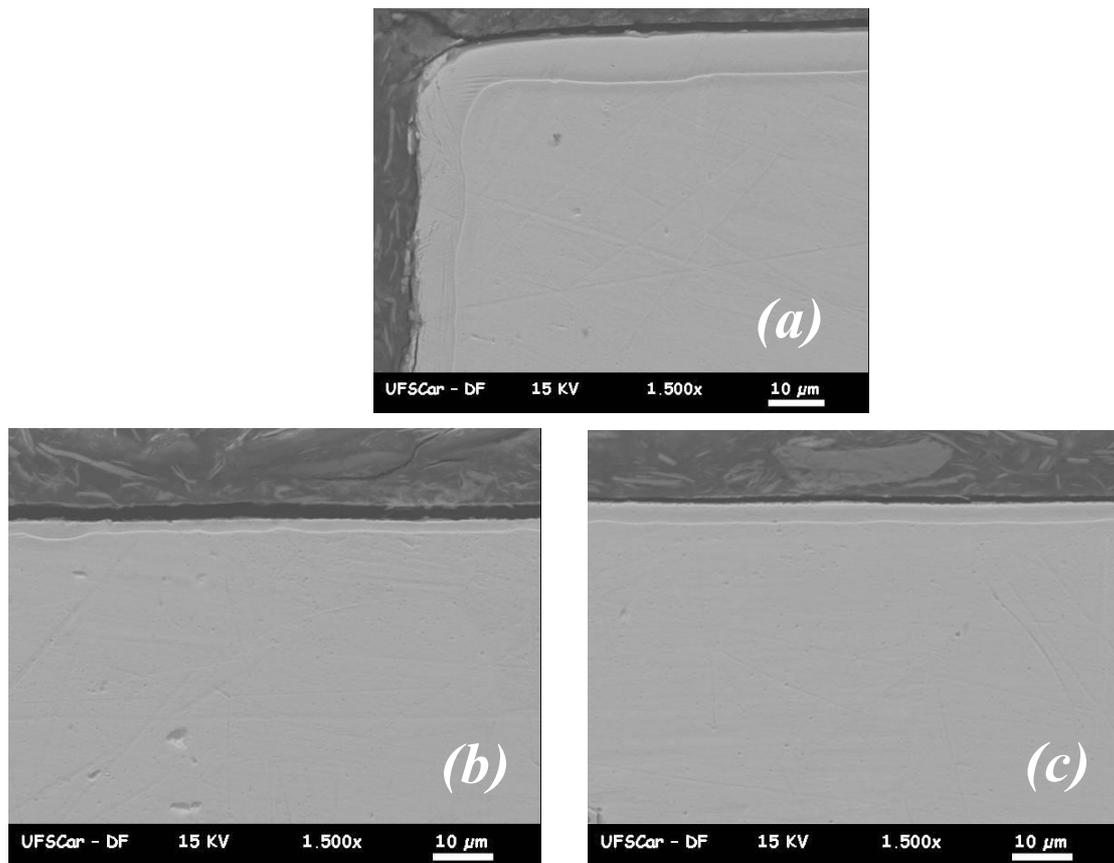


Figura 2.1: Imagens de MEV para as regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c) da amostra P3.

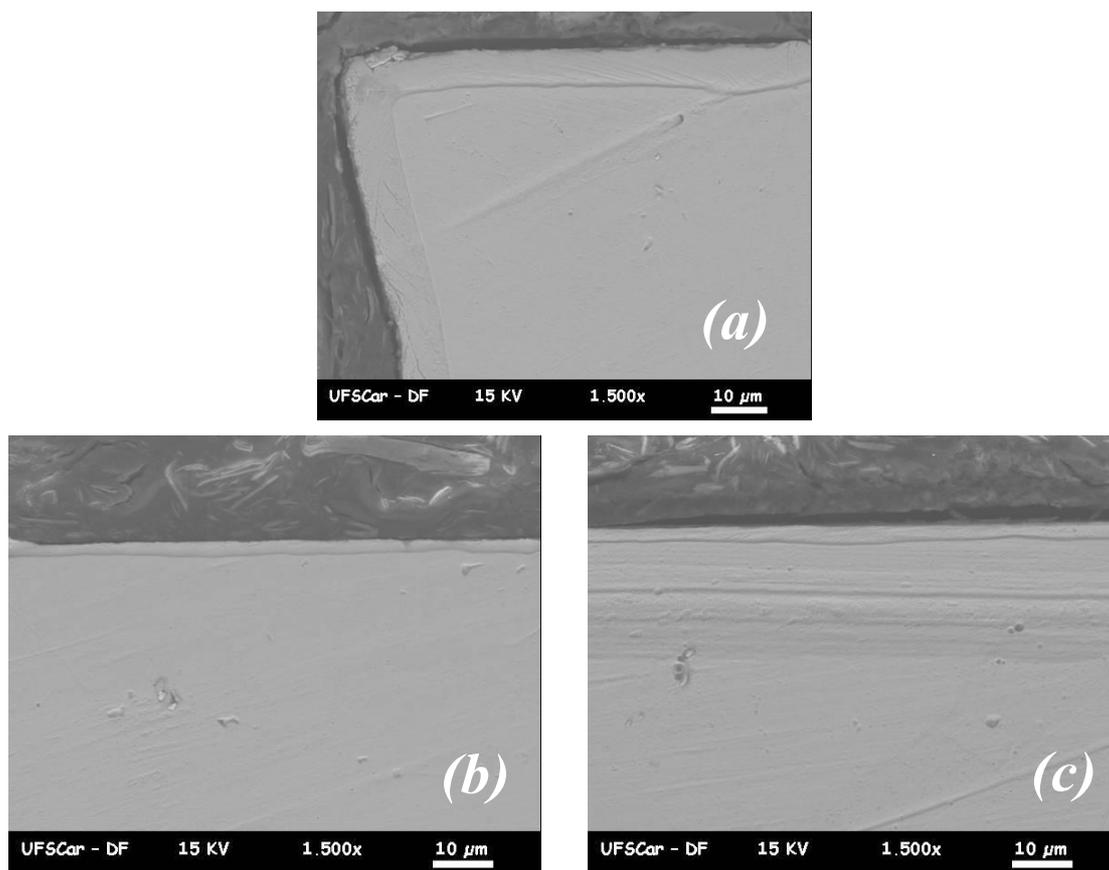


Figura 2.2: Imagens de MEV para amostra P4 nas regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c).

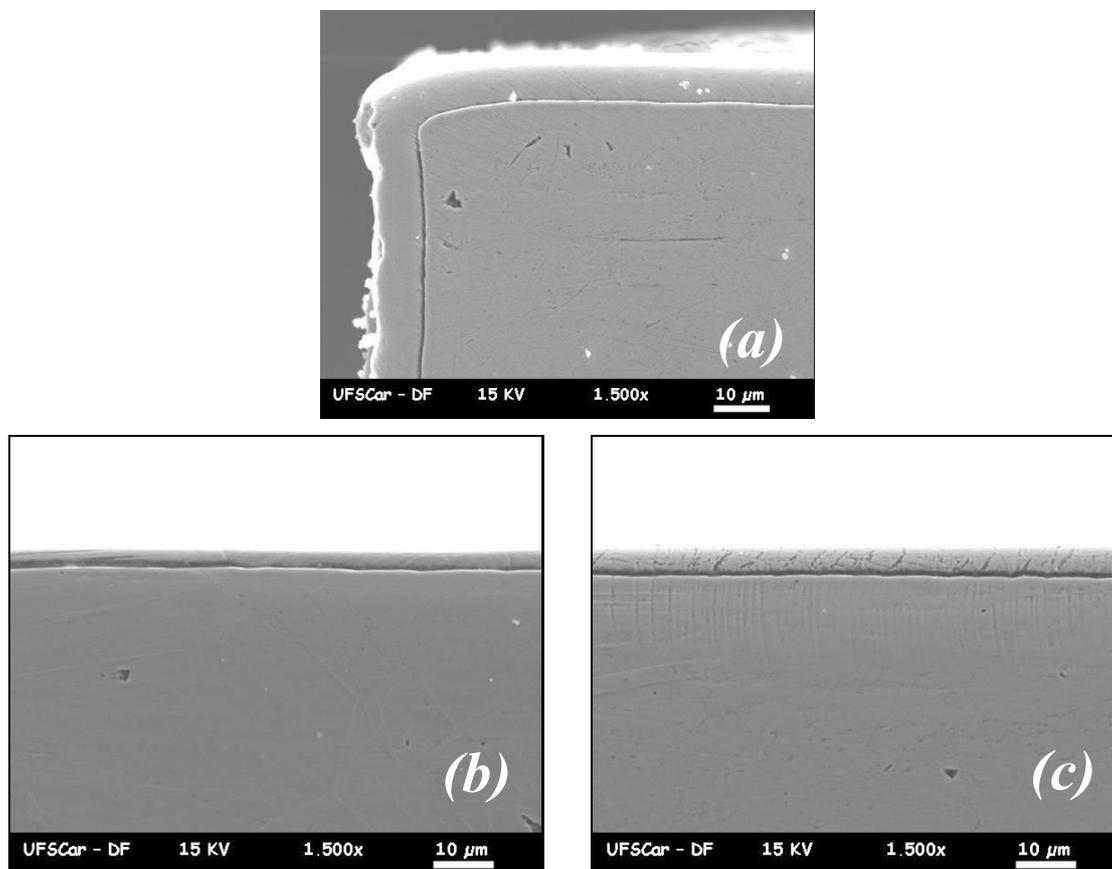


Figura 2.3: Imagens de MEV para amostra P5 nas regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c).

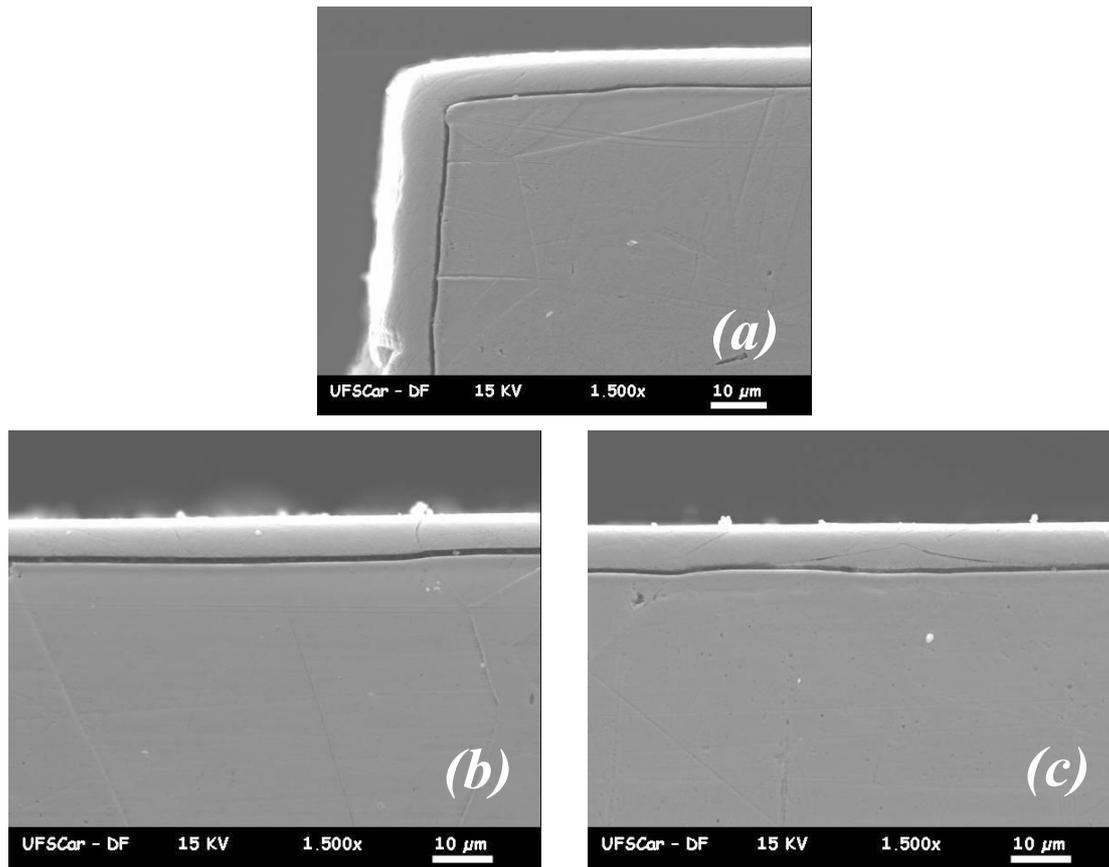


Figura 2.4: Imagens de MEV para amostra P6 nas regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c).

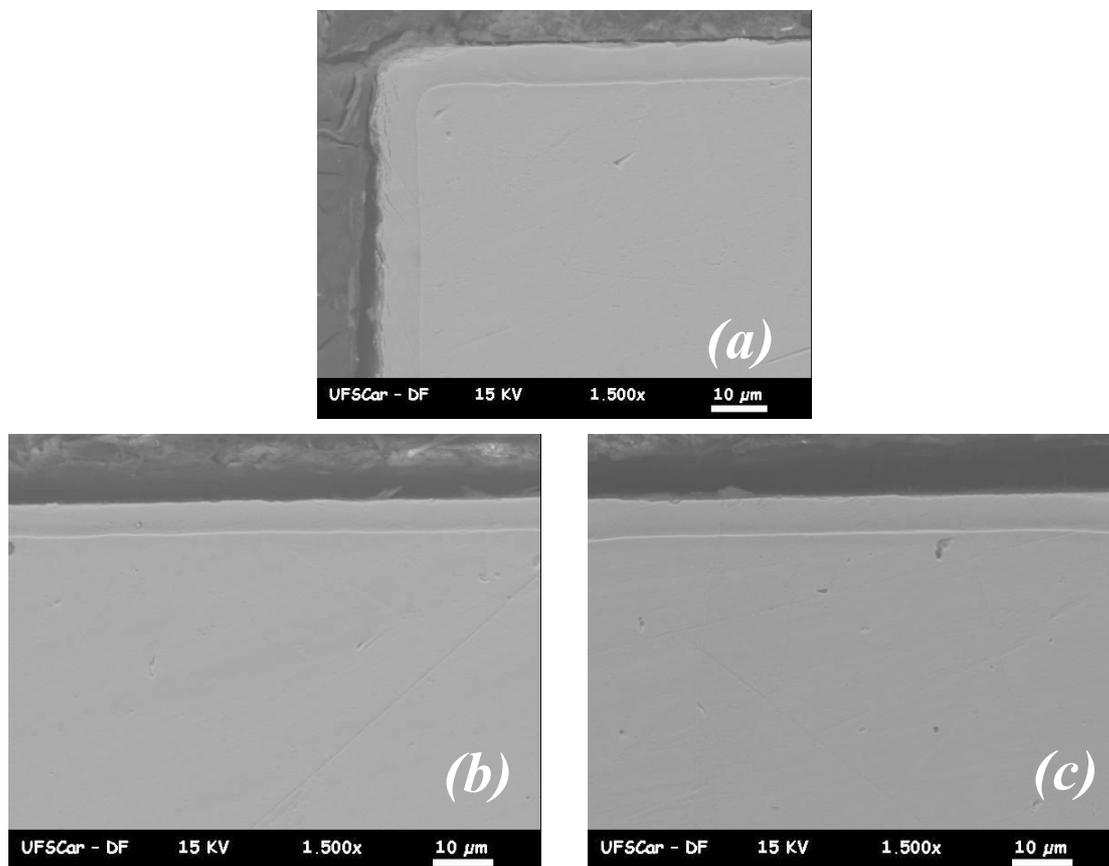


Figura 2.5: Imagens de MEV para amostra P7 nas regiões da borda (a), intermediária (b) e central (c).

Apêndice C. Cálculo do fator de empacotamento atômico

O fator de empacotamento atômico (FEA) é a razão do volume ocupado pelo átomos em uma célula unitária pelo volume total da célula unitária [1]. Para o caso de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), em cada vértice temos 1/8 do átomo ocupando a célula unitária e em cada face, 1/2 átomo. Como na estrutura CFC há 8 vértices e 6 faces, ela contem 4 átomos. Para o cálculo do volume, consideramos o modelo atômico de esferas rígidas, sendo assim, o volume de cada átomo é de:

$$V_{\text{átomo}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (3.1)$$

Sendo que o volume de uma estrutura CFC é a^3 , o FEA, onde n é o número de átomos, é dado por:

$$FEA = \frac{n \cdot V_{\text{átomo}}}{V_{\text{célula unitária}}} = \frac{16 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot a^3} \quad (3.2)$$

Para o cálculo aproximado do FEA para o aço inoxidável AISI 316L, foi utilizada a média ponderada dos raios atômicos de cada elemento, sendo que o valor encontrado foi de 1,257 Å [2]. Por outro lado, o cálculo aproximado do FEA considerando-se a presença do nitrogênio na estrutura da fase γ_N , foi realizado da seguinte forma:

1. Através dos valores do parâmetro de rede (**a**), foi calculada a concentração de nitrogênio (C_N) atômico na estrutura, pela equação:

$$C_N = \frac{(a_{\gamma_N} - 3,597)}{0,00861} \quad (3.3)$$

2. Como C_N é dado em porcentagem atômica, e como sempre haverá 8 átomos do aço inoxidável AISI 316L, já que na nitretação o nitrogênio não é substitucional e sim se localiza nos interstícios. Para o cálculo do número de átomos de nitrogênio (A_N) na célula unitária, podemos fazer uma simples regra de três, dada por:

$$a_N = \frac{C_N}{100 - C_N} \cdot 8 \quad (3.4)$$

3. Calcula-se o volume do átomo de nitrogênio, eq. (3.1) : $r_{N2} = 0,75$ Å [2].

4. Através da equação (3.2), calcula-se o valor do FEA pela equação:

$$FEA = \frac{n \cdot V_{\text{átomo}}}{V_{\text{célula unitária}}} = \frac{4 \cdot \pi}{3 \cdot a^3} \cdot (8 \cdot r_{\text{AISI316L}}^3 + n_{\text{N}_2} \cdot r_{\text{N}_2}^3) \quad (3.5)$$

A figura 3.1 apresenta os gráficos das equações (3.2 - linha azul) e (3.5 - linha vermelha).

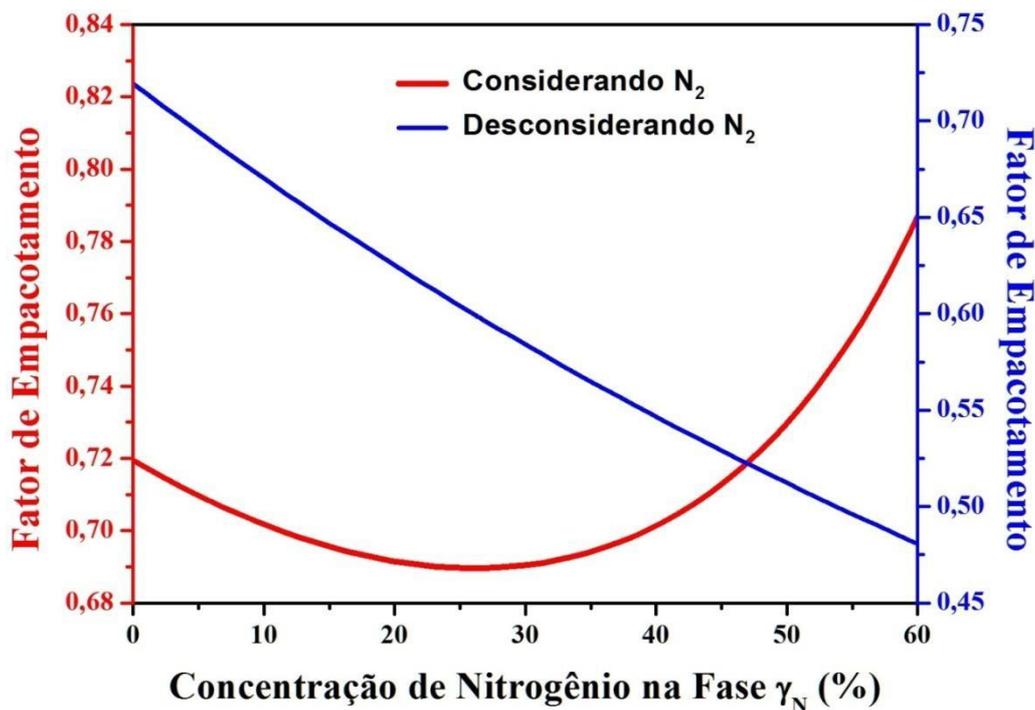


Figura 3.1: Fator de Empacotamento (FEA) da fase γ_N , em função de sua concentração de nitrogênio.

Referência:

1. Callister Jr, W. D. Ciência e engenharia de Materiais: uma introdução. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 705 p.
2. Web Elements: the periodic table on the web. Disponível em: <www.webelements.com>, Acesso em 12 de março de 2013.