

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Física

Influência da frequência da corrente alternada
da nitretação a plasma nas propriedades
superficiais do aço inoxidável ASTM F138

Edilaine Honorio da Silva

São Carlos
Junho 2013

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Física

Influência da frequência da corrente alternada
da nitretação a plasma nas propriedades
superficiais do aço inoxidável ASTM F138

Edilaine Honorio da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Física como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Física

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza

São Carlos
Junho 2013

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

S586if

Silva, Edilaine Honorio da.

Influência da frequência da corrente alternada da nitretação a plasma nas propriedades superficiais do aço inoxidável ASTM F138 / Edilaine Honorio da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

84 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Superfícies (Física). 2. Nitretação a plasma. 3. Espectroscopia de Mossbauer. 4. Raios-X - difração. 5. Aço inoxidável. 6. Filmes finos – superfícies. I. Título.

CDD: 530.417 (20^a)

EDILAINÉ HONÓRIO DA SILVA

Dissertação de mestrado 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 mestre em física.

Aprovado em: 10 de junho de 2013

BANCA EXAMINADORA

Maristela Olzon - Dionysio

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

Manfredo

Prof. Dr. Manfredo Tabacniks
Universidade de São Paulo - IFUSP

Cláudio Antônio Cardoso

Prof. Dr. Cláudio Antônio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF

Dedico este trabalho aos meus pais, Nelson e Edna, que nunca mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui. Amor e gratidão são pouco para expressar o que sinto por vocês.

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida e pelas oportunidades que tenho tido

A meus pais, Nelson e Edna, por sempre terem feito tudo o que estava (e o que não estava também!) ao alcance para que eu pudesse chegar até aqui. Espero poder ser sempre motivo de orgulho para vocês.

Ao meu irmão, Ednelson, pelo companheirismo, amor e eventuais carretos! Você também foi fundamental para essa conquista.

À minha cunhada Maristela, pelo amor e amizade. E às minhas sobrinhas, Ana Beatriz e Ana Letícia, que ainda nem tem ideia do tamanho da alegria e do amor que proporcionam.

Ao Marcelo, meu namorado, pela paciência infinita, companheirismo, paciência, amizade, paciência, amor e paciência!

Aos amigos do laboratório, pelas discussões sérias, ou nem tanto, mas que sempre contribuíram muito para este trabalho: Rafael, Mário, Thiago, Jefferson, Pablo, Guilherme, Willian e Amina. Agradeço em especial ao Marcelo, pela grande ajuda e pelas dicas valiosas no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos Samanta, Felipe, Diego, Felipe, Antonio, Igor, Larissa, Fran e Gabi. Vocês fizeram com que essa jornada fosse mais feliz.

Aos técnicos Natália e Roberto do DF- UFSCar, ao Alex e Lázaro do LIEC - UFSCar pelo ataque metalográfico e imagens de MO, ao Prof. Fabiano Colauto por ceder a cut-off, ao Vinícius e Lucas do LNNano pelas imagens de MFM, ao Prof. Ardisson pela EM e ao Rover do DEMa, pelo ensaio de dureza.

E finalmente, àqueles que fizeram com que esse trabalho pudesse ser desenvolvido: Profa. Maristela e Prof. Sylvio. Muito obrigada pela oportunidade e pelo conhecimento que pude adquirir com vocês. Tenho-os como grandes amigos e sempre lembrarei com muito carinho desses anos no laboratório.

Agradeço também ao PPG-Fis, ao CNPq e à Capes

Resumo

A nitretação a plasma é uma técnica utilizada no tratamento de superfície de aços inoxidáveis, a fim de melhorar algumas de suas propriedades como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, entre outras. A melhoria nessas propriedades se deve à formação de uma camada nitretada formada por fases Fe-N: γ' (Fe₄N), ϵ (Fe₂₋₃N) e a austenita expandida γ_N . Por sua vez, as fases formadas e a sua quantidade estão relacionadas com os parâmetros da nitretação: tempo, temperatura, mistura gasosa (N₂/H₂) e pressão. Além disso, o nitretador a plasma usado permite também a escolha do tipo de corrente que alimenta o plasma: alternada (AC) ou contínua (DC), sendo que em AC a frequência da corrente também influenciará na formação das fases Fe-N. Com o intuito de estudar a influência deste parâmetro, amostras de aço inoxidável ASTM F138 com $19,00 \pm 0,01$ mm de diâmetro e $2,00 \pm 0,01$ mm de altura foram nitretadas a plasma, durante 4 horas, a 400 °C, com atmosfera de 80%H₂ e 20%N₂, a 6 Torr, em AC a 6, 12, 30, 60 e 100 kHz. Depois de nitretadas, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Magnética, Difração de Raios-X, Microdureza Vickers e Espectroscopia Mössbauer. Em todas as amostras nitretadas houve formação da fase γ_N e a dureza foi maior do que a amostra sem nitretar. A espessura da camada nitretada não apresentou variação significativa com a variação da frequência, exceto pela amostra nitretada a 12kHz, cuja camada, de cerca de 8 μ m, foi 40% mais espessa do a média entre as outras amostras. A microscopia de força magnética mostrou que a camada nitretada é magnética na região mais superficial e paramagnética na região mais próxima à matriz. A Espectroscopia Mössbauer mostrou que houve formação das fases γ_N , ϵ e γ' . Além disso, ela mostrou também que, apesar de a camada mais superficial das amostras ser essencialmente magnética, há também uma pequena fração de nitretos paramagnéticos. Finalmente, dentre as frequências estudadas neste trabalho, as amostras nitretadas a 12kHz apresentaram os melhores resultados.

Abstract

Plasma nitriding is a technique which is used in surface treatments of stainless steel, in order to improve some properties like hardness, wear and corrosion resistance. The nitrided layer consists of some iron nitrides: the cubic γ' phase (Fe_4N), the hexagonal ϵ phase (Fe_{2-3}N) and a nitrogen supersaturated solid phase γ_{N} . Moreover, the phases which are formed and their amount are related to the nitriding parameters: time, temperature, gas mixture (N_2/H_2) and pressure. On the other hand, the equipment used in this study can be operated using AC or DC current. If the AC current is used, its frequency can vary and possibly influence the Fe-N phase formation as well. In order to study this influence, some ASTM F138 stainless steel disks, showing $19,00 \pm 0,01$ mm diameter and $2,00 \pm 0,01$ mm thickness, were plasma nitrided for 4h, at 400°C , in a $80\%\text{H}_2 - \text{N}_2$ gas mixture, at a pressure of 6 Torr, using AC current, at 6, 12, 30, 60 e 100 kHz. The samples were characterized using Scanning Electron Microscopy, Magnetic Force Microscopy, X Ray Diffraction, Hardness Vickers and Mössbauer Spectroscopy. X Ray Diffractions results detected peaks of γ_{N} phase for all samples, which showed higher hardness when compared with matrix. Nitrided layer thickness seems not to be influenced by frequency, except for 12kHz, which produced a layer whose thickness (approximately $8 \mu\text{m}$) was about 40% thicker than the average for the other samples. Magnetic Force Microscopy showed that nitrided layer is magnetic near the surface and is paramagnetic in the innermost layer–near the matrix. Mössbauer Spectroscopy demonstrated the presence of the γ_{N} , ϵ and γ' phases. Moreover, it showed that, although the most superficial region seems to be essentially magnetic, there is also a small contribution of paramagnetic phases. Finally, the samples which were nitrided using 12 kHz showed the best results.

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivos	13
3. Revisão Bibliográfica	13
4. Materiais e Métodos	17
4.1 Tipos de Aço	17
4.2 Nitretação a plasma	18
4.2.1 Formação de nitretos	20
4.2.2 Nitretos de Ferro	21
4.2.2.1 Fase γ' -Fe ₄ N	22
4.2.2.2 Fase ϵ -Fe ₂₋₃ N	22
4.2.2.3 Fase γ_N – austenita supersaturada	23
4.3 Nitretador	24
5. Técnicas Usadas na análise das Amostras	25
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
5.2 Ensaio de Dureza Vickers	27
5.3 Difração de Raios X (DRX)	29
5.3.1 Penetração dos raios X	31
5.3.2 Identificação das fases presentes no aço inoxidável nitretado através de DRX.....	32
5.3.3 Determinação da concentração de nitrogênio C_N e do parâmetro de rede da fase γ_N	32
5.4 Microscopia de Força Magnética (MFM)	33
5.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)	34
5.5.1 Efeito Mössbauer	34
5.5.2 Isótopo Mössbauer	36
5.5.3 Geometrias de Medida	37
5.5.4 Interações Hiperfinas	39
5.5.4.1 Interação Monopolar Elétrica (singleto)	39
5.5.4.2 Interação Quadrupolar Elétrica (dubleto)	40
5.5.4.3 Interação Dipolar Magnética (sexteto)	40
6. Resultados e Discussão	42
6.1 Análise visual das amostras	42
6.2 Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)	43

6.2.1 Espessura da camada nitretada	46
6.3 Microdureza Vickers	49
6.3.1 Carga de 10gf	49
6.3.2 Carga de 50gf	52
6.4 Difração de Raios-X (DRX)	55
6.4.1 DRX com Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)	55
6.4.2 DRX com luz síncrotron ($\lambda=1.17 \text{ \AA}$)	57
6.4.3 Parâmetro de rede (a_{γ_N}) e concentração de nitrogênio (C_N) da fase γ_N	58
6.5 Microscopia de Força Magnética (MFM)	62
6.6 Espectroscopia Mössbauer (EM)	63
7. Conclusões	77
8. Sugestão para trabalhos futuros	78
9. Referências	79

Índice de Figuras

Figura 1: Dimensões das amostras.....	18
Figura 2: Dependência entre corrente e tensão durante a nitretação a plasma.....	19
Figura 3: Esquema do processo de nitretação, segundo modelo de Kölbel.....	21
Figura 4: Camadas formadas durante a nitretação a plasma.....	21
Figura 5: Diagrama de fases Fe-N. A linha vermelha indica a temperatura usada neste trabalho.....	22
Figura 6: Estruturas cristalinas das fases: (a) γ' , (b) ϵ e (c) γ_N	23
Figura 7: Esquema do nitretador usado	25
Figura 8: Locais das imagens de MEV. Os pontos vermelhos indicam as regiões onde foram feitas as imagens	26
Figura 9: (a) Esquema do indentador (b) impressão deixada pela ponta de prova	27
Figura 10: Localização das indentações nas amostras	29
Figura 11: Difração de raios X – Lei de Bragg	29
Figura 12: Espectro característico do cobre. A linha vermelha pontilhada indica os comprimentos de onda absorvidos com o uso de um filtro de níquel	30
Figura 13: Ilustração esquemática do equipamento de MFM	34
Figura 14: Esquema de absorção ressonante	35
Figura 15: Linhas de emissão e absorção de átomos livres, deslocadas pela energia de recuo (a) nível atômico: há ressonância (b) nível nuclear: não há ressonância	36
Figura 16: Esquema do decaimento do ^{57}Co	37
Figura 17: Geometria de (a) transmissão e (b) retroespalhamento	37
Figura 18: Espectro obtido por (a) transmissão e (b) retroespalhamento	38
Figura 19: Esquema da desexcitação do ^{57}Fe	38
Figura 20: (a) Singleto com deslocamento isomérico e (b) deslocamento dos níveis de energia na fonte e na amostra	39
Figura 21: (a) Dupleto e (b) desdobramento quadrupolar	40
Figura 22: (a) Sexteto e (b) desdobramento magnético	40
Figura 23: Superfície das amostras nitretadas	42
Figura 24: Regiões das amostras nitretadas	42
Figura 25: Imagem de MEV da superfície da amostra não nitretada	43
Figura 26: Imagens de MO nas três regiões da superfície das amostras nitretadas: F6, F12, F30, F60 e F100	44

Figura 27: MEV da superfície das amostras nitretadas, nas 3 regiões: F6, F12, F30, F60 e F100	46
Figura 28: Camada nitretada das amostras F6, F12, F30, F60 e F100, cortadas transversalmente	48
Figura 29: Espessura da camada formada na borda e no centro das amostras	48
Figura 30: Dureza ao longo da superfície das amostras (a) F6, F12, F60 e F100 (b) F30, com carga de 10gf	50
Figura 31: Dureza média das amostras na região central. A linha horizontal indica a dureza média da matriz	51
Figura 32: Dureza média na região central em função da razão p/e. A linha pontilhada indica o limite máximo de p/e para que não haja influência do substrato na medida ...	51
Figura 33: Variação da dureza na superfície das amostras, com carga de 50gf	52
Figura 34: Dureza média das amostras na região central. A linha horizontal indica a dureza média da matriz	53
Figura 35: Dureza média na região central em função da razão p/e. A linha pontilhada indica o limite máximo de <i>p/e</i> para que não haja influência do substrato na medida ...	54
Figura 36: DRX realizada com $\lambda=1,54\text{\AA}$. A linha pontilhada indica a posição dos picos da matriz	56
Figura 38: Deslocamento dos picos (111) e (200) das amostras nitretadas em relação à matriz, indicada pelas linhas verticais	57
Figura 37: DRX realizada com $\lambda=1,17\text{\AA}$	58
Figura 39: (a) subcamadas da fase γ_N (b) “subpicos” referentes às subcamadas	61
Figura 40: Imagens de MFM das amostras. Para efeito de comparação, são apresentadas também as imagens de MEV da mesma região (imagens em tons de cinza).....	62
Figura 41: Espectros Mössbauer	64
Figura 42: Ajuste dos espectros: (a) pré-ajuste (b) probabilidade da distribuição dos campos hiperfinos magnéticos (Bhf)	65
Figura 43: Espectro Mössbauer da amostra F6 ajustado	68
Figura 44: Espectro Mössbauer da amostra F12 ajustado	69
Figura 45: Espectro Mössbauer da amostra F30 ajustado	70
Figura 46: Espectro Mössbauer da amostra F60 ajustado	71
Figura 47: Espectro Mössbauer da amostra F100 ajustado	72

Figura 48: Fração das fases formadas em cada amostra	73
Figura 49: Fração das fases magnéticas e paramagnéticas formadas em cada amostra	75
Figura 50: Espectros Mössbauer sem ajuste	76

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros usados nas nitretações	25
Tabela 2: Extensão das regiões 1 e 2	43
Tabela 3: Espessura da camada nitretada na borda e no centro das amostras	48
Tabela 4: Dureza média na região central das amostras e razão p/e	54
Tabela 5: Diferença entre os picos (111) e (200) da matriz ($2\theta\gamma$) e da fase γ_N ($2\theta\gamma_N$) ..	57
Tabela 6: Parâmetros de rede da matriz $a\gamma$	59
Tabela 7: Parâmetros de rede da fase γ_N , calculados para estrutura CFC	59
Tabela 8: Concentração de Nitrogênio na fase γ_N , com incerteza de $\pm 2\%$	60
Tabela 9: Extensão dos domínios ferromagnéticos. A espessura da camada nitretada é rerepresentada para efeito de comparação	62
Tabela 10: Parâmetros hiperfinos da fase $\gamma_N(m)$	66
Tabela 11: Parâmetros hiperfinos da fase γ' . Os sítios (1) e (2) se referem aos sítios mostrados na figura 6	67
Tabela 12: Parâmetros hiperfinos da fase ε^M . A notação Fe (0), Fe (1), Fe (2) e Fe (3), se referem ao número de átomos de nitrogênio vizinhos ao ferro.....	67
Tabela 13: Parâmetros hiperfinos da fase ε^P	67
Tabela 14: Parâmetros hiperfinos da fase $\gamma_N(p)$	67
Tabela 15: Parâmetros hiperfinos da F6. Incerteza de 3 a 4%	68
Tabela 16: Parâmetros hiperfinos da F12. Incerteza de 3 a 4%	69
Tabela 17: Parâmetros hiperfinos da F30. Incerteza de 3 a 4%	70
Tabela 18: Parâmetros hiperfinos da F60. Incerteza de 3 a 4%	71
Tabela 19: Parâmetros hiperfinos da F100. Incerteza de 3 a 4%	72
Tabela 20: Fração das fases formadas em cada amostra	73

1. Introdução

Os aços inoxidáveis podem ser usados em diversas situações, desde em equipamentos industriais até como biomaterial. Essa grande aplicabilidade provém de sua boa resistência à corrosão, que ocorre em função da presença do cromo em sua liga. Por outro lado, os aços inoxidáveis também apresentam baixa dureza.

A fim de melhorar as características tribológicas do aço, diversas técnicas de modificação de superfície são usadas¹⁻⁴. Entre elas está a nitretação a plasma que ao implantar nitrogênio, forma uma camada superficial composta basicamente de fases Fe-N, que aumentam a dureza do aço, podendo, inclusive aumentar sua resistência à corrosão.

A formação dessas fases está relacionada com os parâmetros usados durante a nitretação, como tempo, temperatura, pressão, entre outros. Estudos sistemáticos vêm sendo realizados no intuito de compreender a influência de cada um destes parâmetros na formação das tais fases⁵⁻⁷.

Dessa forma, o estudo da frequência da corrente alternada usada na nitretação a plasma na formação de nitretos visa ampliar o entendimento acerca desta técnica de tratamento de superfícies. Além disso, dentre os vários tipos de aço inoxidável, o ASTM F138, apesar de muito utilizado comercialmente, ainda é pouco estudado no contexto de nitretação a plasma.

2. Objetivos

Neste trabalho o aço inoxidável ASTM F138 foi nitretado a plasma com corrente alternada, com frequência de 6, 12, 30, 60 e 100 kHz, a fim de se estudar a influência da frequência na formação de fases Fe-N.

3. Revisão Bibliográfica

Patenteada em 1931 nos Estados Unidos e em 1932 na Suíça, a nitretação a plasma só passou a ser usada comercialmente na década de 60⁸, em função das dificuldades experimentais existentes até então, como por exemplo abertura de arcos elétricos e superaquecimento do material a ser nitretado. Com a superação das limitações experimentais, esta técnica se mostrou muito eficiente e é, atualmente, amplamente utilizada no intuito de melhorar características superficiais de materiais, principalmente aços inoxidáveis^{9,10}.

A nitretação a plasma apresenta vantagens sobre a nitretação gasosa ou líquida, como, por exemplo, menor tempo de tratamento, não produção de resíduos tóxicos e também por ser realizada utilizando-se nitrogênio e hidrogênio, que podem ser misturados somente dentro da câmara de nitretação, enquanto as nitretações gasosa e líquida utilizam, usualmente, amônia e cianetos⁸.

Como a nitretação a plasma é baseada na interação de espécies presentes no plasma (íons positivos, íons negativos, elétrons, etc) com a superfície do material a ser nitretado (amostra), é possível fazer diversas variações tanto na forma como o plasma é produzido^{11,12}, quanto na geometria da superfície a ser nitretada¹³, o que influencia nas características da camada formada durante a nitretação. Além do mais, muitos nitretadores são fabricados pelos próprios grupos de pesquisa⁸, o que confere uma liberdade ainda maior nas variações possíveis no processo de nitretação a plasma.

Dentre os parâmetros que podem ser alterados em relação à produção do plasma estão o tipo de corrente que o alimenta, que pode ser contínua (DC)¹⁴, DC pulsado¹⁵, radiofrequência¹⁶, etc. O modo como o processo é conduzido também permite grande liberdade, pois pode-se escolher o tempo de tratamento^{17,18}, a temperatura^{14,6}, a pressão^{7,19}, os gases usados^{20,21}, bem como a proporção entre eles^{19,6}, entre outros. A interação entre o plasma e a amostra também pode variar, uma vez que a amostra pode estar em contato direto com o cátodo²² ou pode estar blindada por uma gaiola catódica⁴, podendo, inclusive, ser nitretada em potencial anódico²³, ou seja, estar em contato com o ânodo. A geometria da amostra, por sua vez, é responsável pela forma com que o plasma irá se distribuir sobre sua superfície^{22,13}, uma vez que há concentração de plasma nas quinas das amostras, dando origem ao efeito de borda²². Portanto, amostras cúbicas ou em forma de prisma apresentam mais efeito de borda do que amostras cilíndricas.

Dentro dessa ampla gama de possibilidades que a técnica de nitretação a plasma admite, o nitretador a plasma do Grupo de Interações Hiperfinas e Ciências dos Materiais permite variações nos seguintes parâmetros:

- Tempo
- Temperatura, entre 350° a 650°C
- Pressão, entre 3 Torr e 15 Torr
- Gases usados
- Tamanho e geometria das amostras
- Tipo de alimentação elétrica: AC ou DC

Uma vez em AC, é possível variar também:

- Frequência da corrente

- Ciclo de trabalho (uma vez que a corrente é alternada, o ciclo determina quanto tempo, em porcentagem, o porta-amostras será o catodo)

Ao submeter o aço inoxidável à nitretação a plasma, espera-se que haja principalmente aumento na sua dureza superficial⁸, sem prejuízo na resistência à corrosão, que pode, inclusive aumentar²⁴. Essa melhora na dureza superficial de aços inoxidáveis após a nitretação é atribuída à formação da fase γ_N ^{25,26}, que tem sido observada mesmo em nitretações realizadas a baixas pressões (3Torr)²⁷ e de curta duração (5 minutos)¹⁷. Já a queda na resistência à corrosão, quando ocorre, se dá em função da formação de nitretos de cromo na camada mais superficial da amostra, quando a nitretação é realizada a temperaturas maiores do que 450°C²².

Por outro lado, é observado que quanto maior a temperatura usada na nitretação a plasma, maior a espessura da camada nitretada¹⁴. O mesmo acontece com o tempo de nitretação, porém de modo menos expressivo em comparação com a temperatura²⁷.

Os gases usados e a proporção deles também têm papel importante na formação da camada nitretada, sendo que a diferença na espessura da camada nitretada, do aço AISI 316L, para as misturas 80%H₂-20%N₂ e 20%H₂-80%N₂ pode chegar a 90%, e a dureza pode dobrar de valor²⁸.

A pressão tem se mostrado o parâmetro que exerce maior influência nas características da camada nitretada, propiciando melhoras consideráveis não só na dureza, mas também na resistência ao desgaste²⁹.

Porém, mesmo diante de tão ampla literatura acerca deste assunto, ainda há poucos trabalhos que tratam da influência da frequência da corrente na formação da camada nitretada e mesmo entre esses, o interesse principal reside apenas em mudanças tribológicas, não explorando aspectos estruturais^{30,31}.

Outro ponto a ser destacado é o tipo de análise realizado nas amostras nitretadas a plasma. Além de Microscopia Eletrônica de Varredura para mensurar a espessura da camada nitretada^{32,1,20,22,23} e ensaios de dureza^{3,9,20,33-35}, a técnica mais comum empregada na identificação de nitretos é a Difração de Raios X^{2,3,5,9,36,37}, que nem sempre é elucidativa o suficiente, em função da presença da fase γ_N , que pode “mascarar” a presença de outros nitretos. Ademais, estudos indicam que a fase γ_N pode ser paramagnética ou ferromagnética^{32,38}, de acordo com sua concentração de nitrogênio e a difração de raios X não é suficiente para distinguir tais fases.

Muitos dos trabalhos que tratam de nitretação a plasma exploram o aço inoxidável austenítico AISI 316L^{14,38,39}, havendo ainda um número pequeno de publicações a respeito do aço inoxidável austenítico ASTM F138⁴⁰.

Diante do exposto, este trabalho soma esforços na tentativa de expandir o entendimento dos efeitos da nitretação a plasma do aço inoxidável ASTM F138, através de técnicas já frequentemente usadas, mas também agregando outras técnicas, como a Espectroscopia Mössbauer.

4. Materiais e Métodos

Nas seções seguintes são apresentados os materiais e os métodos empregados neste trabalho. Trataremos inicialmente dos tipos de aços, passando em seguida para a nitretação a plasma e formação de nitretos e, finalmente, para a descrição das técnicas utilizadas na análise das amostras nitretadas.

4.1 Tipos de Aço

O aço é essencialmente uma liga de ferro e carbono. Além deles, outros elementos são acrescentados a fim de melhorar certas propriedades, tais como cromo e níquel que aumentam a resistência à corrosão⁴¹, silício e enxofre, que melhoram a resistência mecânica²⁷, entre outros. Ao acrescentar cromo em concentração superior a 10,5% na liga do aço⁴², este passa a ser denominado *aço inoxidável*, em função do cromo lhe conferir grande resistência à corrosão. Tal resistência deve-se à formação de um filme, chamado de camada passiva, formado na superfície do aço inoxidável quando o cromo entra em contato com o oxigênio⁴³.

Os aços inoxidáveis são divididos em 3 grupos^{27,43}:

Martensítico: A porcentagem de Cr presente na liga varia entre 10,5% e 18%. É magnético, sua concentração de carbono excede 1,2% e tem baixa resistência à corrosão. Pode conter traços de Ni, acrescentado a fim melhorar essa propriedade.

Ferrítico: Tem porcentagem de Cr variando entre 10,5% e 30% e também é magnético. Por conter mais cromo, tem melhor resistência à corrosão do que os aços martensíticos.

Austenítico: Além de conter entre 16% e 26% de Cr em sua composição, apresenta também níquel, que pode chegar até a 35%. A presença do Ni aliada a do Cr, faz com que esse grupo de aços inoxidáveis apresente a melhor resistência à corrosão. É não magnético.

Neste trabalho, a partir de uma barra de aço inoxidável austenítico ASTM F138, composto por (% em peso): Cr (18,40), Ni (14,01), Mo (2,46), C (0,022) e Fe para balanço, foram usinadas amostras com dimensões: 19,00±0,01 mm de diâmetro e 2,00±0,01 mm de altura, figura 1.

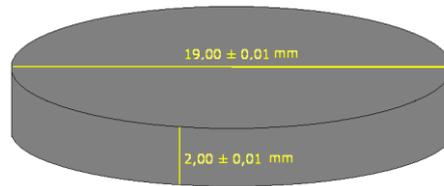


Figura 1: Dimensões das amostras

Depois de usinadas, elas foram lixadas em lixas d'água, de grão 220 até 1200 mesh e polidas em suspensão de alumina de 1 μm . Antes de serem nitretadas, as amostras passaram por banho ultrassônico com detergente e posteriormente foram limpas com álcool.

4.2 Nitretação a plasma

O plasma é definido⁸ como um gás que, além de conter átomos e moléculas neutros, contém também íons positivos, íons negativos e elétrons, porém, na média, se mantém eletricamente neutro.

A nitretação a plasma é uma técnica utilizada no tratamento superficial de aços e ligas metálicas^{6,7,10,22,23,33,35}. Através dela, nitrogênio é implantado no material, formando principalmente fases Fe-N, cujo principal benefício é aumentar a dureza somente da camada mais externa do material, numa região da ordem de μm . No entanto, dependendo dos parâmetros usados durante a nitretação a plasma, o aço inoxidável nitretado pode apresentar também melhora na resistência à corrosão⁵, maior rugosidade (fator de interesse no uso como biomaterial) e menor desgaste²⁹.

O processo de nitretação a plasma é realizado aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos presentes numa câmara isolada, com pressão interna controlada⁸. Ao aumentar a diferença de potencial entre os eletrodos, os elétrons e os íons são acelerados, colidem com outros átomos e moléculas e produzem mais íons, de acordo com a seguinte reação⁸:



Onde G° refere-se à espécies neutras e G^{+} à espécies ionizadas.

A dependência da corrente com a tensão é apresentada na figura 2.

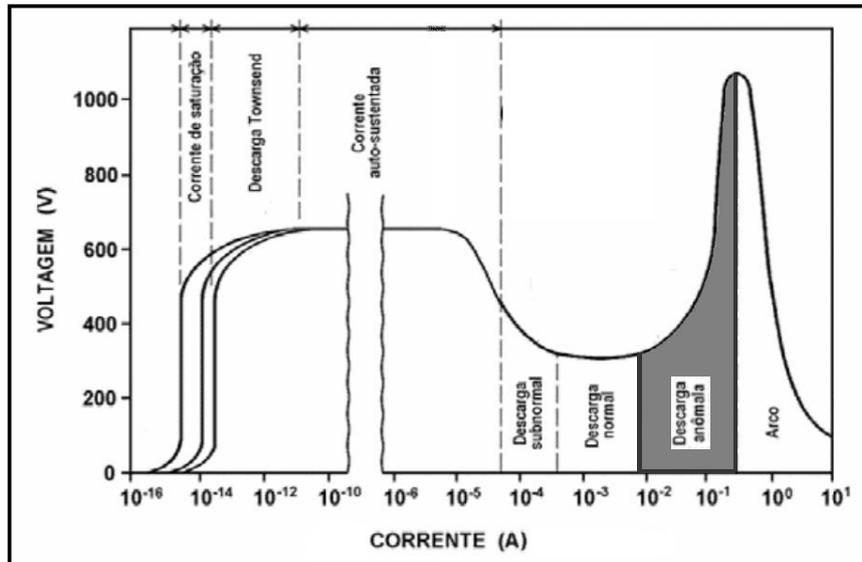


Figura 2: Dependência entre corrente e tensão durante a nitretação a plasma⁸

Inicialmente, o gás se comporta como um condutor ôhmico, sendo a corrente resultado apenas da movimentação dos íons positivos e negativos em direção aos eletrodos. Aumentando a tensão, a velocidade dos íons e elétrons aumenta, bem como o coeficiente de recombinação, ou seja, a recombinação entre íons positivos e elétrons devido à força eletrostática. Com alto coeficiente de recombinação, a quantidade de íons e elétrons que atingem os eletrodos permanece estável até que se atinja a corrente de saturação. A partir daí, ao aumentar a tensão, os elétrons passarão a ter energia suficiente para ionizar outras espécies neutras e produzir mais elétrons. Inicia-se, então, a região chamada de descarga de *Townsend*, na qual há uma avalanche na produção de elétrons, fazendo com que a corrente aumente mesmo sem aumento significativo da tensão. A partir de então, os íons que bombardeiam o cátodo, onde a amostra é colocada, tem energia suficiente para produzirem elétrons secundários, que irão colidir com outras espécies neutras e darão origem a mais íons e elétrons. Neste momento, a descarga se torna autossustentada, há uma queda na tensão e o gás se torna brilhante, porque ao se aproximarem da amostra (catodo), os íons positivos de nitrogênio capturam elétrons e emitem fótons, dando origem à luminosidade característica da nitretação a plasma. Trata-se da descarga normal.

Aumentando a tensão a partir deste ponto, há um aumento na densidade de corrente, região chamada de descarga anômala. Esta é a região usada no processo de deposição por plasma. Se a tensão for aumentada ainda mais, o aquecimento do catodo

dará origem à emissão termoiônica e a corrente terá um aumento substancial, originando o arco elétrico.

Ocorrem diversos fenômenos na região do catodo (onde está a amostra). Entre eles:

Emissão de elétrons secundários: são os elétrons emitidos pela amostra em decorrência da colisão de íons, elétrons ou espécies neutras presentes no plasma.

Sputtering (pulverização catódica) da superfície: a colisão de íons retira átomos da amostra. O processo de *sputtering* também contribui com a retirada de impurezas adsorvidas no material.

Dissipação de calor: ao colidir com a amostra, grande parte da energia das partículas incidentes é perdida na forma de calor, sendo que parte será absorvida aquecendo a amostra e parte será dissipada na forma de radiação, convecção ou condução.

Há também a adsorção de compostos Fe-N na superfície da amostra. A constante colisão das espécies presentes no plasma com nitretos de ferro adsorvidos faz com que haja tanto a formação de nitretos mais estáveis quanto a difusão de nitrogênio na matriz⁴⁴. Este processo de formação de nitretos é descrito na seção a seguir.

4.2.1 Formação de nitretos

O modelo mais aceito entre os pesquisadores dessa área para a formação de nitretos é o modelo de Kölbel^{8,44}, no qual os átomos de ferro retirados da amostra através do *sputtering* combinam-se com o nitrogênio ainda na região do plasma. O nitreto inicialmente formado, FeN é metaestável, sendo adsorvido na superfície da amostra e, em consequência do bombardeamento por outras espécies, dissocia-se, formando fases mais estáveis e com menor concentração de nitrogênio (γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N). O nitrogênio atômico liberado, por sua vez, será difundido na matriz de ferro, devido a colisões das espécies do plasma com a amostra. A figura 3 mostra um esquema desse processo. O bombardeamento sofrido pela amostra pode, inclusive, dar início a colisões em cascata dos átomos da estrutura cristalina da amostra, resultando em reorganização estrutural, defeitos na rede ou deslocamento de defeitos pré-existent⁴⁴.

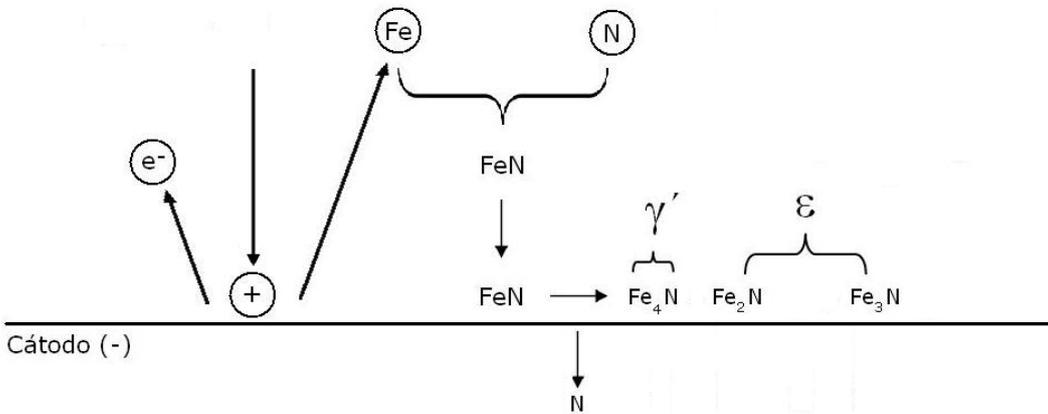


Figura 3: Esquema do processo de nitretação, segundo modelo de Kölbel

Através do processo descrito acima, a nitretação a plasma será responsável pela formação da camada de compostos e da camada de difusão na amostra, ilustradas na figura 4⁴⁴. A camada de compostos é a região mais superficial da amostra nitretada. Nela estão presentes os nitretos formados, como as fases⁸ ϵ - Fe₂₋₃N, γ' - Fe₄N. A região intermediária entre a camada de compostos e a matriz é a camada de difusão, formada pela austenita expandida, referida neste trabalho por fase γ_N , cuja estrutura ainda não foi completamente identificada^{29,25}.



Figura 4: Camadas formadas durante a nitretação a plasma

A extensão e a presença de cada uma dessas camadas são determinadas pelos parâmetros usados durante a nitretação⁸, como por exemplo, tempo, temperatura, pressão, frequência, etc.

4.2.2 Nitretos de Ferro

Como visto anteriormente, no processo de nitretação a plasma há a formação de fases Fe-N, além da difusão de nitrogênio na matriz de aço inoxidável, que dá origem à

fase γ_N . O diagrama de fases apresentado na figura 5 é útil no entendimento de como a quantidade de nitrogênio implantado no material dá origem a tais fases^{27,8}. A linha vermelha na figura indica a temperatura usada neste trabalho (400°C).

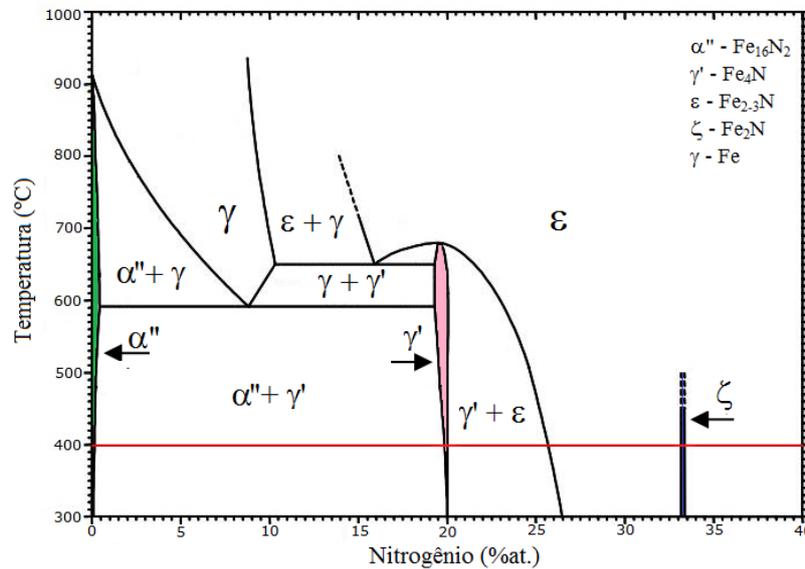


Figura 5: Diagrama de fases Fe-N. A linha vermelha indica a temperatura usada neste trabalho (400°C)

As fases γ' , ε e γ_N são descritas com maiores detalhes a seguir²⁷.

4.2.2.1 Fase γ' -Fe₄N

A fase γ' tem estrutura cúbica de face centrada, com um átomo de nitrogênio no centro e dois sítios não equivalentes para o ferro, conforme ilustrado na figura 6a. A sua concentração de nitrogênio, em porcentagem atômica, varia entre 19,3% e 20%. Em função disso, o parâmetro de rede também varia, entre 3,787 e 3,803 Å.

4.2.2.2 Fase ε -Fe_{2,3}N

Essa fase tem estrutura hexagonal compacta, com os átomos de ferro compondo a rede e os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios octaédricos, conforme mostrado na figura 6b. A concentração de nitrogênio nesta fase varia de 20% a até mais de 30%, em porcentagem atômica.

Onde a_{hkl} é o parâmetro de rede do plano (hkl) e sua influência nos ângulos α , β e γ da fase γ_N é dada por:

$$\alpha = 90^\circ - \frac{\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{9\varepsilon}{8} \right); \quad \beta = 90^\circ + \varepsilon \left(1 + \frac{7\varepsilon}{16} \right); \quad \gamma = 90^\circ + \varepsilon \left(1 + \frac{11\varepsilon}{8} \right) \quad (3)$$

Outro aspecto interessante dessa fase é que ela pode se tornar ferromagnética se a concentração de nitrogênio for alta (cerca de 30 a 40% para o aço inoxidável 304³²), ou pode permanecer paramagnética, como a matriz, para concentrações menores⁴⁶. O caráter ferromagnético desta fase parece estar relacionado não só com a concentração de nitrogênio, mas também com os elementos presentes no aço, pois diferentes aços se tornam ferromagnéticos com diferentes concentrações de nitrogênio¹⁷.

4.3 Nitretador

O equipamento usado na nitretação a plasma consiste numa câmara cilíndrica de aço inoxidável, com atmosfera interna controlada. Dentro da câmara há o porta-amostras que funciona como o cátodo (-), sendo a tampa da câmara o ânodo (+). A aferição da pressão interna durante a nitretação é feita por um medidor de membrana capacitiva (barocel). Já a temperatura é medida por um termopar inserido dentro do porta-amostra. Um esquema do nitretador é apresentado na figura 7. A fonte de alimentação permite que a nitretação seja feita com corrente contínua ou alternada, sendo possível aplicar uma diferença de potencial de até 800V. Conforme mostrado na figura 7, a tensão aplicada está relacionada com a corrente, que por sua vez determina a temperatura do processo. Assim, o equipamento usado permite nitretações entre 350 °C e 650 °C .

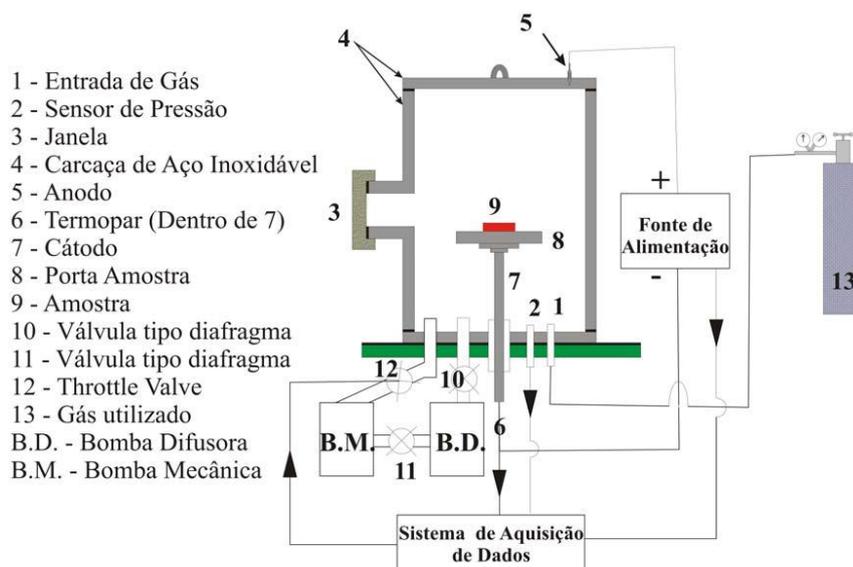


Figura 7: Esquema do nitretador usado neste trabalho²⁷

Cinco conjuntos de amostras, cada um composto por 6 amostras, foram nitretados com corrente alternada (AC), a 400 °C, por 4 horas, com 80% H_2 e 20% N_2 a 6 Torr, ciclo de trabalho igual a 60% (ou seja, a cada pulso elétrico, o porta-amostras permaneceu 60% do tempo como catodo e 40% como anodo) e variando-se a frequência da corrente para cada conjunto nitretado. A tabela 1 mostra a frequência, corrente e tensão de cada nitreção. Os parâmetros fixos foram escolhidos pelos bons resultados obtidos em trabalhos anteriores em nosso grupo^{27,29}.

Tabela 1: Parâmetros usados nas nitreções

Amostra	Frequência (kHz)	Corrente (mA)	Tensão (V)
F6	6	432	503
F12	12	446	516
F30	30	434	504
F60	60	459	509
F100	100	450	498

5. Técnicas Usadas na análise das Amostras

A seguir apresentamos as técnicas usadas para analisar a camada nitretada formada na superfície das amostras.

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste na interação dos elétrons provenientes de uma fonte, geralmente um filamento de tungstênio, com o material a ser estudado (amostra). Ao aplicar uma diferença de potencial entre o filamento (catodo) e a amostra (anodo) numa câmara evacuada, elétrons são acelerados e ao colidir com a amostra dão origem a diversos fenômenos, tais como a emissão de raios-x, de elétrons Auger, de elétrons secundários ou simplesmente o espalhamento dos elétrons oriundos da fonte²⁷.

Os elétrons secundários, por possuírem baixa energia, de até 50eV, fornecem imagens de alta resolução da topografia da amostra⁴⁷. A produção dos elétrons secundários se dá através da transferência de energia dos elétrons do feixe aos elétrons da banda de condução presentes na amostra. Os elétrons secundários emitidos pela amostra são, então, coletados por um transdutor, que os transforma em sinais elétricos, utilizados para modular a intensidade de outro feixe eletrônico, num tubo de raios catódicos²⁷. Assim, variando-se a posição de incidência dos elétrons na amostra, é possível construir a imagem de sua topografia, ponto a ponto, no tubo de raios catódicos, de maneira similar à formação das imagens nas antigas televisões de tubo.

Neste trabalho, as imagens de MEV foram realizadas num equipamento da marca JEOL, modelo JSM – 5800 LV. Tais imagens foram feitas na superfície das amostras, conforme indicado pelos pontos vermelhos na figura 8a, a fim de analisar como a nitretação a plasma modifica a superfície da amostra. Também foram feitas imagens da amostra em corte transversal, figura 8b, de modo que fosse possível medir a espessura da camada nitretada.

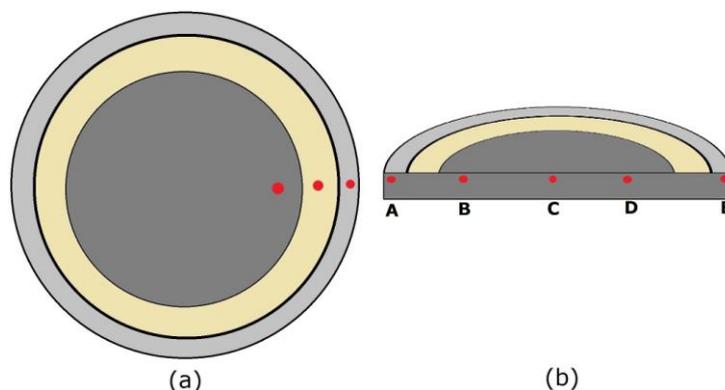


Figura 8: Locais das imagens de MEV. Os pontos vermelhos indicam as regiões onde foram feitas as imagens

Para medir a espessura da camada nitretada, as amostras foram cortadas e sua face transversal foi polida e submetida a ataque metalográfico com água régia. As imagens foram feitas em 5 locais, indicados por pontos vermelhos na figura 8b: nas bordas (A e E), a $5,00 \pm 0,01$ mm de cada borda (B e D) e a $10,00 \pm 0,01$ mm das bordas (C). Cada uma dessas imagens foi impressa e a espessura da camada foi medida em 5 pontos de cada imagem. A espessura apresentada na seção Resultados é a média entre os valores obtidos das imagens feitas em A e E para a espessura da Borda e a média entre os valores obtidos das imagens feitas em B, C e D para a espessura do Centro.

5.2 Ensaio de Dureza Vickers

Na medida de Dureza Vickers a ponta de prova é uma pirâmide de diamante, de base quadrada, ilustrada na figura 9a. Sobre esta pirâmide é aplicada uma carga fixa e a dureza é obtida através da medida das diagonais impressas no material, figura 9b. Quanto maior a resistência do material à penetração da pirâmide, maior será sua dureza.

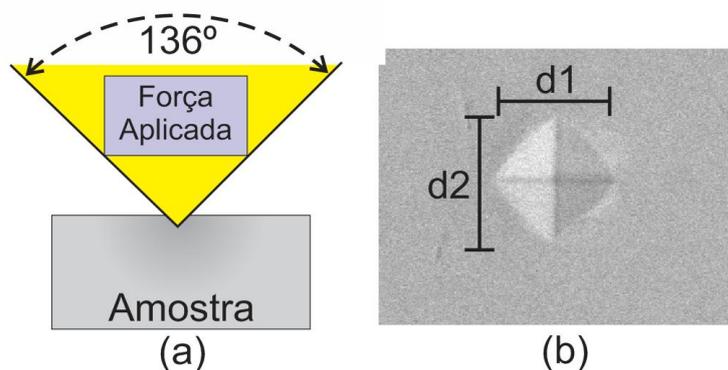


Figura 9: (a) Esquema do indentador (b) impressão deixada pela ponta de prova

A partir da medida das diagonais obtém-se o valor da dureza, segundo a expressão abaixo²⁷:

$$Dureza = \frac{Força \quad Aplicada}{Área} \quad (4)$$

A área da pirâmide é dada por:

$$A = \frac{(d_1 + d_2)^2}{8 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (5)$$

Assim, a dureza é dada por:

$$D = \frac{7,4175}{(d_1 + d_2)^2} F \quad (6)$$

Ao realizar o ensaio de dureza em materiais que apresentam multicamadas, dos quais se deseja obter somente a dureza de uma dessas camadas, é preciso considerar a relação entre a **espessura g** da camada em questão e a **penetração p** do indentador. Para que a dureza encontrada se refira apenas à camada de interesse, sem influência das demais camadas, a carga usada no ensaio deve ser tal que a razão p/e não exceda $1/7^{48}$. Assim, quanto menos espessa a camada a ser estudada, menor deve ser a carga usada.

Para estudar a dureza da camada nitretada formada em diferentes frequências, usamos duas cargas e equipamentos distintos, a saber:

- Microdurômetro Leica, modelo VMHT-MOT, com carga de 10 gf, aplicada durante 15s
- Microdurômetro Stiefelmayer, modelo KL 2, com carga de 50 gf, também aplicada por 15s.

Ao usar duas cargas diferentes foi possível analisar as amostras nitretadas sob dois aspectos: a dureza da camada nitretada, com pouca ou nenhuma influência do substrato e a dureza do aço inoxidável nitretado como um todo (camada nitretada + matriz).

As indentações foram realizadas na superfície da amostra, ao longo de seu raio, com 0,5 mm de distância entre cada indentação, como ilustrado na figura 10. Por serem muito pequenas, as diagonais impressas nas amostras no ensaio com 10gf foram medidas através de MEV, a fim de minimizar a incerteza da medida. Já as diagonais da impressão deixada pelo ensaio de 50gf foram medidas diretamente no microscópio ótico acoplado ao microdurômetro usado.

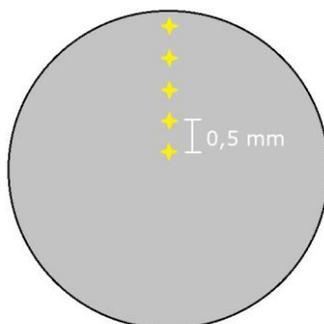


Figura 10: Localização das indentações nas amostras

5.3 Difração de Raios X (DRX)

Na técnica de DRX o material a ser estudado é atingido por um feixe de raios X, com comprimento de onda definido λ ⁴⁹. Como o comprimento de onda do feixe, assim como a separação interatômica d nos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, ao incidir na estrutura cristalina, a onda difrata, conforme ilustrado na figura 11. Se esta onda satisfizer a equação (7), conhecida como Lei de Bragg, para n inteiro, haverá interferência construtiva e um pico de intensidade será observado.

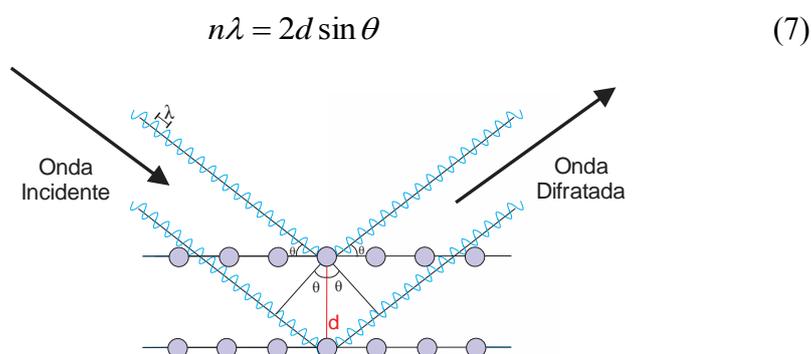


Figura 11: Difração de raios X – Lei de Bragg

Na geometria Bragg Brentano (θ - 2θ), usada neste trabalho, ao variar o ângulo de incidência do feixe (θ) bem como o ângulo do detector (2θ), obtemos o difratograma do material, que consiste numa coleção de picos em ângulos definidos. A partir do difratograma (intensidade dos picos e suas posições) é possível identificar a estrutura cristalina do material.

Neste trabalho, a DRX foi realizada em dois equipamentos:

- Difratorômetro Siemens, modelo D5005, com comprimento de onda fixo $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$); $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, passo de $0,02^\circ$
- Linha XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrótron (LNLS), que permite escolher o comprimento de onda, neste caso, $\lambda = 1,17 \text{ \AA}$; $42^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, passo de $0,02^\circ$

As principais diferenças entre essas duas formas de realizar a difração consistem no comprimento de onda e na intensidade do feixe. Ao variar o comprimento de onda, os ângulos nos quais os picos ocorrem são alterados, conforme a Lei de Bragg. Diferentes comprimentos de onda também conferem diferentes energias ao feixe de raios X ($E = h\nu$), o que influencia a penetração destes no material estudado e consequentemente a região da qual as informações sobre a estrutura do material serão obtidas. Já a intensidade do feixe de raios X está relacionada com a forma de sua produção pelo equipamento. Quanto maior a intensidade do feixe, menor o tempo de medida necessário para que os picos fiquem bem definidos.

Num difratômetro convencional, os elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico (geralmente de cobre), através de uma diferença de potencial. Ao colidir com o alvo, os elétrons desaceleram, emitindo raios X. Essa desaceleração dá origem ao **espectro contínuo**. Se a tensão é suficientemente aumentada, os elétrons colidem com o alvo com energia suficiente para excitar os elétrons das camadas mais internas dos átomos presentes no alvo. Quando estes voltam ao seu estado não excitado, há emissão de raios X em comprimentos de onda específicos do material do alvo. Esta emissão dá origem ao **espectro característico** do material⁴⁹. Utilizando filtros adequados, é possível escolher o comprimento de onda a ser usado na difração. A figura 12 exemplifica este processo para o caso do $\text{Cu K}\alpha$, com filtro de absorção de níquel, usado neste trabalho.

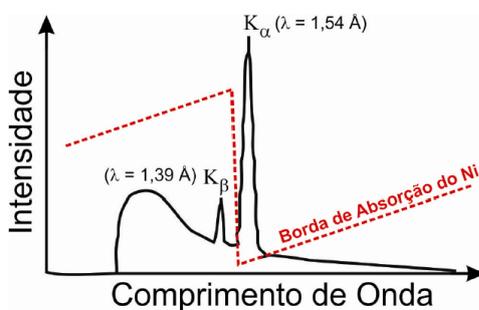


Figura 12: Espectro característico do cobre. A linha vermelha pontilhada indica os comprimentos de onda absorvidos com o uso de um filtro de níquel²⁹

Por conta desse processo, a intensidade do feixe é baixa e mesmo sendo possível, a princípio, usar outros comprimentos de onda alterando o alvo escolhido, eles sempre estarão limitados ao espectro característico.

Já na difração com luz síncrotron, partículas são aceleradas inicialmente em um acelerador linear, através de campos elétricos alternados. O feixe de elétrons acelerados é injetado num anel, com seções retas onde o feixe é focalizado e acelerado e há pontos onde o feixe é defletido, produzindo a luz síncrotron. Nestes pontos de deflexão ficam localizadas as estações de trabalho. A luz síncrotron é composta por um amplo espectro eletromagnético do qual é possível escolher a região de interesse, através do uso de monocromadores⁵⁰. Dessa forma, o feixe de raios X produzido por uma fonte de luz síncrotron é muito mais intenso e colimado em comparação ao produzido em um difratômetro convencional.

5.3.1 Penetração dos raios X

Os difratogramas obtidos com cada comprimento de onda usado trarão informações de diferentes profundidades das amostras, porque a **penetração p_x** dos raios X depende do comprimento de onda usado, conforme a equação 8⁴⁹

$$p_x = \frac{4,605 \operatorname{sen} \theta}{\mu(\lambda)} \quad (8)$$

Onde θ é ângulo onde ocorre o pico de difração e $\mu(\lambda)$ é o coeficiente de absorção do material, que depende do comprimento de onda λ usado na DRX.

Cada elemento químico tem seu valor de $\mu(\lambda)$, encontrado na literatura na forma μ/ρ , com ρ = densidade do elemento. Como o material aqui estudado é uma liga, o valor de $\mu(\lambda)$ será⁴⁹:

$$\mu(\lambda)_{\text{alço}} = \rho_{\text{alço}} \left(\frac{\mu(\lambda)_{Cr}}{\rho_{Cr}} \cdot Cr_{\%} + \frac{\mu(\lambda)_{Ni}}{\rho_{Ni}} \cdot Ni_{\%} + \frac{\mu(\lambda)_{Mo}}{\rho_{Mo}} \cdot Mo_{\%} + \frac{\mu(\lambda)_{C}}{\rho_C} \cdot C_{\%} + \frac{\mu(\lambda)_{Fe}}{\rho_{Fe}} \cdot Fe_{\%} \right) \quad (9)$$

Onde o valor de μ/ρ de cada elemento é multiplicado pela respectiva porcentagem presente na liga.

5.3.2 Identificação das fases presentes no aço inoxidável nitretado através de DRX

Cada estrutura cristalina tem seu próprio difratograma, com picos de intensidades e posições bem definidas. Sendo assim, para identificar as fases formadas no aço inoxidável nitretado, comparamos o difratograma obtido experimentalmente com os difratogramas das fases geralmente formadas durante a nitretação a plasma (Fe_{2-3}N , Fe_4N , CrN e Cr_2N , por exemplo), que podem ser encontrados tanto na literatura como em bases de dados cristalográficos.

5.3.3 Determinação da concentração de nitrogênio C_N e do parâmetro de rede da fase γ_N

A fase γ_N , por não ser exatamente uma nova fase, mas sim a austenita expandida pela presença do nitrogênio intersticial, possui um difratograma cujos ângulos onde ocorrem os picos de difração dependem das condições do processo de nitretação. Sua presença é identificada pela existência de um pico de difração à esquerda de cada pico de difração da matriz (aço inoxidável sem nitretação) e os ângulos onde esses picos ocorrem, variam de acordo com a concentração de nitrogênio C_N . Quanto maior o valor de C_N , menores os ângulos onde ocorrem os picos de difração⁴⁶. Por isso, informações como o parâmetro de rede ou mesmo a concentração de nitrogênio nesta fase não são obtidos imediatamente, sendo necessária uma análise mais detalhada do difratograma.

Para obter o parâmetro de rede da fase γ_N , identificamos o ângulo onde ocorrem os picos de difração e, usando a Lei de Bragg, calculamos a distância interplanar d ⁴⁹.

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (10)$$

A matriz de aço inoxidável é cúbica de face centrada (CFC). Há indícios, que serão discutidos na seção Resultados, de que a fase γ_N permaneça cúbica. Sabendo que o parâmetro de rede de tal estrutura é dado por⁴⁹:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (11)$$

Onde (hkl) é o plano cristalino a que se refere o pico de difração que ocorre no ângulo θ , teremos então para o parâmetro de rede tanto da matriz (a_γ) quanto para a fase γ_N ($a_{\gamma N}$):

$$a = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (12)$$

Tendo calculado os a_γ e $a_{\gamma N}$, é possível calcular a concentração de nitrogênio da fase γ_N , através da equação (13), conhecida como Lei de Vegard⁴⁹.

$$a_{\gamma N} = a_\gamma + \alpha C_N \quad (13)$$

Onde α é constante. Há diversos valores encontrados para α na literatura, dois deles⁵¹, $\alpha=0,0093 \text{ \AA/at.}\%$ e $\alpha=0,0080 \text{ \AA/at.}\%$, consideram a austenita sob forte *stress* residual e sem nenhuma tensão, respectivamente. O valor de $\alpha = 0.00861 \text{ \AA/at.}\%$, usado neste trabalho⁵¹, parece adequado, por estar entre esses dois valores extremos.

5.4 Microscopia de Força Magnética (MFM)

A MFM permite identificar domínios magnéticos. Para isso, uma sonda magnetizada acoplada a uma haste flexível, ou *cantilever*, é aproximada do material a ser estudado. Um feixe de laser incide sobre o *cantilever* e um fotodetector é posicionado a fim de se medir a deflexão do *cantilever* através da variação do laser, causada pela presença de um campo magnético oriundo da amostra. A deflexão é transmitida para o computador, que gera a imagem. Um sistema piezoelétrico é responsável pelo deslocamento da amostra, permitindo que a sonda faça uma varredura em determinada área⁵². Uma ilustração do sistema utilizado é mostrada na figura 13.

Para este trabalho, as amostras foram analisadas em corte transversal, na posição **B**, mostrada na figura 8b, numa área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ e distância ponta-amostra de 20nm, num Microscópio de Força Atômica NT-MDT SolverPro do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

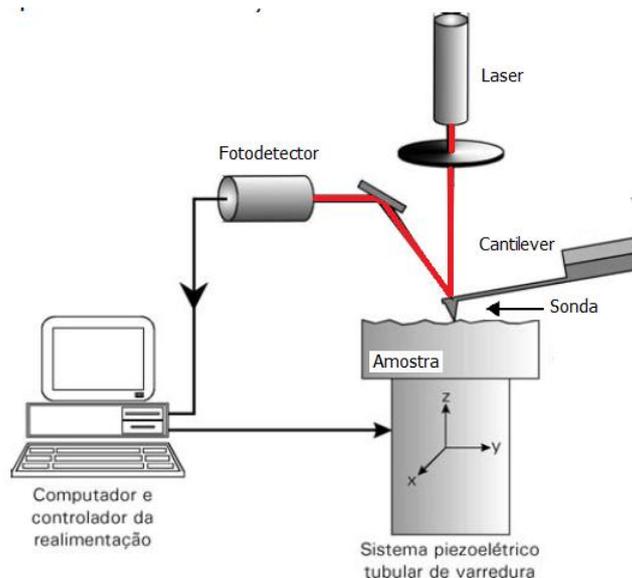


Figura 13: Ilustração esquemática do equipamento de MFM

5.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica baseada no efeito Mössbauer, que consiste basicamente na emissão de fótons por uma fonte radioativa, que são absorvidos pelo material que se deseja estudar (amostra), com o qual interagem. São então, reemitidos pela amostra carregando informações das interações hiperfinas ocorridas, que fornecem dados sobre suas características estruturais e magnéticas.

5.5.1 Efeito Mössbauer

Para entender o Efeito Mössbauer é válido antes discutir a absorção ressonante a nível atômico, em átomos livres. Quando um elétron passa de um estado excitado para um estado de menor energia, como o estado fundamental por exemplo, a diferença de energia E_0 entre esses dois estados é emitida na forma de um fóton. Se, próximo a ele houver um segundo átomo, com elétrons no estado fundamental, o fóton poderá ser absorvido, levando o elétron a um estado excitado⁵³, conforme ilustrado na figura 14.

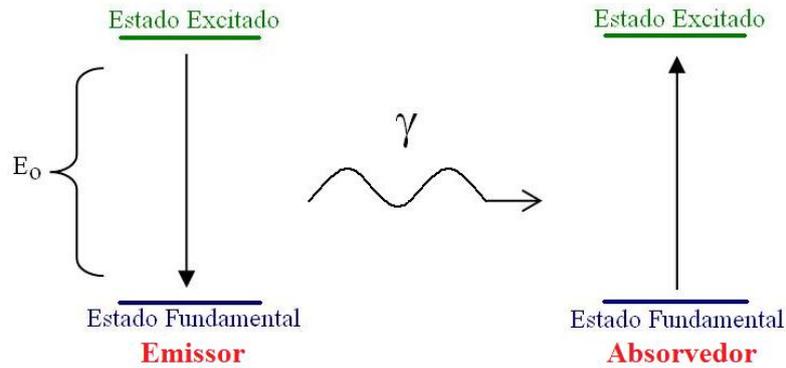


Figura 14: Esquema de absorção ressonante

Porém, de acordo com a lei de conservação do momento, tanto ao emitir o fóton quanto ao absorvê-lo, o átomo sofre um recuo. A energia E_R perdida pelo fóton devido a esse recuo é dada por:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (14)$$

Onde m é a massa atômica do átomo emissor/absorvedor e c é a velocidade da luz no vácuo. Então, a energia E_γ do fóton ao deixar o átomo passa a ser:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (15)$$

Tomando como exemplo uma transição óptica para o caso do Sódio, $E_0 = 2,10$ eV e $E_R = 1,013 \times 10^{-10}$ eV⁵⁴, ou seja, a energia de recuo é desprezível em relação à energia de transição e a ressonância pode ser observada facilmente, figura 15a.

Contudo, a nível nuclear a energia de recuo passa a ser significativa. No caso do ⁵⁷Fe, por exemplo, $E_0 = 14.412,9$ eV e $E_R = 1,956 \times 10^{-3}$ eV⁵⁴. Embora possa parecer pequena, essa energia de recuo já é suficiente para deslocar as linhas de emissão de tal modo que a ressonância nuclear em átomos livres passe a ser praticamente impossível de ser observada, figura 15b.

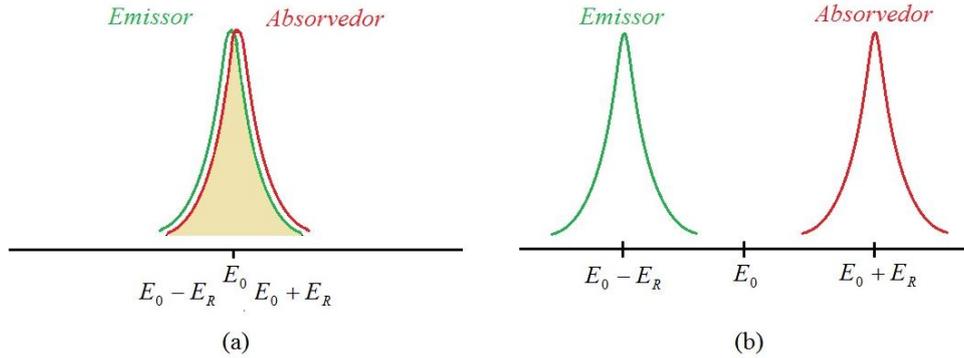


Figura 15: Linhas de emissão e absorção de átomos livres, deslocadas pela energia de recuo (a) nível atômico: há ressonância (b) nível nuclear: não há ressonância

O grande feito de Rudolf L. Mössbauer⁵³, o qual lhe rendeu o Prêmio Nobel em 1961, foi notar que se os núcleos atômicos não estiverem livres, como num gás, mas sim em sólidos cristalinos, a energia de recuo praticamente deixa de existir, pois a massa m considerada na equação 14 passa a ser a massa total do cristal e não somente a massa de um único átomo⁵³. Dessa forma, a ressonância nuclear pode ser observada. Além disso, ele também usou o efeito Doppler, que até então era usado apenas para tentar compensar a energia de recuo, para variar a energia dos fótons emitidos, permitindo varrer o intervalo de energia necessário para observar os desdobramentos causados pelas interações hiperfinas.

A variação ΔE na energia, causada pelo Efeito Doppler, em uma aproximação de primeira ordem, é dada por⁵³:

$$\Delta E = \frac{v_x}{c} E_\gamma \quad (16)$$

Onde v_x é a velocidade da fonte. O Efeito Doppler é responsável por modular a energia da radiação, por isso, na EM a fonte se movimenta em relação à amostra e o espectro Mössbauer é apresentado em termos da velocidade da fonte.

5.5.2 Isótopo Mössbauer

Há diversos isótopos que podem ser usados na EM. Um dos mais comuns é o ^{57}Co que decai para o ^{57}Fe ⁵⁴. O decaimento do ^{57}Co , por captura eletrônica, ilustrado na figura 16, pode ocorrer de duas formas: diretamente para o ^{57}Fe , liberando um raio gama

de 136,5 keV ou em duas etapas, decaindo para um nível intermediário e só então atingindo o estado fundamental, emitindo então um raio γ de 14,4 keV. Como energias menores que 10 keV ou maiores que 100 keV não são interessantes (fótons com energias abaixo de 10keV são facilmente absorvidos pela matéria e o recuo dos átomos, mesmo nos sólidos, passa a ser significativo se a energia dos fótons é maior do que 100keV), a transição usada na EM é a de 14,4 keV.

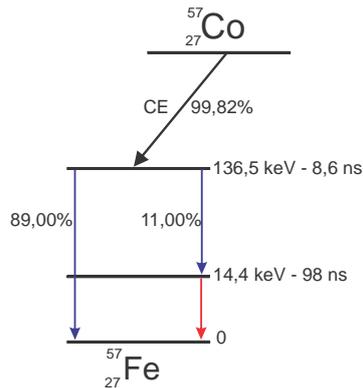


Figura 16: Esquema do decaimento do ^{57}Co

5.5.3 Geometrias de Medida

Há duas geometrias possíveis na EM: *transmissão* e *retroespalhamento*, ilustradas, respectivamente, nas figuras 17(a) e (b). A diferença fundamental entre elas é a posição da amostra em relação ao detector.

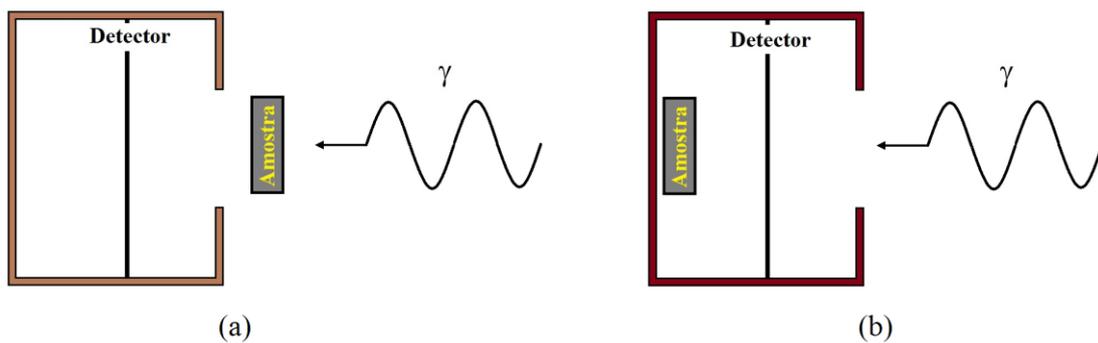


Figura 17: Geometria de (a) transmissão e (b) retroespalhamento

Na *geometria de transmissão*, a amostra fica entre a fonte e o detector e o espectro obtido tem os picos de ressonância “para baixo”, figura 18a, pois só chegam ao detector os fótons que não interagiram com a amostra. Essa geometria é adequada para

amostras cujas espessuras não excedam algumas dezenas de μm , sendo a configuração apropriada para análise de pó.

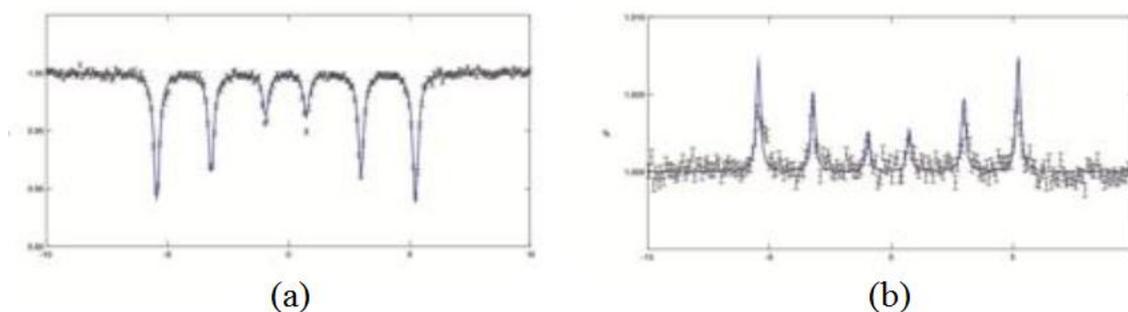


Figura 18: Espectro obtido por (a) transmissão e (b) retroespalhamento⁵⁵

No caso de amostras sólidas espessas, deve-se usar a *geometria de retroespalhamento*. Nesta geometria, serão detectados raios X ou elétrons emitidos pela amostra e o espectro obtido terá os picos de ressonância “para cima”, figura 18b. Os raios X ou elétrons detectados tem origem num processo chamado *conversão interna*, ilustrado na figura 19. Nele, o raio γ reemitido na desexcitação do núcleo pode ser absorvido por um elétron próximo a ele, que recebe energia suficiente para ser emitido. Outro elétron, de uma camada mais externa, ocupará essa vacância e o excesso de energia será emitindo na forma de *raios X*.

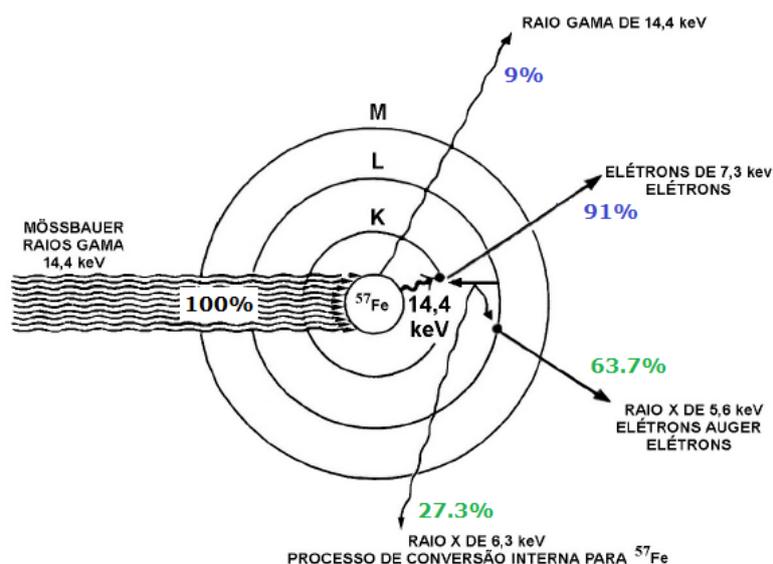


Figura 19: Esquema da desexcitação do ^{57}Fe ⁴¹

Se forem detectados os elétrons emitidos, temos a chamada Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão, ou **CEMS**, do inglês *Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy*, que é a configuração apropriada para medidas de superfície até $0,2 \mu\text{m}$, no caso de amostras de aço inoxidável⁵⁶. Por outro lado, se o interesse é em regiões mais internas, de cerca de $20 \mu\text{m}$ ⁵⁷, medem-se os raios X e temos a Espectroscopia Mössbauer de Raios X de Conversão, ou **CXMS**, de *Conversion X-Ray Mössbauer Spectroscopy*.

5.5.4 Interações Hiperfinas

São chamadas interações hiperfinas as interações entre o núcleo atômico com os campos elétrico e magnético a que ele está sujeito, produzidos pela vizinhança. Na EM podemos observar dois tipos de interação elétrica e um tipo de interação magnética, que são apresentados a seguir⁵⁵.

5.5.4.1 Interação Monopolar Elétrica (singleto)

A presença de um singleto no espectro Mössbauer indica apenas que o raio γ emitido pela fonte foi absorvido e re-emitido pela amostra. No entanto, sua posição pode estar deslocada do centro do espectro. Esse efeito é conhecido como deslocamento isomérico (*isomer shift*), denotado por I.S. ou δ , e ocorre em função da presença de cargas eletrônicas próximas ao núcleo, o que desloca seu nível de energia e faz com que a ressonância ocorra em uma energia levemente diferente do $14,4\text{keV}$. Esse deslocamento de energia acontece tanto na fonte quanto na amostra, podendo ser diferente em cada um deles. O δ observado no espectro se refere à diferença entre o I.S. da fonte e da amostra, mostrado na figura 20b.

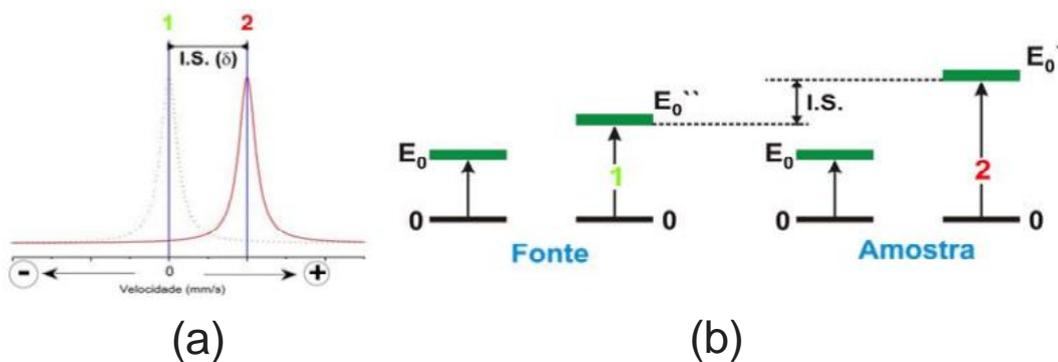


Figura 20: (a) Singleto com deslocamento isomérico e (b) deslocamento dos níveis de energia na fonte e na amostra²⁷

5.5.4.2 Interação Quadrupolar Elétrica (dubleto)

Quando a estrutura cristalina da qual o núcleo estudado faz parte não é cúbica e/ou os átomos constituintes não são todos iguais, há uma assimetria na distribuição das cargas da eletrosfera, gerando um gradiente de campo elétrico, que afeta a distribuição das cargas do núcleo. Este desvio de simetria das cargas nucleares causa um desdobramento na energia, chamado de desdobramento quadrupolar elétrico ϵ , que dá origem a um dubleto no espectro Mössbauer, figura 21a.

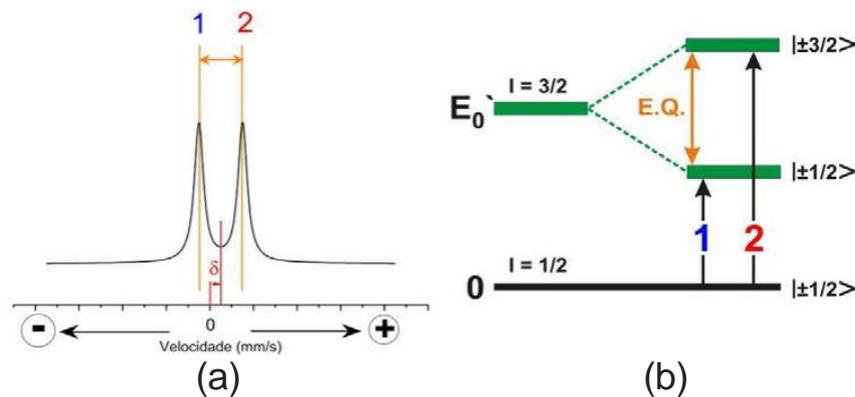


Figura 21: (a) Dubleto e (b) desdobramento quadrupolar²⁷

5.5.4.3 Interação Dipolar Magnética (sexteto)

É resultado da interação do núcleo (através de seu momento magnético) com a eletrosfera (através do campo magnético por ela gerado). Essa interação também causa um desdobramento na energia, chamado de desdobramento magnético B_{hf} , e é observada como um sexteto no espectro Mössbauer, ilustrado na figura 22a.

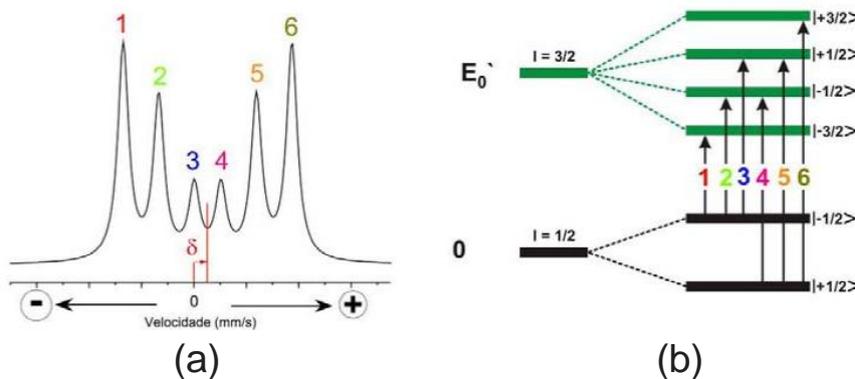


Figura 22: (a) Sexteto e (b) desdobramento magnético²⁷

Cada fase Fe-N formada na camada nitretada da amostra é caracterizada por um conjunto específico de parâmetros hiperfinos (δ , ϵ e \mathbf{B}_{hf}). Tais parâmetros são identificados a partir do ajuste dos espectros obtidos através de programas específicos para esse fim que também permitem a quantificação das fases presentes no espectro. Dessa forma, é possível correlacionar os parâmetros escolhidos no processo de nitretação com tais fases.

Neste trabalho, as amostras foram analisadas por CEMS, na geometria de retroespalhamento, com uma fonte de ^{57}Co em matriz de ródio, de atividade de aproximadamente 100mCi, à temperatura ambiente e velocidade $v = - 8.0465$ mm/s. O ajuste dos espectros Mössbauer foi feito através do programa WinNormos for Igor®, que utiliza o método dos mínimos quadrados. Este programa permite o ajuste tanto por distribuição (através do qual obtemos a média dos parâmetros hiperfinos das fases presentes no material) quanto por sítio (que fornece os parâmetros hiperfinos de cada fase individualmente). Para este trabalho, o ajuste foi feito em duas etapas:

- Ajuste por distribuição: considerado aqui como um pré-ajuste, fornecendo os parâmetros hiperfinos médios das fases formadas.
- Ajuste por sítio: com o parâmetro hiperfino médio obtido na etapa anterior, o ajuste por sítio foi realizado para que fosse possível obter os campos hiperfinos magnéticos de cada fase, bem como sua área relativa do espectro.

Os parâmetros hiperfinos foram comparados com a literatura, permitindo, assim, a identificação das fases formadas nas amostras durante a nitretação a plasma.

6. Resultados e Discussão

A seguir os resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos.

6.1 Análise visual das amostras

Depois de nitretadas, as amostras apresentaram regiões visualmente distintas em suas superfícies, como pode ser observado na figura 23, sendo possível dividi-la em 3 regiões, conforme ilustrado na figura 24.

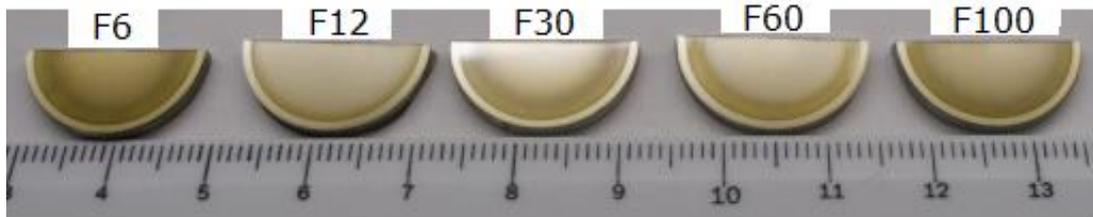


Figura 23: Superfície das amostras nitretadas

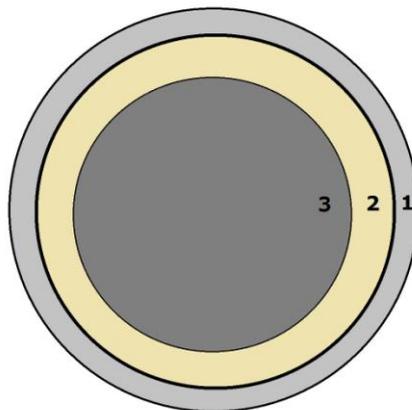


Figura 24: Regiões das amostras nitretadas

A três regiões observadas ao longo da superfície das amostras são resultado do efeito de borda, presente na nitretação a plasma. Na borda das amostras há uma concentração do plasma, que dá origem a um anel, região 1. A extensão desse anel é pouco afetada pela variação na frequência, como pode ser visto na tabela 2. A região 2 é consequência direta do efeito de borda¹³, que devido à grande taxa de ejeção de átomos da região 1, cria uma “nuvem” sobre a região 2, dificultando a interação desta com o plasma e prejudicando a formação de nitretos. Somando essas duas regiões, temos a extensão do efeito de borda.

A região 3 é a área da amostra onde houve efetivamente a nitretação nos parâmetros escolhidos.

Tabela 2: Extensão das regiões 1 e 2

Amostra	F6	F12	F30	F60	F100
Região 1 ($\pm 0,1\text{mm}$)	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Região 2 ($\pm 0,1\text{mm}$)	1,9	0,7	2,0	1,6	1,8
Região 1 + Região 2 ($\pm 0,2\text{mm}$)	3,1	1,7	3,0	2,6	2,8

Em todas as amostras, o efeito de borda se estende a até cerca de 3mm da borda, exceto para a amostra F12, que não chega a 2mm, pois mesmo a extensão da região 1 sendo igual a das outras amostras, a região 2 foi mais de 50% menor, o que diminuiu sensivelmente o efeito de borda.

6.2 Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

As três regiões das amostras também apresentam diferenças entre si a nível microscópico. A figura 25 mostra a imagem de MEV da superfície das amostras antes da nitretação, que é uniforme em toda sua extensão. A figura 26 apresenta as imagens de MO, nas 3 regiões das amostras, depois de serem nitretadas.

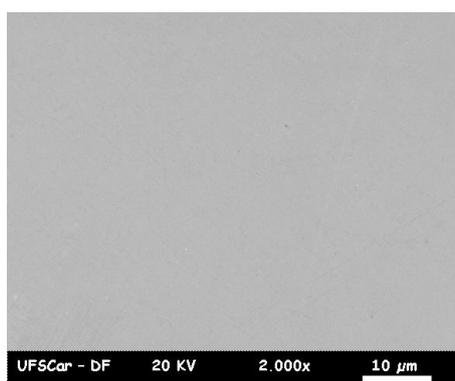


Figura 25: Imagem de MEV da superfície da amostra não nitretada

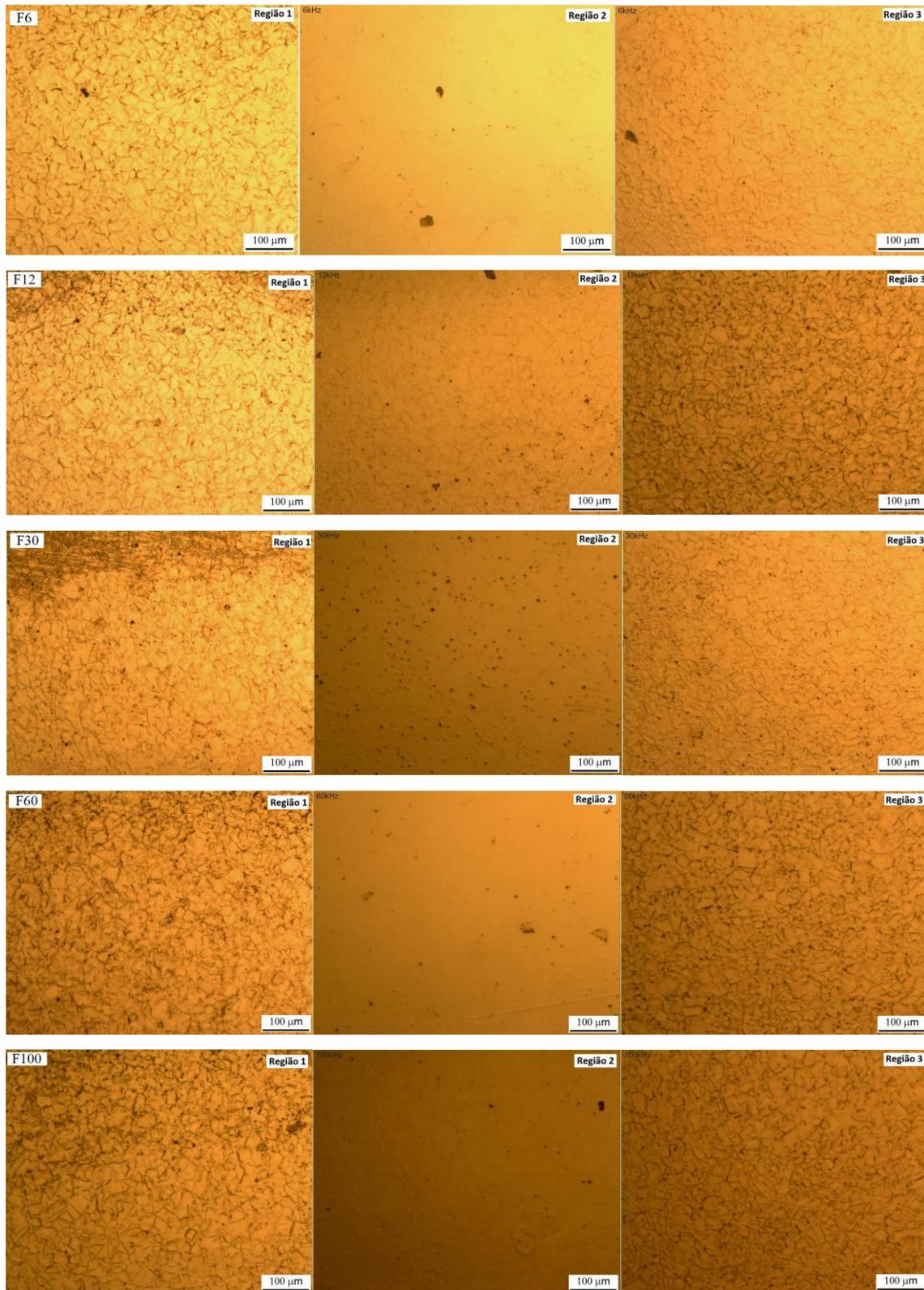
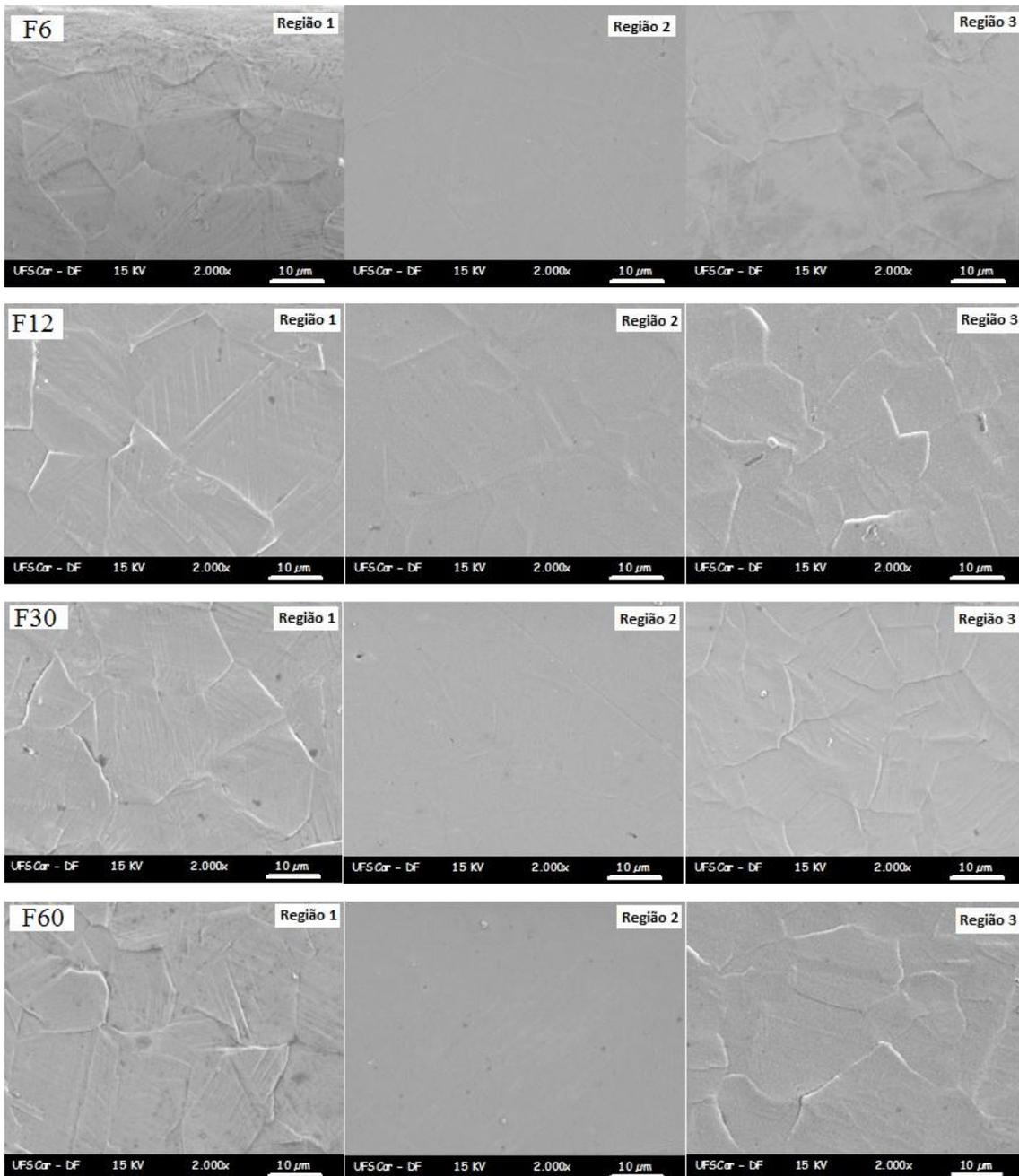


Figura 26: Imagens de MO nas três regiões da superfície das amostras nitretadas: F6, F12, F30, F60 e F100

Na região 1 de todas as amostras há grãos visíveis. Na região 2, onde a interação da amostra com o plasma é menor, apenas a amostra F12 apresenta grãos definidos, enquanto na amostra F100 é possível ver alguns contornos de grãos. Isso indica que nessas duas frequências a interação do plasma com a região 2 é maior. As outras amostras apresentam apenas a superfície polida da matriz, sendo possível, inclusive, notar a presença de muitos *pits* de corrosão. Na região 3, há novamente grãos visíveis na superfície de todas as amostras nitretadas.

A figura 27 mostra imagens das três regiões, mas agora obtidas por MEV.



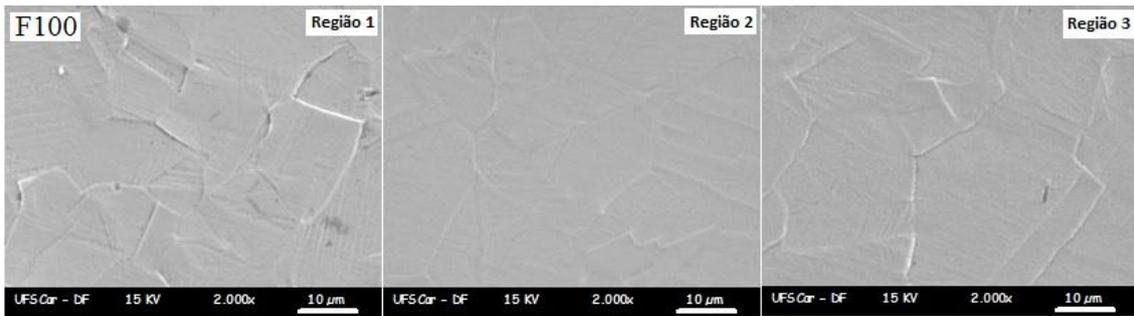
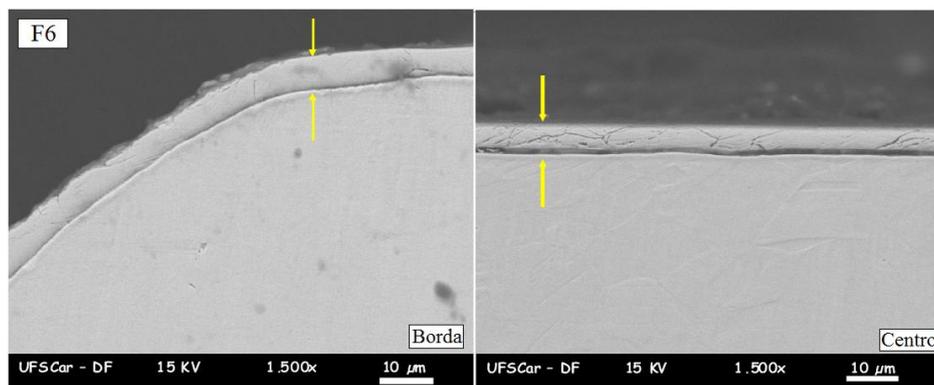


Figura 27: MEV da superfície das amostras nitretadas, nas 3 regiões: F6, F12, F30, F60 e F100

As imagens de MEV mostram em detalhe as três regiões das amostras, sendo possível ver a existência de linhas (*slip lines*) nos grãos formados, principalmente na região 1. Essas linhas indicam que o processo de difusão de nitrogênio e formação de nitretos gera grande *stress* na superfície da amostra^{58,14}. Além disso, essas imagens confirmam que a interação do plasma com a região 2 foi maior nas amostras F12 e F100, sendo suficiente para alterar sua topografia.

6.2.1 Espessura da camada nitretada

As imagens de MEV das amostras (em corte transversal) permitiram obter a espessura da camada nitretada. A figura 28 apresenta imagens da borda e do centro das amostras. As setas indicam a camada nitretada.



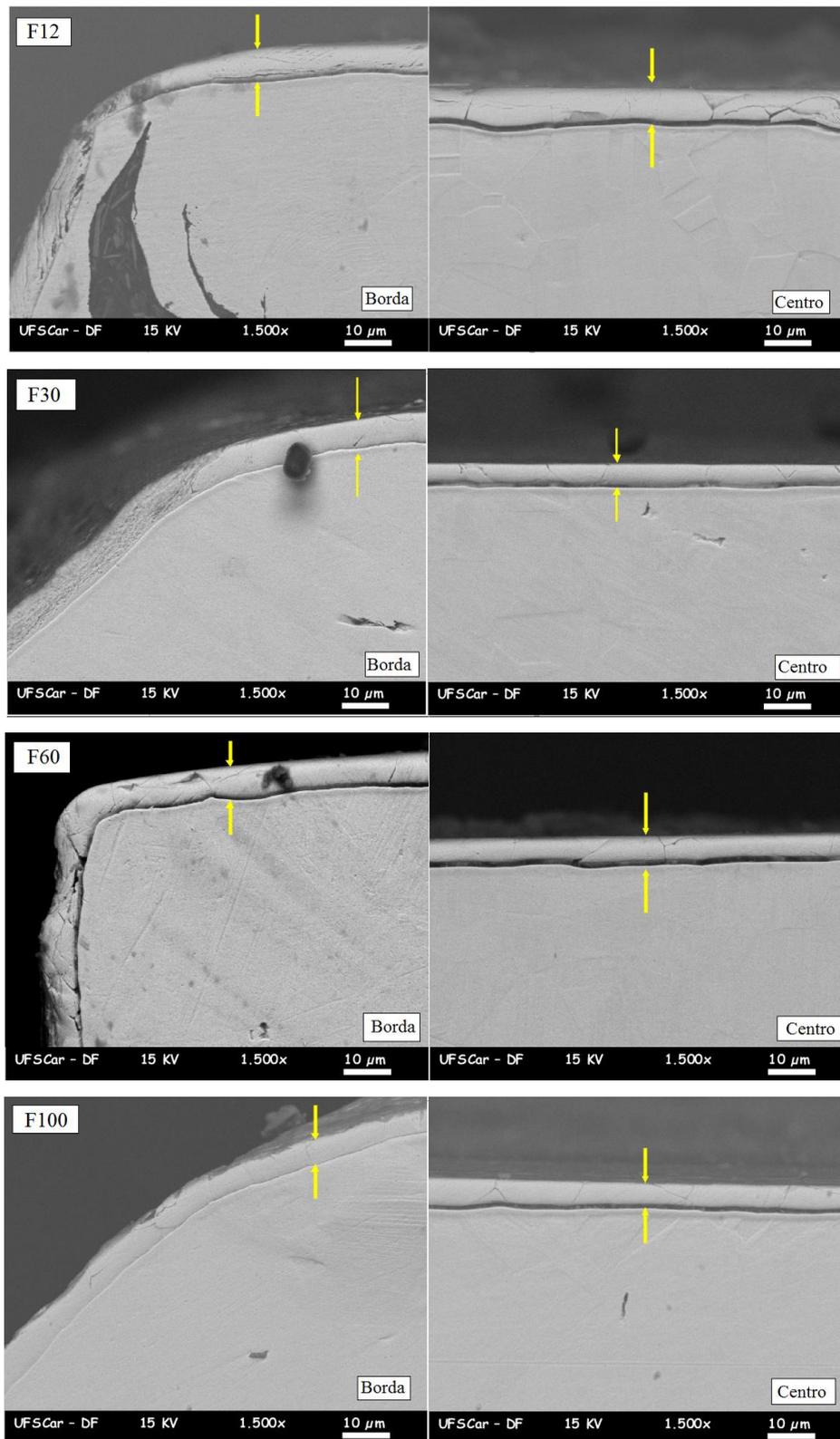


Figura 28: Camada nitretada das amostras F6, F12, F30, F60 e F100, cortadas transversalmente.

A tabela 3 apresenta a espessura da camada nitretada na borda e no centro das amostras. Os mesmos dados são apresentados graficamente na figura 29.

Tabela 3: Espessura da camada nitretada na borda e no centro das amostras

	F6	F12	F30	F60	F100
Borda (μm)	$5,9 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,4$	5 ± 1
Centro (μm)	$5,0 \pm 0,8$	8 ± 1	$4,7 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,6$

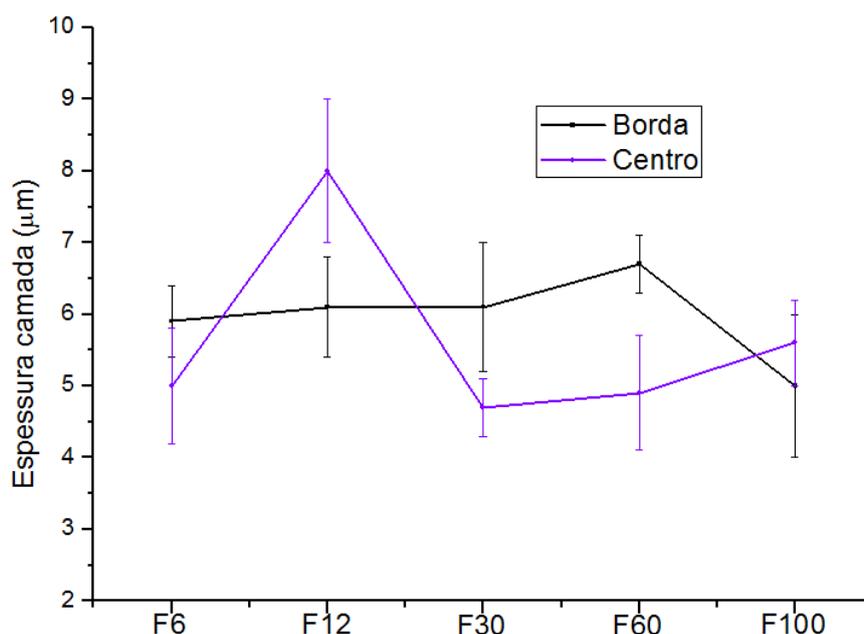


Figura 29: Espessura da camada formada na borda e no centro das amostras

A espessura da camada formada nas bordas não apresentou variação significativa, dentro da incerteza de cada valor, exceto para a amostra F60. A similaridade entre as espessuras na borda, mesmo em diferentes frequências, acontece porque o efeito de borda se sobressai em relação aos parâmetros da nitretação. Já a maior espessura encontrada para a borda da amostra F60 está relacionada com sua geometria. Através da figura 28, que traz as amostras usadas para medir a espessura, é possível notar que somente a F60 tem canto vivo, o que contribui para a concentração de plasma na região, aumentando o efeito de borda.

No centro das amostras, a camada formada na amostra F12 foi cerca de **40%** mais espessa que a média das outras amostras, o que indica que o processo de formação de nitretos parece ser otimizado a 12kHz. Um dos fatores que pode ter contribuído para esse aumento da espessura é que nesta frequência o efeito de borda é minimizado, como

pode ser observado na tabela 2, o que provavelmente permitiu que a interação do plasma com o centro da amostra fosse mais eficiente. Além disso, em todas as amostras a espessura da borda é maior ou, dentro da incerteza, igual à espessura do centro. Porém, na F12 o centro foi mais espesso do que a borda. Esse tipo de comportamento, apesar de pouco comum, já foi observado em nitretações com temperatura e tempo maiores²⁷.

Estudos^{14,27} mostram que a espessura da camada nitretada é mais sensível à variação da temperatura do que à variação de qualquer outro parâmetro, como a pressão^{29,19} e o tempo²⁷, por exemplo. O presente trabalho, assim como outros estudos acerca da frequência da corrente usada na nitretação a plasma^{30,31}, indica que a frequência também não tem grande influência na espessura da camada nitretada, porém parece que, ainda assim, há uma frequência (12 kHz, neste caso) que otimiza a formação da camada nitretada.

6.3 Ensaio de dureza Vickers

A seguir são apresentados os resultados de Microdureza Vickers para cada carga utilizada.

6.3.1 Carga de 10gf

A figura 30a apresenta a dureza ao longo da superfície de todas as amostras, exceto a F30, que é apresentada separadamente na figura 30b, pois seu comportamento foi completamente diferente do apresentado pelas outras amostras. Possivelmente isso aconteceu porque a amostra usada neste ensaio não foi adequadamente polida, influenciando a formação da camada nitretada em sua superfície.

Na figura 30a é possível notar um padrão em todas as amostras: há uma região onde a dureza cai e atinge um valor mínimo, chegando a ser comparável à dureza da matriz no caso das amostras F6 e F60. Essa queda coincide com a região 2, discutida na seção anterior e indicada pelas linhas verticais na figura 30a, por isso a queda na dureza da F12 se restringe a uma região estreita (a região 2 da F12 tem apenas 0,7mm), enquanto nas demais amostras ela se mantém por uma extensão maior. Mais ainda, as amostras F12 e F100 que apresentaram formação de grãos da região 2, figura 27, são também as que tiveram maior dureza nesta região.

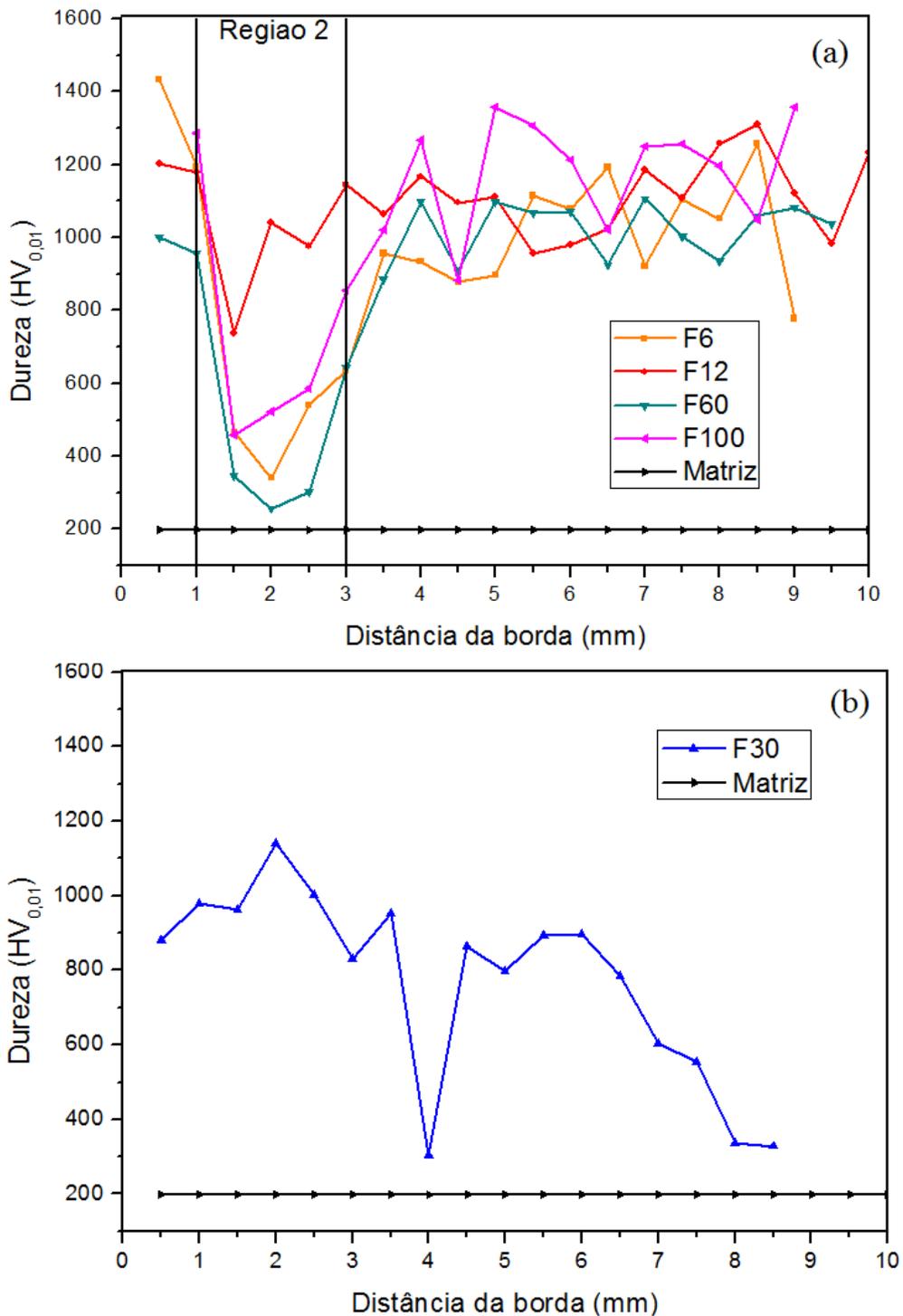


Figura 30: Dureza ao longo da superfície das amostras (a) F6, F12, F60 e F100 (b) F30, com carga de 10gf

Na figura 31 as durezas médias são apresentadas. Elas foram calculadas levando-se em consideração apenas valores obtidos a partir de 4 mm da borda (região 3), onde já não há variações devido ao efeito de borda. A linha horizontal indica a dureza média da matriz.

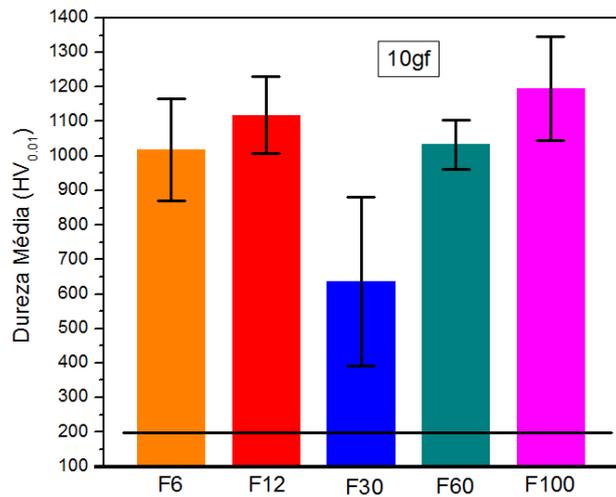


Figura 31: Dureza média das amostras na região central. A linha horizontal indica a dureza média da matriz

Houve pequena variação na dureza média das amostras nitretadas. As amostras F6 e F60, que tiveram a camada nitretada menos espessa, apresentaram dureza média menor, porque mesmo usando uma carga pequena – 10gf, houve influência do substrato, conforme pode ser visto na figura 32, onde a dureza média da região central é apresentada em função da razão p/e (razão entre a penetração do indentador e a espessura da camada nitretada, que deve ser menor do que 1/7 para que não haja influência da matriz). Neste ensaio, foi possível analisar a dureza da camada nitretada sem influência do substrato somente as amostras F12 e F100, cujas durezas médias estão à esquerda da linha pontilhada. Todas as outras amostras, à direita da linha pontilhada, apresentaram influência do substrato.

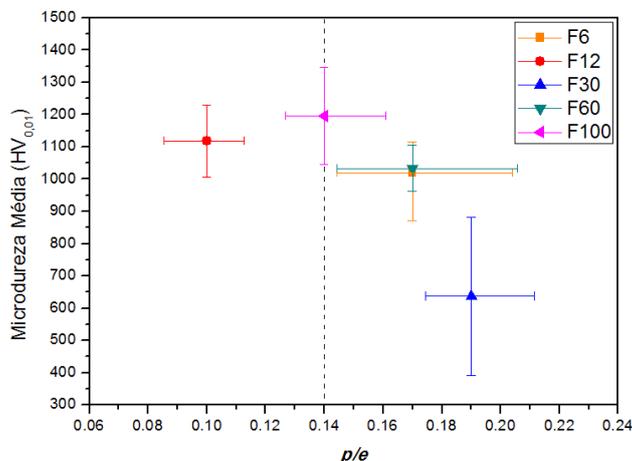


Figura 32: Dureza média na região central em função da razão p/e . A linha pontilhada indica o limite máximo de p/e para que não haja influência do substrato na medida

A figura 32 mostra que a dureza média na região central da camada nitretada, sem influência do substrato, só foi obtida para as amostras F12 e F100, pois estas amostras tiveram a camada nitretada mais espessa na região central. Na F6 e F60 houve influência do substrato, porém tal influência foi pequena, uma vez que o limite para que isso não ocorra é $p/e = 1/7$, enquanto $p/e \approx 1/6$ para tais amostras. Para que essa influência fosse totalmente eliminada, seria necessário o uso de uma carga pouco menor. A F30 se destaca do conjunto pelos motivos citados anteriormente.

6.3.2 Carga de 50gf

No ensaio com 50gf, que foi realizado cronologicamente antes do ensaio com 10gf, a variação da dureza ao longo da superfície das amostras também é visível, conforme apresentada na figura 33. Neste ensaio, a amostra F30 foi substituída por outra que foi adequadamente polida antes da nitretação.

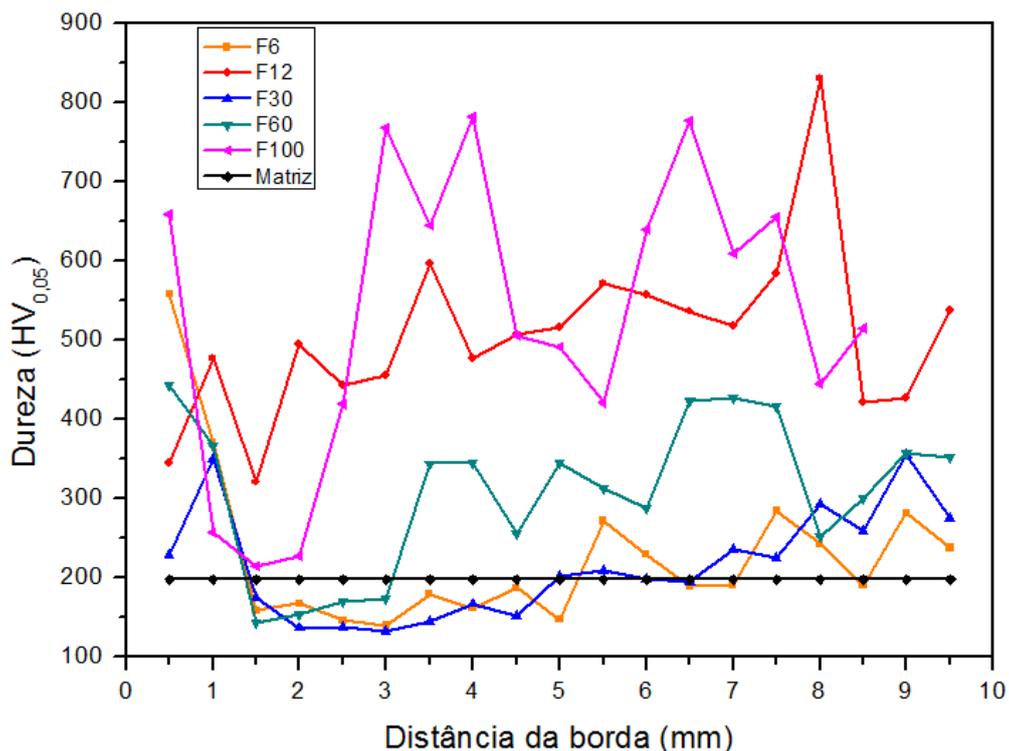


Figura 33: Variação da dureza na superfície das amostras, com carga de 50gf

Novamente, a amostra F12 foi a que apresentou menor variação da dureza ao longo da camada. Já a F100, repetiu o comportamento observado no ensaio anterior e teve uma queda considerável na dureza da região 2 mas que ainda assim permaneceu maior do que a dureza das outras amostras na mesma região. Outro ponto interessante é

a forma como a dureza volta a subir depois da região 2: enquanto na F60 e F100 ela sobe rapidamente, na F6 e F30 ela sobe de forma mais lenta.

Como não houve variação significativa no ensaio de dureza anterior, é de esperar que ao usar uma carga cuja penetração exceda 1/7 da espessura da camada, as amostras com camada mais espessa tenham dureza maior, uma vez que a influência da matriz será menor. Porém, isso acontece apenas em parte: as amostras F12 e F100, que tiveram camadas mais espessas, apresentaram maior dureza média e as amostras F6, F30 e F60 apresentaram dureza média menor. No entanto, a dureza da amostra F60 se destaca deste subconjunto, como pode ser visto na figura 34, mesmo a camada nitretada desta amostra tendo espessura semelhante à das outras 2 (F6 e F30). A linha horizontal indica a dureza média da matriz.

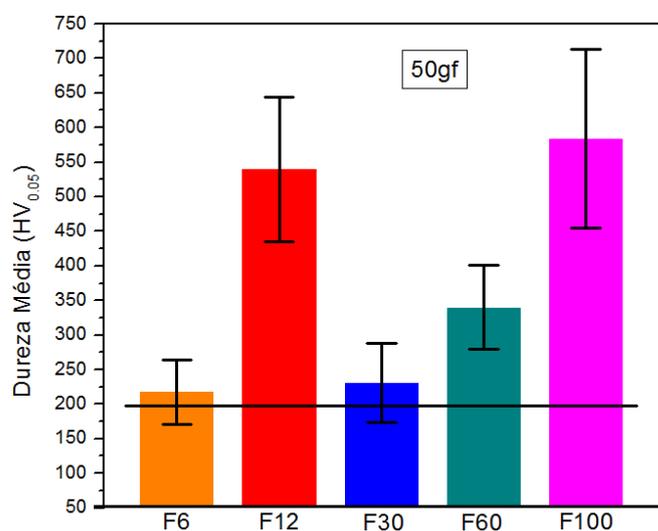


Figura 34: Dureza média das amostras na região central. A linha horizontal indica a dureza média da matriz

Retomando os valores da tabela 2, vemos que entre F6, F30 e F60, a última é a que teve o menor efeito de borda, o que pode ter contribuído com o aumento de sua dureza.

A figura 35 mostra que com 50gf há influência do substrato em todos os valores encontrados para a dureza, sendo que nas amostras onde essa influência foi menor (F12 e F100), a dureza média na região central foi maior.

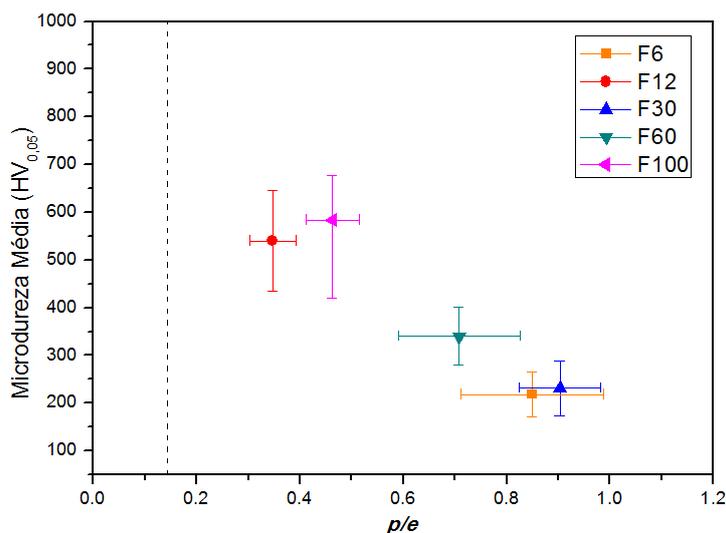


Figura 35: Dureza média na região central em função da razão p/e . A linha pontilhada indica o limite máximo de p/e para que não haja influência do substrato na medida

Na tabela 4 são apresentados os valores de dureza média e da razão p/e para os dois ensaios apresentados neste trabalho.

Tabela 4: Dureza média na região central das amostras e razão p/e

	Dureza média (HV)		Razão p/e	
	10 gf	50 gf	10 gf	50 gf
F6	1019 ± 147	218 ± 47	0,17 ± 0,03	0,8 ± 0,1
F12	1118 ± 111	540 ± 105	0,10 ± 0,01	0,35 ± 0,04
F30	637 ± 245	231 ± 57	0,19 ± 0,02	0,90 ± 0,08
F60	1033 ± 72	340 ± 61	0,17 ± 0,03	0,7 ± 0,1
F100	1196 ± 150	584 ± 129	0,14 ± 0,02	0,46 ± 0,05
Matriz	198 ± 50		-	

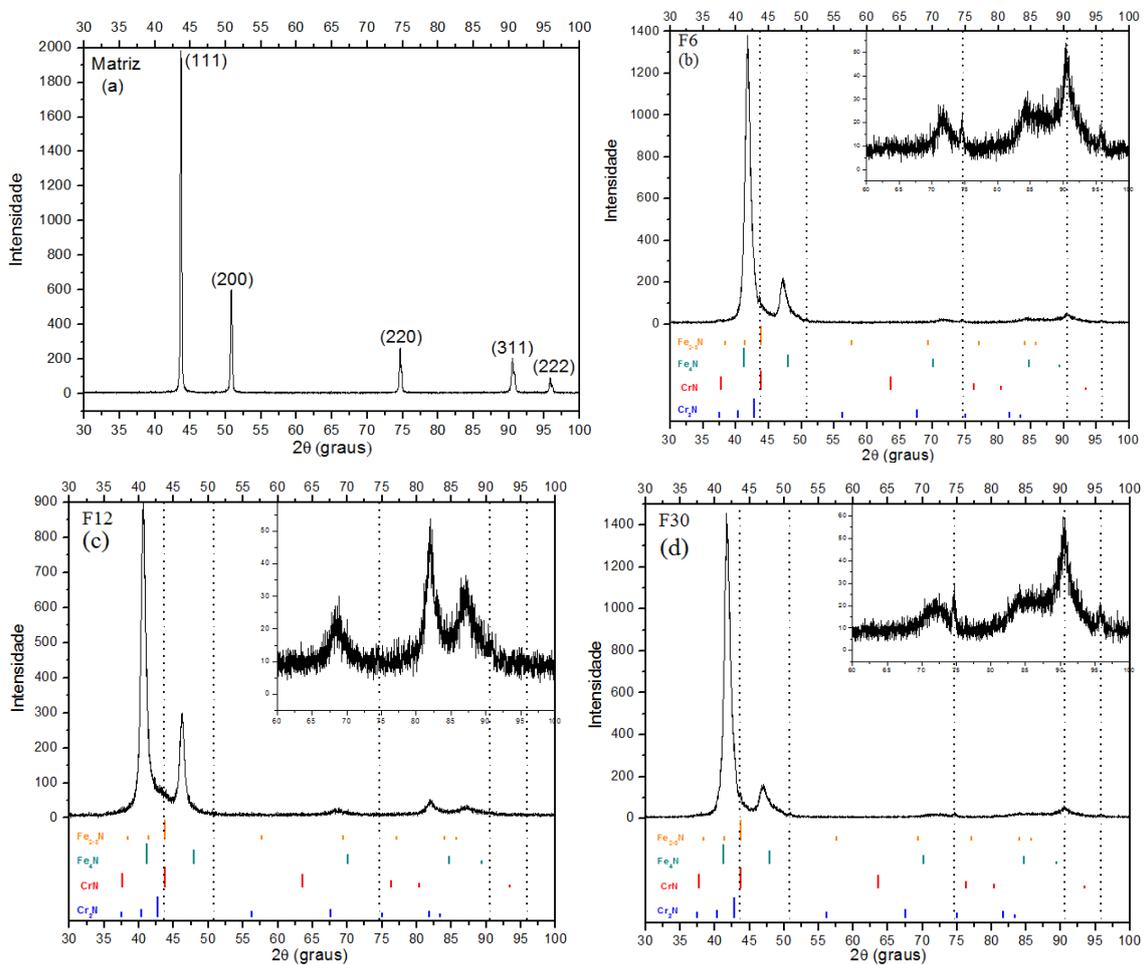
Neste ensaio verificamos que independentemente da frequência usada, a dureza da camada nitretada foi maior do que a da matriz, sendo que a camada nitretada teve dureza semelhante em todas as frequências usadas. Além disso, a variação superficial das amostras causada pelo efeito de borda está diretamente relacionada com o comportamento da dureza ao longo da superfície.

6.4 Difração de Raios X (DRX)

A seguir são apresentados os resultados obtidos com a difração de raios X realizada com diferentes comprimentos de onda λ .

6.4.1 DRX com $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)

Os difratogramas obtidos com um difratômetro convencional $\text{CuK}\alpha$, com feixe de comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, para a matriz e as amostras nitretadas estão apresentados na figura 36, que apresenta também a posição dos picos dos principais nitretos de ferro e de cromo que podem ser formados durante a nitretação. A linha pontilhada indica a posição dos picos da matriz.



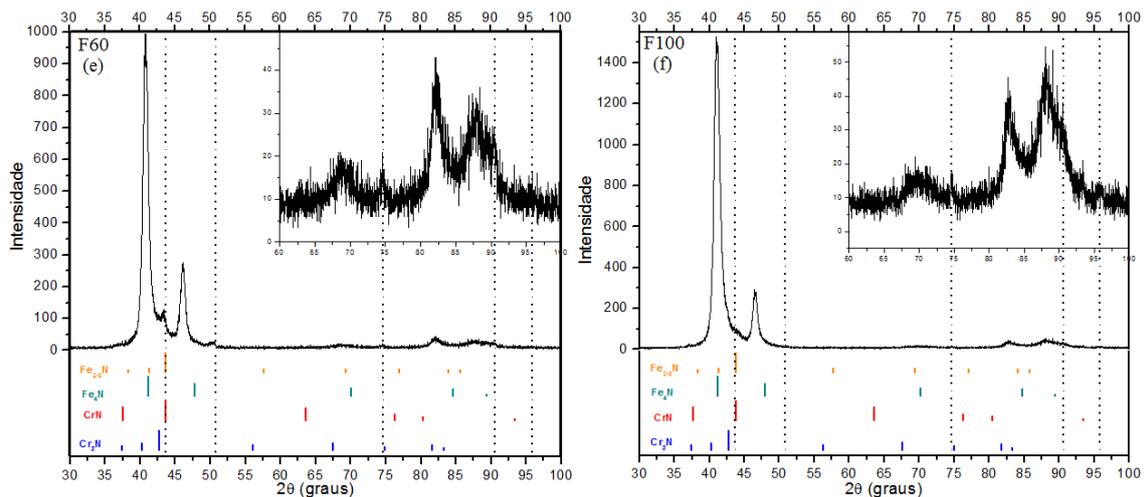


Figura 36: DRX realizada com $\lambda=1,54\text{\AA}$. A linha pontilhada indica a posição dos picos da matriz.

Os difratogramas da figura 36 mostram que, independentemente da amostra, para cada pico de difração da matriz há um pico correspondente, localizado à sua esquerda. Esse pico se refere à austenita expandida^{25,46}, que é a matriz supersaturada de nitrogênio, conhecida como fase γ_N . A tabela 5 mostra que seu deslocamento em relação à matriz varia de acordo com os parâmetros usados durante a nitretação (colunas da tabela 5) e de acordo com o plano cristalino a que se referem (linhas da tabela 5), como também pode ser visto na figura 38. Este aspecto associado ao alargamento dos picos fazem com que a sua estrutura ainda não tenha sido completamente identificada. Alguns autores afirmam que ela permanece como a da matriz de ferro, ou seja, cúbica de face centrada (CFC)^{29,51}, apenas expandindo devido à difusão de nitrogênio; outros afirmam que o nitrogênio, ao difundir na estrutura cúbica do ferro, causa-lhe uma distorção, transformando-a numa estrutura triclínica⁴⁵ e outros ainda que afirmam tratar-se de uma estrutura tetragonal de face centrada⁵⁹. Há também trabalhos que justificam o deslocamento e alargamento anormais dos picos associando a estrutura cristalina a defeitos na rede, como falha de empilhamento²⁹ ou *stress* residual⁵¹. Nenhuma dessas hipóteses, no entanto, é conclusiva.

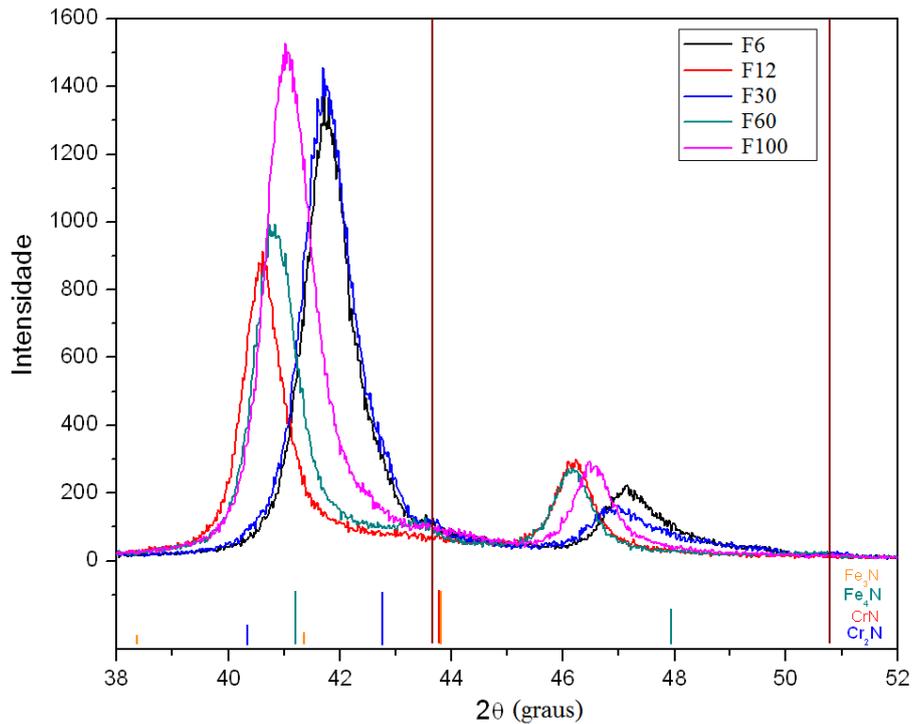


Figura 38: Deslocamento dos picos (111) e (200) das amostras nitretadas em relação à matriz, indicada pelas linhas verticais

Tabela 5: Diferença entre os picos (111) e (200) da matriz ($2\theta_{\gamma}$) e da fase γ_N ($2\theta_{\gamma_N}$)

	F6	F12	F30	F60	F100
$2\theta_{\gamma(111)} - 2\theta_{\gamma_N(111)}$ ($\pm 0,2^\circ$)	1.9	3.06	1.94	2.88	2.61
$2\theta_{\gamma(200)} - 2\theta_{\gamma_N(200)}$ ($\pm 0,2^\circ$)	3.62	4.58	3.88	4.62	4.25

Para uma análise mais detalhada da fase γ_N é interessante que os picos tenham intensidade suficiente para que sua posição possa ser identificada de forma clara. Como ao usar um difratômetro convencional a intensidade dos picos (220), (311) e (222) chegou a apenas 5% da intensidade do pico (111), foi realizada DRX com luz síncrotron, somente no intervalo que compreende esses picos. O resultado é apresentado a seguir.

6.4.2 DRX com luz síncrotron ($\lambda=1.17 \text{ \AA}$)

A figura 37 mostra a DRX realizada com luz síncrotron. Nela, os picos da matriz são bem visíveis em todas as amostras porque, para o comprimento de onda usado

($\lambda=1,17\text{\AA}$), a penetração dos raios X é de $12,9\mu\text{m}$ já na região do pico (220), que é maior do que a camada nitretada mais espessa (F12 - $8\mu\text{m}$).

Além disso, os picos (220), (311) e (222) referentes à γ_N são mais visíveis, com intensidade cerca de 10 vezes maior do que na DRX realizada com difratômetro convencional, o que minimiza ruídos e faz com que seja mais fácil definir o ângulo onde ocorrem. Apenas o pico do plano (222), das amostras F6 e F30, não puderam ser identificados, por estarem muito próximos ao pico (311) da matriz.

Sendo possível identificar os ângulos onde ocorrem os picos da γ_N , podemos fazer uma análise mais detalhada sobre esta fase, que é apresentada na seção seguinte.

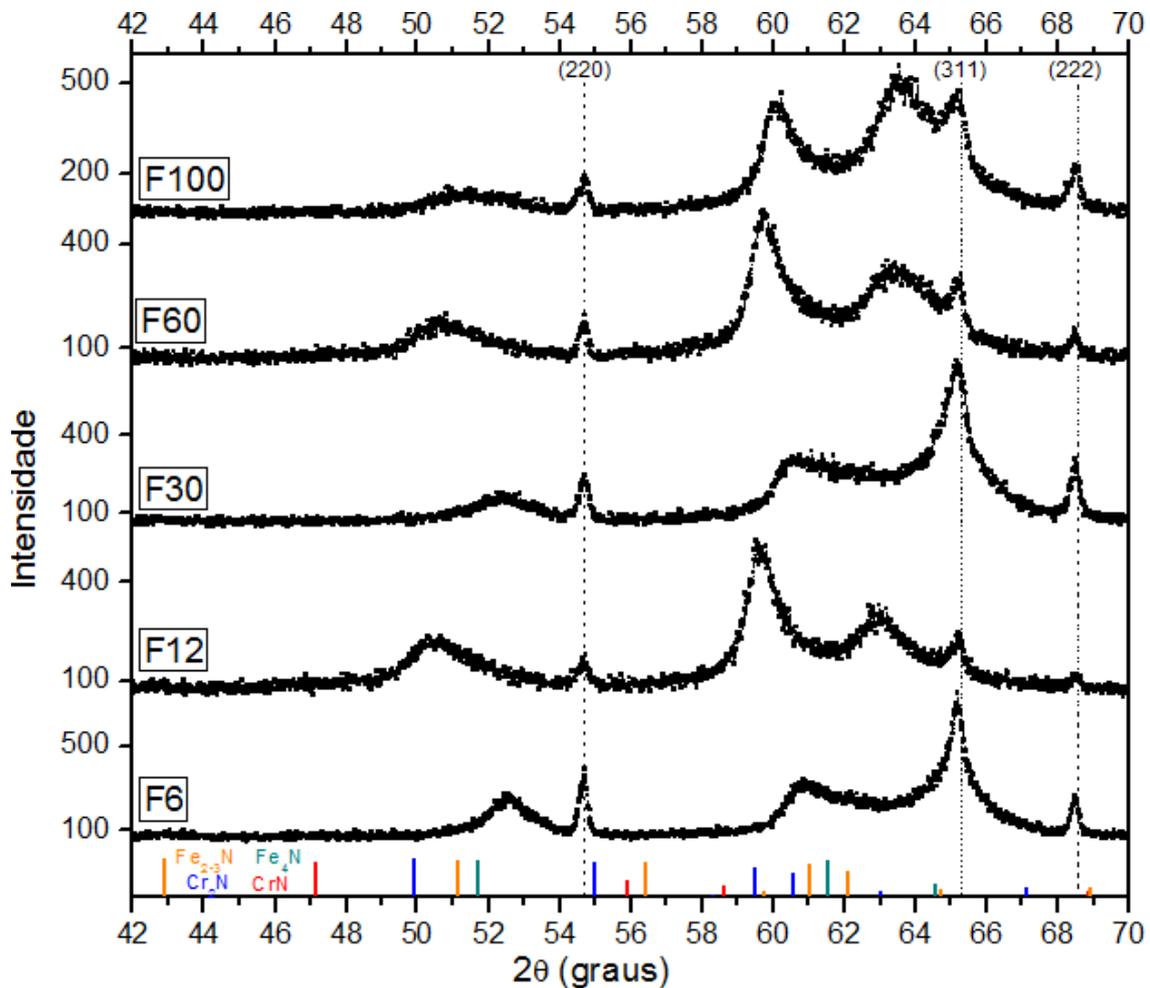


Figura 37: DRX realizada com $\lambda=1,17\text{\AA}$

6.4.3 Parâmetro de rede (a_{γ_N}) e concentração de nitrogênio (C_N) da fase γ_N

Para calcularmos o parâmetro de rede de uma estrutura é necessário antes saber que tipo de estrutura estamos estudando. Fewell *et al*⁴⁵, propõe que a estrutura da fase

γ_N seja triclínica, porém muito próxima à da matriz (CFC). Um dos motivos para esta afirmação é a ausência de picos referentes a outros planos, que não os mesmos observados da matriz, ((111), (200), (311), (220) e (222), no intervalo aqui estudado), que é cúbica. Por este motivo, neste trabalho, desconsideramos a possibilidade de a austenita expandida ter uma estrutura tetragonal ou qualquer outra com pequeno grau de simetria. A estrutura proposta por Fewell, apesar de ser uma triclínica, tem parâmetros de rede $a=b=c$ e uma distorção ε nos ângulos, conforme discutido na seção 4.2.2.3. Porém, se esta fosse sua estrutura, a distorção ε faria com que os picos de cada plano da família {111} não fossem todos coincidentes – como acontece numa estrutura cúbica, por exemplo – mas ocorreria em ângulos diferentes, causando um alargamento ainda maior no pico (111). Como isso também não é observado nos difratogramas obtidos, a estrutura triclínica também não foi considerada.

Diante disso, no tratamento que se segue consideramos que a γ_N permanece cúbica (CFC). A tabela 6 apresenta o parâmetro de rede calculado para cada pico de difração da matriz. O mesmo é feito para os picos da γ_N , que são apresentados na tabela 7. Tais valores foram obtidos através da equação 12.

Tabela 6: Parâmetros de rede da matriz a_γ

(hkl)	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	d (Å) $\pm 0,2\%$	a_γ (Å) $\pm 0,2\%$
(111)	43,7	2,07	3,585
(200)	50,8	1,80	3,592
(220)	74,6	1,27	3,592
(311)	90,6	1,08	3,594
(222)	95,9	1,04	3,593
Valor Médio a_γ (Å)			$3,591 \pm 0,003$

Tabela 7: Parâmetros de rede da fase γ_N , calculados para estrutura CFC

(hkl)	F6		F12		F30		F60		F100	
	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	$a_{\gamma N}$ (Å) $\pm 0,5\%$	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	$a_{\gamma N}$ (Å) $\pm 0,5\%$	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	$a_{\gamma N}$ (Å) $\pm 0,5\%$	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	$a_{\gamma N}$ (Å) $\pm 0,5\%$	2θ (°) $\pm 0,2^\circ$	$a_{\gamma N}$ (Å) $\pm 0,5\%$
(111)	41.8	3.74	40.6	3.84	41.8	3.74	40.8	3.83	41.1	3.80
(200)	47.2	3.85	46.2	3.93	47.0	3.86	46.2	3.93	46.5	3.90
(220)	52.6	3.73	50.5	3.88	52.5	3.74	50.7	3.86	51.4	3.82
(311)	60.8	3.83	59.7	3.90	60.6	3.84	59.7	3.90	60.1	3.88
(222)	-	-	63.0	3.88	-	-	63.4	3.85	63.5	3.85

Apesar de termos considerado uma estrutura cúbica, o parâmetro de rede apresentado na tabela 7 varia para cada plano cristalino. Esse é um resultado, que apesar de parecer inconsistente, concorda com a literatura⁴⁵, com $a_{200} > a_{hkl}$ para todas as amostras estudadas. Porém, a relação $a_{111}=a_{220}=a_{311}$, destacada por Fewell, não é satisfeita, já que observamos que $a_{311} > a_{220} \geq a_{111}$. Essa variação no parâmetro de rede é resposta às diferentes concentrações de nitrogênio em cada plano cristalino, apresentadas na tabela 8, que foram calculadas pela equação 13.

Tabela 8: Concentração de Nitrogênio na fase γ_N , com incerteza de $\pm 2\%$

Plano Cristalino	Concentração de Nitrogênio (C_N)(%)				
	F6	F12	F30	F60	F100
(111)	17,0	28,9	17,0	27,0	24,2
(200)	29,5	38,6	31,2	38,7	35,2
(220)	16,0	33,2	17,0	31,1	25,8
(311)	27,6	35,1	28,8	34,9	32,5
(222)	-	32,6	-	30,1	29,5

A variação na C_N de acordo com o plano cristalino já foi observada anteriormente^{18,60}. Ozturk *et al*⁵¹, que analisaram somente os picos (111) e (200), verificaram que a penetração de nitrogênio no plano (200) é mais profunda do que no plano (111), o que explica a maior C_N encontrada para o plano (200). Eles atribuíram essa diferença a *stress* residual, causado pela nitretação. Já Templier *et al*¹⁸ analisaram do pico (111) até o pico (311) e concluíram que C_N decresce nos planos cristalinos na seguinte ordem: $C_N(200) > C_N(311) > C_N(220) \geq C_N(111)$, que é o mesmo resultado obtido neste trabalho, dentro das incertezas. Segundo eles, isso ocorre porque o *stress* causado pela nitretação a plasma induz rotação na rede, o que influencia a C_N em cada plano cristalino e pode também causar falha de empilhamento.

No entanto, numa tese defendida recentemente²⁹, que não analisa cada pico de difração separadamente e propõe que a fase γ_N tenha estrutura CFC com falha de empilhamento, retoma uma ideia proposta em 1995 por Ozturk *et al*⁵¹, na qual os picos da fase γ_N não se referem a apenas uma fase γ_N , mas seriam na verdade a soma de “subpicos” de diversas fases γ_N , que diferem entre si pela C_N de cada uma delas. Assim, a camada nitretada seria composta de várias subcamadas da fase γ_N , conforme

exemplificado na figura 39a, sendo a γ_N mais externa, $\gamma_N(7)$, a mais rica em nitrogênio e a $\gamma_N(1)$, mais próxima da matriz, a que possui menor C_N .

De acordo com Picard *et al*⁴⁶, quanto maior a C_N , menores são os ângulos onde ocorrem os picos de difração da fase γ_N . Dessa forma, o pico de difração da $\gamma_N(7)$ seria o pico mais à esquerda, seguido pelo pico da $\gamma_N(6)$ e assim, sucessivamente, conforme ilustrado na figura 39b. Essa “distribuição” de picos da fase γ_N causaria o pico alargado observado na DRX. Ainda neste trabalho citado anteriormente²⁹, é retomada a ideia de que a diferença entre o deslocamento de cada pico em relação à matriz, que é o fator responsável pelos diferentes parâmetros de rede encontrados para cada plano e, conseqüentemente pelas diferentes C_N , seria causada por falhas de empilhamento⁶¹, resultado do processo de nitretação.

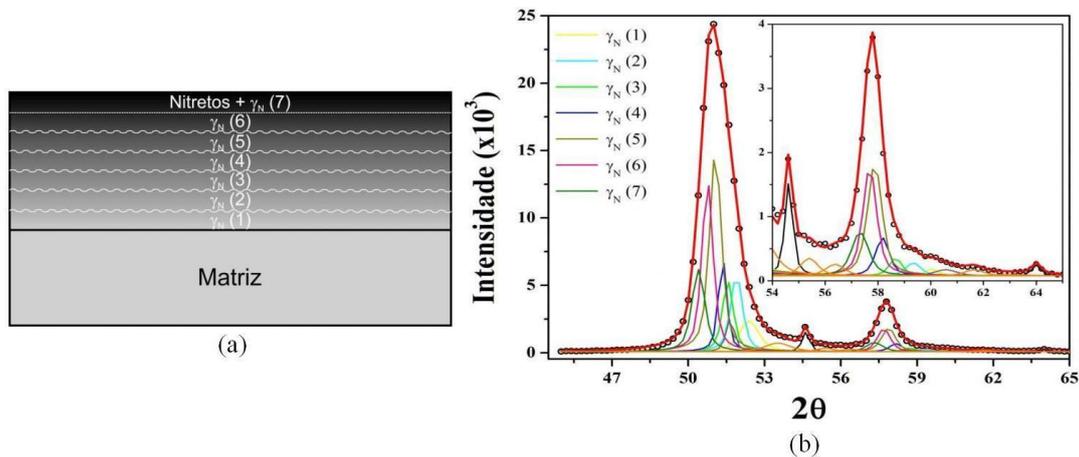


Figura 39: (a) subcamadas da fase γ_N (b) “subpicos” referentes às subcamadas²⁹

Independentemente do tipo de leitura que se faça dos dados obtidos, parece que o *stress* causado pela nitretação a plasma tem papel de destaque no difratograma obtido da fase γ_N .

De qualquer forma, se tomarmos somente os dados referentes ao plano (200), que é uma forma encontrada na literatura de se analisar tais dados²⁷, vemos que as amostras F12 e F60 tiveram praticamente a mesma C_N , indicando que esta parece não ter relação direta com a espessura da camada nitretada, uma vez que a camada da F60 apresentou uma espessura cerca de 40% menor do que a da F12.

6.5 Microscopia de Força Magnética (MFM)

A figura 40 mostra as imagens feitas nas amostras (em corte transversal) por MFM (imagens amareladas) e, para efeito de comparação, também são apresentadas as imagens feitas por MEV (imagens em tons de cinza). A seta indica toda a extensão da camada nitretada, à esquerda das figuras.

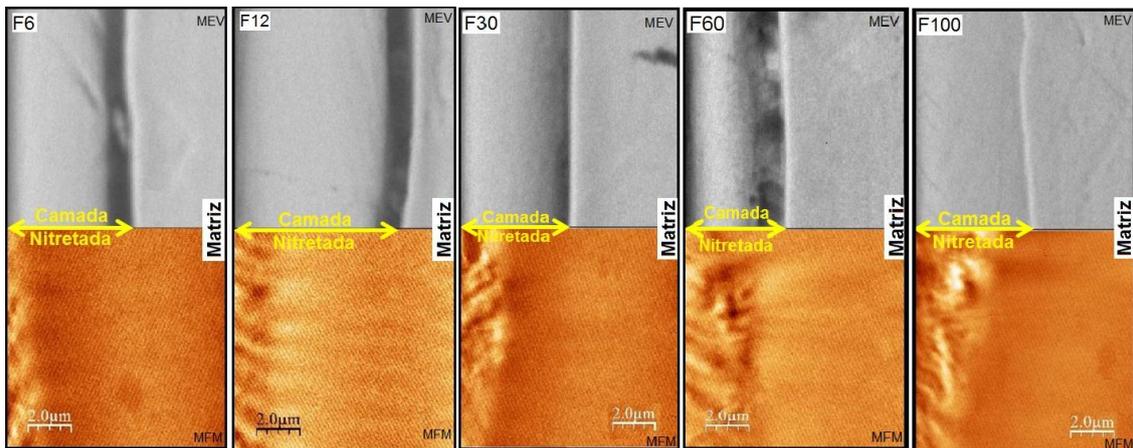


Figura 40:Imagens de MFM das amostras. Para efeito de comparação, são apresentadas também as imagens de MEV da mesma região(imagens em tons de cinza).

É possível notar que na superfície das amostras há a formação de domínios ferromagnéticos¹⁷, contudo esses domínios não se estendem por toda a camada nitretada, ficando restritos apenas à região mais superficial. A tabela 9 mostra a extensão desses domínios. A espessura da camada nitretada é reapresentada, para efeito de comparação.

Tabela 9: Extensão dos domínios ferromagnéticos. A espessura da camada nitretada é reapresentada para efeito de comparação

	F6	F12	F30	F60	F100
Domínios Ferromagnéticos (μm)	1,87 ± 0,03	1,8 ± 0,1	2,39 ± 0,08	3,48 ± 0,08	3,84 ± 0,08
Camada nitretada (μm)	5,0 ± 0,8	8 ± 1	4,7 ± 0,4	4,9 ± 0,8	5,6 ± 0,6

Uma das razões para que a camada nitretada apresente distinção entre regiões ferromagnéticas e paramagnéticas é que, se houve formação de nitretos ferromagnéticos, eles se concentram na região mais superficial da camada nitretada. No

entanto, mesmo sem haver nitretos ferromagnéticos, estudos indicam que a fase γ_N se torna ferromagnética⁵¹ quando C_N atinge valores altos (aparentemente, esta transição não depende apenas da C_N , mas também do tipo de aço, conforme discutido na seção “Nitretos de Ferro”). Como C_N na fase γ_N é maior na superfície, diminuindo ao longo da camada nitretada^{62,17}, é de se esperar que, uma vez que haja formação de fase γ_N ferromagnética, esta se encontre também na região mais superficial da camada nitretada. Além disso, embora a amostragem seja pequena, aparentemente não há relação entre a espessura da camada nitretada e a extensão do domínio ferromagnético, já que este parece ter aumentado linearmente com o aumento da frequência.

A figura 40 mostra ainda que os domínios ferromagnéticos da amostra F12 são mais homogêneos do que nas outras amostras. Isso parece estar relacionado com a C_N e a espessura da camada nitretada, pois foi observado, no AISI 316L, que em C_N mais altas e espessuras maiores¹⁷, há a formação de uma região intermediária, bem definida e paramagnética, entre os domínios ferromagnéticos e a matriz, enquanto que para C_N e espessuras menores⁶², somente os domínios ferromagnéticos “desordenados” são observados.

Aliando as imagens de MFM à DRX, que indicou somente a formação da fase γ_N , verificamos que é bastante razoável propor que há a formação de diferentes fases γ_N , conforme figura 39a, pois através da MFM fica claro que há tanto fases paramagnéticas quanto fases ferromagnéticas na camada nitretada. Dessa forma, a região ferromagnética seria composta por fases γ_N com maior C_N , cujos picos de difração na DRX ocorrem em ângulos mais deslocados para a esquerda, enquanto a região paramagnética seria composta por fases γ_N com menor C_N e, conseqüentemente com picos de difração em ângulos menos deslocados. Essa “distribuição” de picos é observada então como picos bastante alargados da DRX.

6.6 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A figura 41 apresenta os espectros da EM obtidos por CEMS. As informações obtidas se referem à profundidade de cerca de 0,2 μ m.

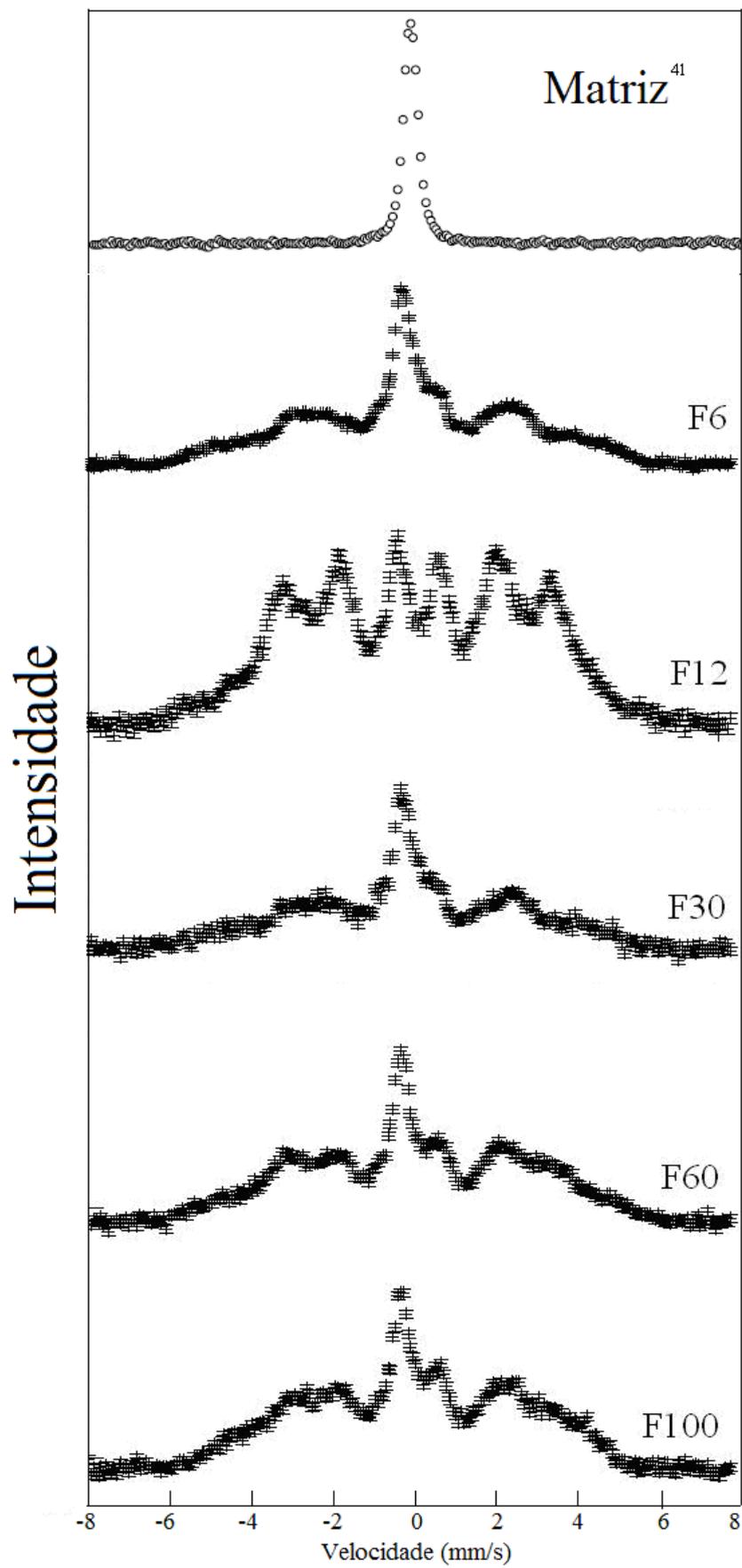


Figura 41: Espectros Mössbauer

Os espectros obtidos não são apenas singletos, dubletos ou sextetos separados, mas sim, a soma de todas as interações hiperfinas das fases presentes. A figura 41 mostra que a amostra F12 foi a que teve mais interações magnéticas (sextetos) entre as amostras estudadas. Além disso, os espectros das amostras F6 e F30 são parecidos, bem como o das F60 e F100, estes apresentando o pico à direita do pico central mais intenso, um pouco mais definido.

A seguir são apresentados os espectros de cada amostra separadamente, bem como os parâmetros hiperfinos obtidos com o ajuste e as respectivas fases formadas. Através do pré-ajuste, realizado por distribuição, obtivemos os parâmetros hiperfinos do singleto e do dubleto, bem como os parâmetros hiperfinos médios da distribuição. O pré-ajuste da amostra F12 é mostrado como exemplo na figura 42a. Como o espectro obtido é resultado de diversas fases, que apresentam parâmetros hiperfinos distintos, foi necessário usar duas distribuições: uma que ajustasse melhor as fases com maior deslocamento isomérico (δ) e outra que ajustasse melhor as fases com menor δ , sendo que todos os deslocamento isoméricos são em relação ao α -Fe. Estas distribuições nas cores laranja e verde respectivamente, são apresentadas na figura 42b, que mostra a probabilidade da distribuição dos campos hiperfinos magnéticos (Bhf).

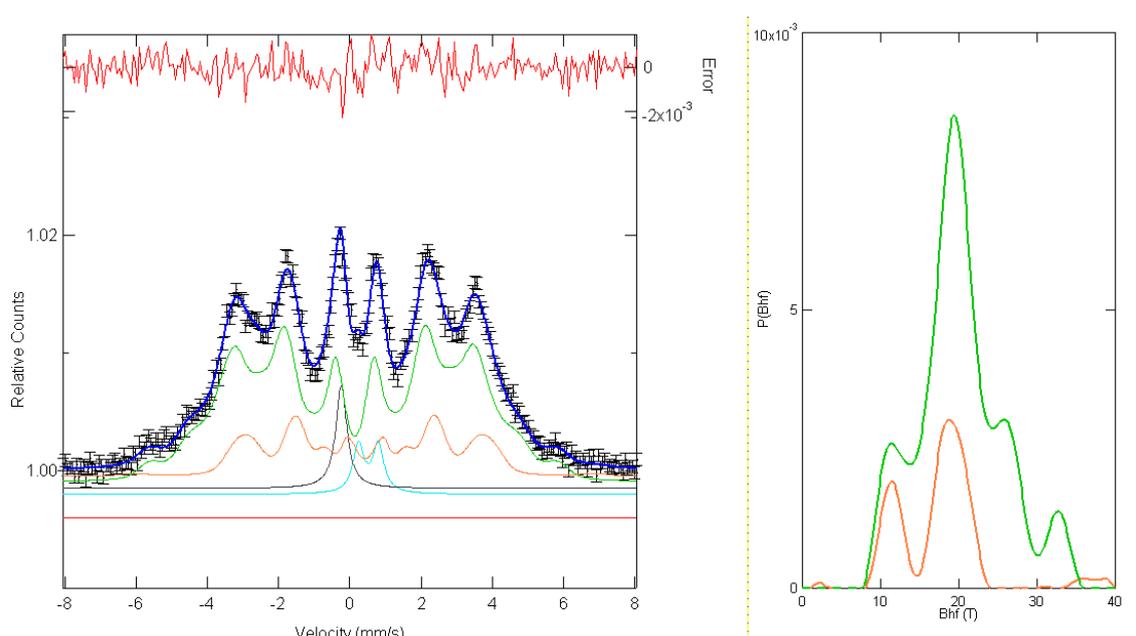


Figura 42: Ajuste dos espectros: (a) pré-ajuste (b) probabilidade da distribuição dos campos hiperfinos magnéticos (Bhf)

Com este ajuste já seria possível identificar as fases presentes nas amostras, pois através da figura 42b podemos apontar grosseiramente os campos hiperfinos magnéticos de cada fase presente, porém, não seria possível quantificar tais fases. A fim de contornar essa situação, foi feito também o ajuste por sítio, através do qual os campos hiperfinos magnéticos de cada fase foram obtidos, bem como a fração da área relativa de cada fase presente.

Cabe ressaltar que os campos magnéticos hiperfinos das fases Fe-N presentes no aço inoxidável nitretado estão compreendidos em um intervalo de valores, que são apresentados nas tabelas 10, 11 e 12 para as fases magnéticas $\gamma_N(m)$, γ' e ϵ^M , respectivamente. Essa ampla faixa de valores dificulta a identificação das fases. Uma maneira de contornar essa situação seria ajustar também o desdobramento quadrupolar ϵ , não apresentado nas tabelas 10 e 12, e o desvio isomérico δ de cada fase. No entanto, na literatura, os valores encontrados para esses parâmetros também variam. Dessa forma, teríamos 3 parâmetros para serem ajustados em cada fase, sendo que, para cada amostra o ajuste foi feito usando-se entre 8 e 10 fases. Diante disso, optamos por usar um critério anteriormente adotado⁵⁵, fazendo uma análise que considera apenas o campo hiperfino, tornando esta análise, de certa maneira, preliminar. Os parâmetros hiperfinos das fases paramagnéticas ϵ^P e $\gamma_N(p)$ são apresentados nas tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 10: Parâmetros hiperfinos da fase $\gamma_N(m)$

Fase $\gamma_N(m)$		
Bhf (T)	δ (mm/s)	ref
15.6 ± 0.1	0.293 ± 0.006	51
14.6 ± 0.1	0.278 ± 0.009	51
13.0 ± 0.1	0.288 ± 0.013	51
12.4 ± 0.2	0.22 ± 0.02	51
12.8 ± 0.4	0.22 ± 0.06	51
20	0.22	63
17	0.17	63

Tabela 11: Parâmetros hiperfinos da fase γ' . Os sítios (1) e (2) se referem aos sítios mostrados na figura 6

Fase γ'^{64}			
Sítio	Bhf (T)	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)
Fe (1)	$34.1 \pm .01$	0.25 ± 0.01	-
Fe (2)	21.7 ± 0.1	0.33 ± 0.01	0.12 ± 0.01

Tabela 12: Parâmetros hiperfinos da fase ϵ^M . A notação Fe (0), Fe (1), Fe (2) e Fe (3), se referem ao número de átomos de nitrogênio vizinhos ao ferro.

Fase ϵ									
Fase	Fe (0)		Fe (1)		Fe (2)		Fe (3)		ref
	Bhf (T)	δ (mm/s)							
$\epsilon - \text{Fe}_{2,4}\text{N}$					18.6	0.35	8.4	0.41	41
$\epsilon - \text{Fe}_{2,47}\text{N}$					21.1	0.32	11.0	0.40	65
$\epsilon - \text{Fe}_{2,5}\text{N}$			25.0	0.49	15.0	0.49			41
$\epsilon - \text{Fe}_{2,6}\text{N}$					21.2	0.35	14.1	0.60	65
$\epsilon - \text{Fe}_{2,66}\text{N}$					22.0	0.34	11.2	0.41	65
$\epsilon - \text{Fe}_{2,67}\text{N}$			27.3	0.26	20.5	0.34	9.9	0.40	41
$\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$	29.8	0.23			23.8	0.31			66
$\epsilon - \text{Fe}_{3,2}\text{N}$			28.4		22.7		13.0		67
$\epsilon - \text{Fe}_{3,2}\text{N}$			29.8	0.24	23.8	0.33			41

Tabela 13: Parâmetros hiperfinos da fase ϵ^P

	Fase ϵ^P		
	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	ref.
$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$	0,47	0,38	68
$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$	0,62	0,23	68
$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$	0,35	0,41	68
$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$	0,35	0,04	68
$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$	0,26	0,40	68
$\epsilon - \text{Fe}_{2,47}\text{N}$	0,86	0,31	65
$\epsilon - \text{Fe}_{2,6}\text{N}$	0,70	0,30	65
$\epsilon - \text{Fe}_{2,66}\text{N}$	0,66	0,49	65

Tabela 14: Parâmetros hiperfinos da fase $\gamma_N(p)$

Fase $\gamma_N(p)$	δ (mm/s)	0,22	0,03	-0,10	-0,14	-0,20
	ref.	32	68	29	68	69

A figura 43 e a tabela 15 apresentam o espectro e os parâmetros hiperfinos ajustados para a amostra F6. Da mesma forma, as figuras 44 a 47 e tabelas 16 a 19 seguintes, apresentam para as amostras: F12, F30, F60 e F100, respectivamente.

Amostra F06

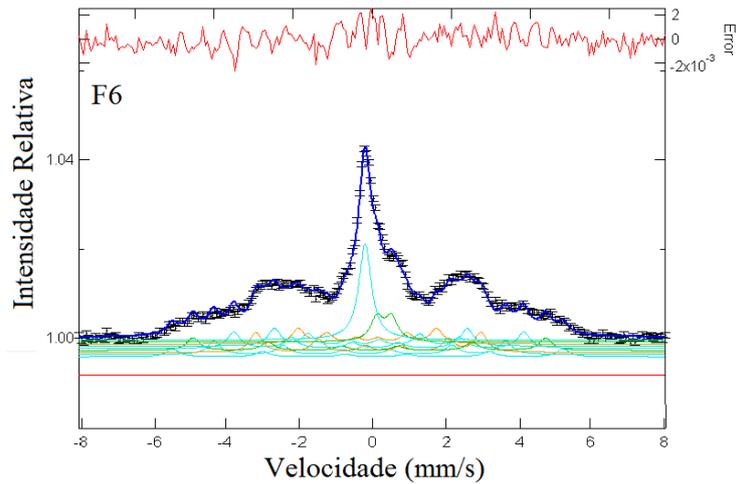


Figura 43: Espectro Mössbauer da amostra F6 ajustado

Tabela 15: Parâmetros hiperfinos da F6. Incerteza de 3 a 4%

F6				
Área	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Fase	ref
17%	-0,07	-	γ_N (p)	29
9%	0,42	0,37	ϵ -Fe ₂ N	68
Área	Bhf (T)		Fase	ref
13%	15,1		γ_N (m)	51
14%	17,7		γ_N (m)	63
11%	10,8		ϵ -Fe _{2,47} N	65
12%	22,7		ϵ -Fe _{3,2} N	67
10%	22,9		ϵ -Fe _{2,66} N	65
9%	29,7		ϵ -Fe _{3,2} N	41
6%	30,7		ϵ -Fe _{3,2} N	41

Através da EM vemos que nesta amostra houve formação não só da fase γ_N (magnética e paramagnética), mas também da fase ϵ que, segundo a literatura²⁷ é a primeira fase formada durante a nitretação.

Amostra F12

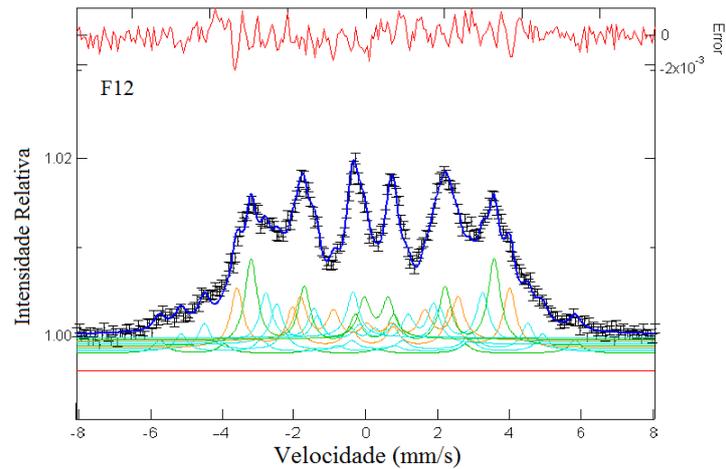


Figura 44: Espectro Mössbauer da amostra F12 ajustado

Tabela 16: Parâmetros hiperfinos da F12. Incerteza de 3 a 4%

F12				
Área	δ (mm/s)	ε (mm/s)	Fase	ref
3%	-0,22	-	γ_N (p)	69
5%	0,38	0,62	ε -Fe ₂ N	68
Área	Bhf	Fase	ref	
17%	12,5	γ_N (m)	51	
11%	12,5	γ_N (m)	51	
13%	17,2	γ_N (m)	63	
22%	19,3	ε -Fe _{2,67} N	41	
7%	25,7	ε -Fe _{2,5} N	41	
4%	28,7	ε -Fe ₃ N	66	
15%	21,7	γ'	64	
3%	33,0	α''	55	

Esta amostra apresentou as mesmas fases que a F6, mais a fase γ' , que é formada em seguida da ε . Também houve formação da fase α'' , que está relacionada com efeitos de tensão e foi observada somente nesta amostra, provavelmente em função da espessura da camada nitretada obtida nesta amostra ter sido a maior. Além disso, a F12 teve a maior fração da fase γ_N magnética (40%) entre o conjunto estudado. Este resultado está de acordo com a literatura, que diz que a γ_N se torna ferromagnética para altas C_N , resultado obtido na DRX, apresentado na tabela 8.

Amostra F30

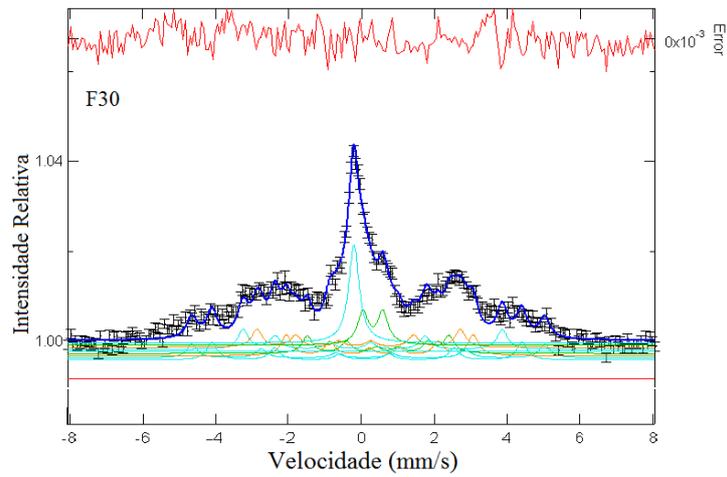


Figura 45: Espectro Mössbauer da amostra F30 ajustado

Tabela 17: Parâmetros hiperfinos da F30. Incerteza de 3 a 4%

F30				
Área	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Fase	ref
17%	-0,09		γ_N (p)	29
11%	0,43	0,55	ϵ -Fe ₂ N	68
Área	Bhf			ref
14%	15,9		γ_N (m)	51
12%	17,3		γ_N (m)	63
12%	12,0		ϵ -Fe _{2,66} N	65
12%	26,4		ϵ -Fe _{2,67} N	41
9%	30,0		ϵ -Fe _{3,2} N	41
13%	22,0		γ'	64

A amostra F30 teve quantidades semelhantes das fases γ_N (p) e γ_N (m) às da amostra F6. Ainda em comparação com a F6, houve diminuição da fase ϵ^M , provavelmente em função da formação da fase γ' .

Amostra F60

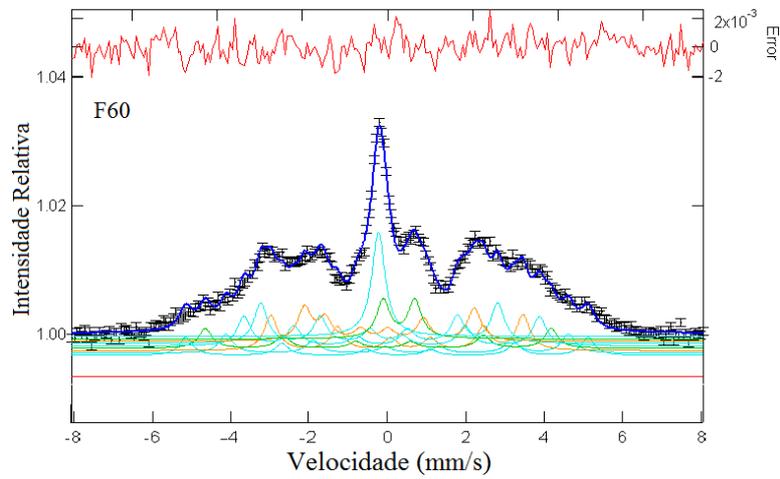


Figura 46: Espectro Mössbauer da amostra F60 ajustado

Tabela 18: Parâmetros hiperfinos da F60. Incerteza de 3 a 4%

F60				
Área	δ (mm/s)	ε (mm/s)	Fase	ref
12%	-0,10		$\gamma_N(p)$	29
9%	0,38	0,74	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	65
Área	Bhf			ref
15%	12,4		$\gamma_N(m)$	51
18%	17,3		$\gamma_N(m)$	63
9%	24,9		$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	66
9%	25,2		$\varepsilon\text{-Fe}_{2,5}\text{N}$	41
17%	29,3		$\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$	41
13%	21,5		γ'	64

Amostra F100

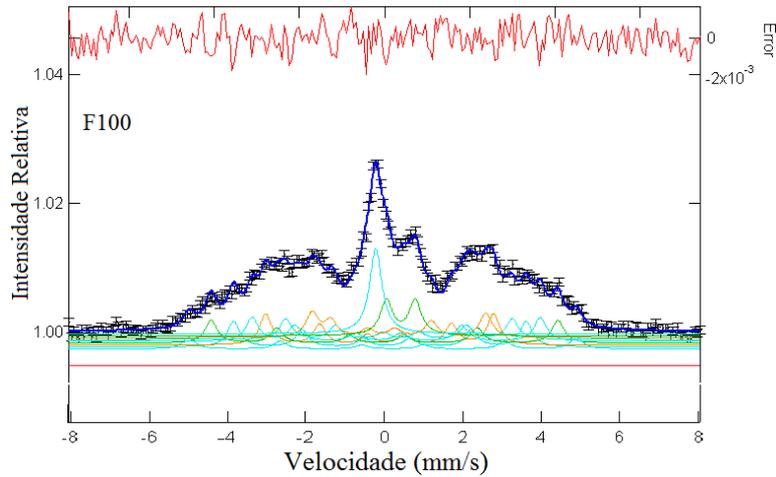


Figura 47: Espectro Mössbauer da amostra F100 ajustado

Tabela 19: Parâmetros hiperfinos da F100. Incerteza de 3 a 4%

F100				
Área	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Fase	ref
11%	-0.10		$\gamma_N(p)$	29
8%	0,49	0.68	ϵ -Fe ₂ N	65
Área	Bhf			ref
13%	12.6		$\gamma_N(m)$	51
11%	16.5		$\gamma_N(m)$	51
16%	16.6		$\gamma_N(m)$	51
12%	25.2		ϵ -Fe _{2.5} N	41
6%	28.2		ϵ -Fe ₃ N	66
12%	21.0		γ'	64
13%	21.3		γ'	64

Nas amostras F60 e F100 houve formação das fases γ_N , ϵ e γ' , sendo que a F100 apresentou a menor fração da fase ϵ e a maior fração da fase γ' .

Na tabela 20 é apresentada a fração (em porcentagem) das fases encontradas para cada amostra. O mesmo é também apresentado na figura 48. A fase ϵ , assim como a γ_N , tem suas componentes magnética e paramagnética apresentadas separadamente.

Tabela 20: Fração das fases formadas em cada amostra

	$\gamma_N(p)$	$\gamma_N(m)$	ε^M	ε^P	γ'	α''
F6	17%	27%	47%	8%	-	-
F12	3%	40%	33%	5%	15%	3%
F30	17%	26%	33%	11%	13%	-
F60	12%	33%	34%	9%	13%	-
F100	11%	38%	17%	9%	25%	-

Na figura 48 é possível acompanhar a evolução das fases em função da frequência usada na nitretação. A fase ε , por ser a primeira fase a ser formada, está presente em todas as amostras. Sua componente paramagnética, ε^P , é formada em menor quantidade do que a ferromagnética, ε^M , e parece não variar significativamente com a variação da frequência. Já ε^M teve uma variação de cerca de 60% entre a fração máxima encontrada na F6 (47%) e a fração mínima, presente na F100 (17%). É interessante notar que a fase ε^M parece estar relacionada com a fase γ' : enquanto a F6 apresenta ε^M máximo e ausência de γ' , F12, F30 e F60 apresentam praticamente a mesma relação entre as duas fases. Finalmente, a F100 apresenta uma diminuição na fração de ε^M que coincide com o aumento de γ' .

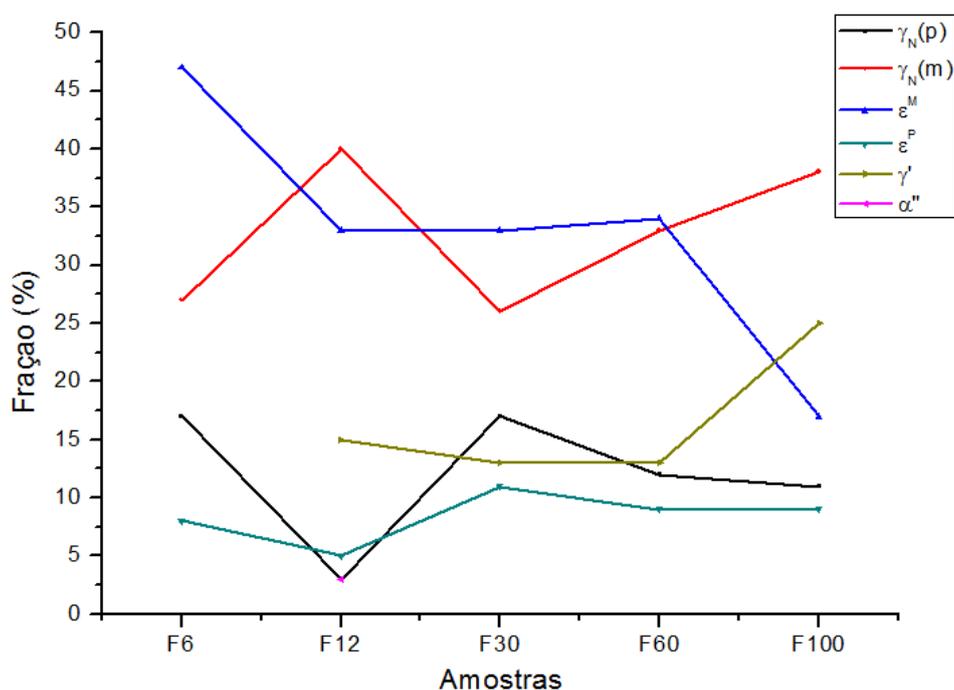


Figura 48: Fração das fases formadas em cada amostra

A fase $\gamma_N(m)$ foi encontrada em maior quantidade do que a fase $\gamma_N(p)$ em todas as amostras, o que parece razoável, já que estamos analisando a região mais superficial das amostras ($0.2\mu m$) e, conseqüentemente, a região onde há a maior C_N . Além disso, a variação da fase $\gamma_N(m)$ parece ser inversamente proporcional à variação da fase $\gamma_N(p)$. A amostra F12, que foi a que se destacou do conjunto em todas as análises, é justamente a que apresentou a maior quantidade de $\gamma_N(m)$.

Comparando as frações obtidas para as fases $\gamma_N(m)$ e $\gamma_N(p)$ através da EM com a C_N da fase γ_N obtida pela DRX, vemos que as amostras que apresentaram maior C_N , tabela 8, foram também as amostras que tiveram a maior fração de $\gamma_N(m)$, a saber, F12, F60 e F100, enquanto as amostras com menor C_N , F6 e F30, tiveram a menor fração de $\gamma_N(m)$. Esse resultado concorda com a literatura, que diz que a γ_N se torna magnética quando há alta C_N . Porém, ainda pela tabela 8, vemos que a F60 teve maior C_N do que a F100, mas a tabela 20 mostra que a fração de $\gamma_N(m)$ da F100 é maior do que a da F60, o que parece contradizer a informação anterior. No entanto, é necessário lembrar que a penetração da EM é de cerca de $0.2\mu m$ e a penetração da DRX é de cerca de $5\mu m$, ou seja, não é possível fazer uma análise quantitativa direta entre os resultados obtidos nessas duas análises, pois a DRX traz informações de praticamente toda a camada nitretada, enquanto a EM traz informações de cerca de 3.6% da camada nitretada da F100 e 4% da F60. Dessa forma, a EM mede uma amostragem superficial menor para a F100 do que para a F60, numa região onde a C_N ainda pode ser alta o suficiente para que haja mais $\gamma_N(m)$.

A presença de duas componentes da fase γ_N , $\gamma_N(m)$ e $\gamma_N(p)$, bem como a presença de $\gamma_N(m)$ com diferentes campos hiperfinos, mais uma vez, indica que a proposta de que a camada nitretada seja formada por subcamadas, conforme discutido na seção DRX, parece coerente.

A figura 49 apresenta a relação entre todas as fases magnéticas ($\gamma_N(m)$, ϵ^M , γ' e α'') e paramagnéticas ($\gamma_N(p)$, ϵ^P) formadas nas amostras.

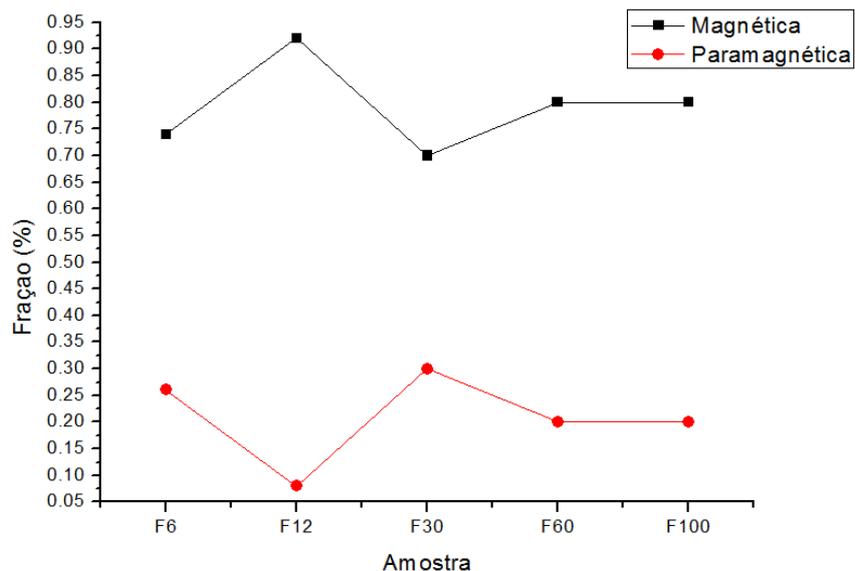


Figura 49: Fração das fases magnéticas e paramagnéticas formadas em cada amostra

A amostra F12 foi a que apresentou a maior quantidade de fases magnéticas, sendo que a fase $\gamma_N(m)$ é responsável por 43% destas fases. As melhorias advindas da nitretação a plasma são atribuídas às fases magnéticas, principalmente à $\gamma_N(m)$, o que parece concordar com os resultados obtidos.

É interessante também comparar as figuras 41 e 49. Como já discutido, a F12 se destacou do conjunto pois foi a amostra que teve a maior fração de fases magnéticas, figura 49, o que também é observado como a predominância de interações magnéticas (sextetos) na figura 41. Comparando as outras 4 amostras, cujos espectros são rerepresentados na figura 50, vemos que, apesar de bastante semelhantes, o pico do dubleto apenas alarga o pico singleto nas amostras F6 e F30, enquanto nas amostras F60 e F100, um dos picos do dubleto está separado do pico do singleto. Em todas as amostras, o singleto se refere à fase $\gamma_N(p)$ e o dubleto à fase ϵ^P . Pela tabela 20 vemos que as quantidades formadas de ϵ^P nessas 4 amostras não apresentam variação significativa, a ponto de causar essa diferença no espectro. Entretanto, toda fase magnética dá origem a um sexteto, cuja maior contribuição ao espectro é dada na região de maiores velocidades, em módulo, indicada na figura 50. No entanto, embora seja pequena, há também contribuição na região central do espectro, onde há predominância dos picos do singleto e do dubleto. Logo, quanto mais fases magnéticas houver, maior será a contribuição dessas fases na região central do espectro, fazendo com que o singleto e o dubleto fiquem mais bem definidos.

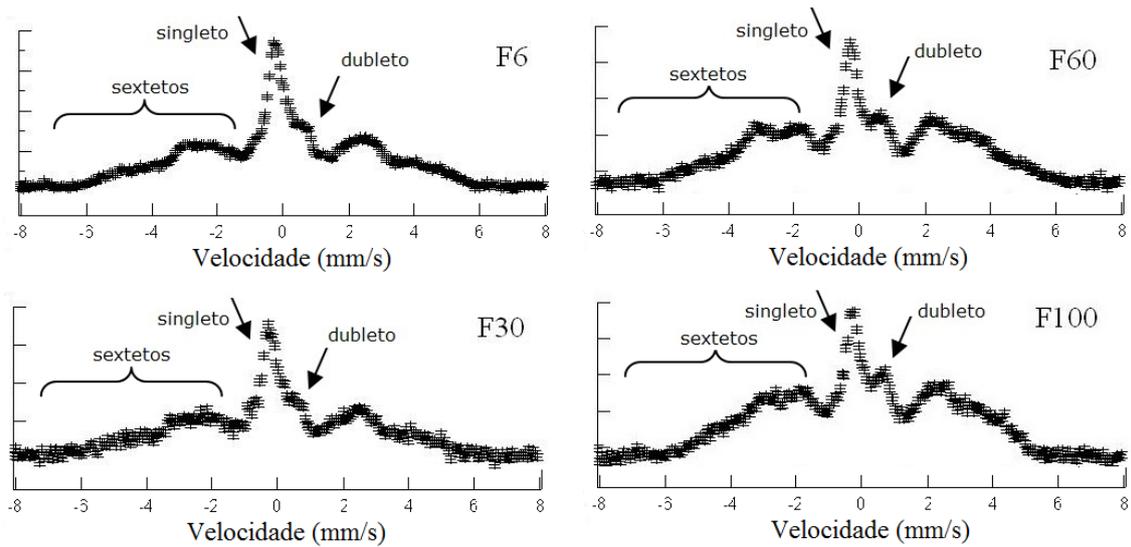


Figura 50: Espectros Mössbauer sem ajuste

Assim, vemos que a fração encontrada de fases magnéticas e paramagnéticas, figura 49, concorda com o espectro, uma vez que as amostras F60 e F100 tiveram fração de fases magnéticas maior do que a das amostras F6 e F30.

O resultado mostrado na figura 49 também concorda com o resultado obtido na MFM, que mostrou que a região mais superficial das amostras é essencialmente magnética.

7. Conclusões

Amostras de aço inoxidável ASTM F138 foram nitretadas a plasma, com corrente alternada, da qual variou-se a frequência (6, 12, 30, 60 e kHz). As amostras nitretadas foram analisadas visualmente e por MEV, DRX, MFM e EM e também foram submetidas a ensaio de dureza. A seguir, apresentamos as conclusões obtidas com este trabalho.

- Em todas as amostras houve a formação de 3 regiões superficiais distintas, causadas pelo efeito de borda. Este efeito foi minimizado em 12kHz
- A espessura da camada nitretada foi maior em 12kHz e permaneceu constante em 6, 30 e 60kHz
- Todas as amostras tiveram dureza maior do que a amostra sem nitretação
- A formação de 3 regiões na superfície das amostras influenciou diretamente na dureza, que variou de acordo com essas regiões observadas
- Houve formação da fase γ_N em todas as amostras nitretadas
- O *stress* parece ter papel fundamental na formação da estrutura da fase γ_N
- A camada nitretada é essencialmente magnética na região mais superficial e paramagnética na região mais próxima à matriz
- A EM mostrou que, além da fase γ_N , houve formação das fases ε , γ' e α' . Através da EM foi também possível identificar duas componentes da fase γ_N : $\gamma_N(m)$ e $\gamma_N(p)$.
- As amostras que apresentaram maior fração de fases magnéticas, F12, F60 e F100, foram também as que tiveram o maior aumento na dureza.
- Finalmente, apesar de a formação de nitretos não parecer ter uma relação linear com a frequência, ainda assim é possível indicar que as frequências 12, 60 e 100kHz mostraram-se mais eficientes na formação de nitretos magnéticos. Além disso, a maior espessura da camada, a fase γ_N com maior C_N e a maior fração de $\gamma_N(m)$ foram obtidos nas amostras nitretadas a 12kHz.

8. Sugestão para trabalhos futuros

- Realizar DRX em ângulo rasante, a fim de poder compará-la diretamente com a EM
- Refazer a DRX no LNLS, incluindo os picos (111) e (200) e ajustar o difratograma, para uma análise mais detalhada sobre a fase γ_N
- Refinar os ajustes dos espectros Mossbauer
- submeter as amostras a ensaios de resistência à corrosão e de toxicidade, visando a sua aplicação como biomaterial
- Nitretar novas amostras em frequências próximas a 12kHz

9. Referências

1. Blawert, C., Mordike, B. L., Collins, G. A., Short, K. T. & Jiraskova, Y. Characterisation of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189. *Surface and Coatings Technology* 0–6 (2000).
2. Keddam, M. Characterization of the nitrated layers of XC38 carbon steel obtained by R.F. plasma nitriding. *Applied Surface Science* **254**, 2276–2280 (2008).
3. Jeong, B.-Y. & Kim, M.-H. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrated stainless steel. *Surface and Coatings Technology* **137**, 249–254 (2001).
4. Alves, C. *et al.* Use of cathodic cage in plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology* **201**, 2450–2454 (2006).
5. 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 nitrated AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology* **202**, 3607–3614 (2008).
6. 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* **184**, 176–181 (2004).
7. 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* **204**, 2976–2980 (2010).
8. Alves Jr, C. *NITRETAÇÃO A PLASMA Fundamentos e Aplicações Clodomiro Alves Junior*. 122 (EDUFRN: 2001).
9. 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* **201**, 4215–4218 (2006).
10. 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* **200**, 3511–3517 (2006).
11. Williamson, D. L. *et al.* 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 B* **128**, 930–934 (1997).
12. Priest, J. M., Baldwin, M. J. & Fewell, M. P. The action of hydrogen in low-pressure r . f . -plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology* **145**, 152–163 (2001).

13. Jr, C. A., Silva, E. F. & Martinelli, A. E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. 2–6 (2001).
14. 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* **200**, 2474–2480 (2005).
15. Jr, C. A., Rodrigues, J. A. & Martinelli, A. E. The effect of pulse width on the microstructure of d . c . -plasma-nitrided layers. *Surface and Coatings Technology* **122**, 112–117 (1999).
16. Kim, S. ., Yoo, J. ., Priest, J. . & Fewell, M. . Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. *Surface and Coatings Technology* **163-164**, 380–385 (2003).
17. Basso, R. L. O. *et al.* Magnetic and structural properties of ion nitrided stainless steel. *Journal of Applied Physics* **105**, 124914 (2009).
18. Templier, C. *et al.* On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. *Surface and Coatings Technology* **204**, 2551–2558 (2010).
19. 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* **200**, 5505–5513 (2006).
20. Borgioli, F., Galvanetto, E., Bacci, T. & Pradelli, G. Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glow-discharge treated sintered stainless steels. *Surface and Coatings Technology* **149**, 192–197 (2002).
21. Figueroa, C. a. & Alvarez, F. New pathways in plasma nitriding of metal alloys. *Surface and Coatings Technology* **200**, 498–501 (2005).
22. 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* **204**, 3623–3628 (2010).
23. Li, Y., Wang, L., Xu, J. & Zhang, D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. *Surface and Coatings Technology* **206**, 2430–2437 (2012).
24. 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* **202**, 3607–3614 (2008).
25. Fewell, M. ., Mitchell, D. R. ., Priest, J. ., Short, K. . & Collins, G. . The nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology* **131**, 300–306 (2000).

26. Blawert, C., Mordike, B. L. & Jira, Y. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. *Surface & Coatings Technology* **116-119**, 189–198 (1999).
27. Campos, M. Investigação por espectroscopia mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico aisi 316L nitretado. 126 (2009).
28. De Sousa, R. R. M., De Araújo, F. O., Gontijo, L. C., Da Costa, J. a. P. & Alves, C. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties. *Vacuum* **86**, 2048–2053 (2012).
29. Campos, M. Investigação das fases formadas na superfície do aço inoxidável AISI 316L nitretado a plasma. 168 (2013).
30. 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* **137**, 249–254 (2001).
31. Wierchóri, T. & Niedbala, R. Formation and properties of nitrided layers produced in pulsed plasma at a frequency between 10 and 60 kHz. *Vacuum* **48**, 499–502 (1997).
32. Öztürk, O. & Williamson, D. L. Thermal stability of the high-N solid-solution layer on stainless steel. *Surface & Coatings Technology* **158-159**, 288–294 (2002).
33. Miola, E. ., De Souza, S. . & Olzon-Dionysio, M. Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron superficial layer properties. *Surface and Coatings Technology* **167**, 33–40 (2003).
34. Jirásková, Y., Blawert, C. & Schneeweiss, O. Thermal Stability of Stainless Steel Surfaces Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation. *Physica Status solidi* **175**, 537–548 (1999).
35. Borgioli, F., Fossati, a., Matassini, G., Galvanetto, E. & Bacci, T. Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* **204**, 3410–3417 (2010).
36. Williamson, D. L., 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. *Science* **65**, (1994).
37. Fewell, M. ., Mitchell, D. R. ., Priest, J. ., Short, K. . & Collins, G. . The nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology* **131**, 300–306 (2000).

38. Campos, M., Higa, O. Z. & Souza, S. D. De Investigating the Correlation Between Some of the Properties of Plasma Nitrided AISI 316L Stainless Steel. *Materials Research* **no prelo**, (2013).
39. Moskaliuviene, T., Galdikas, a., Rivière, J. P. & Pichon, L. Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology* **205**, 3301–3306 (2011).
40. De Souza, S. D., Olzon-Dionysio, M., Basso, R. L. O. & De Souza, S. Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution. *Materials Characterization* **61**, 992–999 (2010).
41. Basso, R. L. O. Espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma. 91 (2003).
42. *ASM Handbook, Volume 5 - Surface Engineering*. 1039 (1994).
43. Carbó, H. M. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. *ArcelorMittal* 29 (2008).
44. *ASM Handbook, Volume 4 - Heat Treating*. 1012 (1991).
45. Fewell, M. P. & Priest, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. *Surface and Coatings Technology* **202**, 1802–1815 (2008).
46. Picard, S., Memet, J. B., Sabot, R., Grosseau-poussard, J. L. & Rivie, J. P. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy , high current ion implanted austenitic stainless steel. *Materials Science & Engineering A* **303**, 163–172 (2009).
47. Jorge Junior, A. M. & Botta Filho, W. J. *Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. 138 (2009).
48. Liu, M. X., Ma, F., Huang, P., Zhang, J. M. & Xu, K. W. Scale dependent plastic deformation of nanomultilayers with competitive effects of interphase boundary and grain boundary. *Materials Science and Engineering: A* **477**, 295–299 (2008).
49. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-Ray diffraction*. 678 (Prentice Hall: 2001).
50. Gonçalves, M. V. Co. Aplicação da técnica de difração de raios X usando luz síncrotron para caracterização de esmalte dentário humano fluorótico e de controle. 99 (2010).
51. Ozturk, O. & Williamson, D. L. Phase and composition depth high flux N implanted stainless steel distribution analyses of low energy , Edited by Foxit Reader. *Journal of Applied Physics* **77**, 3839–3850 (1995).

52. Jr, P. S. de P. H., Colnago, L. A., Mattoso, L. He. C., Vaz, C. M. P. & Cruvinel, P. E. *A potencialidade da microscopia de varredura por sonda na pesquisa agropecuária*. 29 (1999).
53. Mössbauer, R. L. The discovery of the Mössbauer effect. *Hyperfine Interactions* **126**, 1–12 (2000).
54. FABRIS, J. D. & COEY, J. M. D. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. *TÓPICOS em Ciências do Solo* 47–102 (2002).
55. Shigeyosi, W. T. Espectroscopia Mössbauer - Condições experimentais de aquisição e estocagem multicanal para a análise numérica de dados com adequação de resolução espectral. 150 (2012).
56. tr , O. & Williamson, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. *Journal of Applied Physics* **77**, 3839 (1995).
57. Schaaf, P., Carpena, E., Kahle, M. & Han, M. Rapidly produced thin films: laser-plasma induced surface reactions. *Advances in solid state physics* **42**, 219–231 (2002).
58. Asgari, M., Barnoush, a., Johnsen, R. & Hoel, R. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **529**, 425–434 (2011).
59. Bacci, T., Borgioli, F., Galvanetto, E. & Pradelli, G. Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels. *Surface and Coatings Technology* **139**, 251–256 (2001).
60. ar tinavi ius , a. *et al.* Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel. *Journal of Applied Physics* **105**, 093502 (2009).
61. Warren, B. E. & Warekois, E. P. Stacking faults in cold worked alpha-brass. *Acta Metallurgica* **3**, 473–479 (1955).
62. Wu, D., Kahn, H., Michal, G. M., Ernst, F. & Heuer, a. H. Ferromagnetism in interstitially hardened austenitic stainless steel induced by low-temperature gas-phase nitriding. *Scripta Materialia* **65**, 1089–1092 (2011).
63. Gontijo, L. C. *et al.* Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **431**, 315–321 (2006).
64. Kuhnen, C. A., Figueiredo, R. S., Drago, V. & Silva, E. Z. da Mössbauer studies and electronic structure of γ' -Fe₄N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **111**, 95–104 (1992).

65. Firrao, D., Rosso, M., Principi, G. & Frattini, R. The influence of carbon on nitrogen substitution in iron E-phases. *Journal of Materials Science & Technology* **17**, 1773–1788 (1982).
66. Niederdrenk, M., Schaaf, P., Lieb, K. P. & Schulte, O. Characterization of magnetron-sputtered iron-nitride films. *Journal of Alloys and Compounds* **237**, 81–88 (1996).
67. DeCristofaro, N. & Kaplow, R. Mossbauer Spectroscopy of Hexagonal Iron-Nitrogen Alloys. *Metallurgical transactions A* **8**, 425 (1977).
68. 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* **234**, 477–488 (2001).
69. Santos, C. A. dos Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio. 189 (1984).