

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
SUPERFICIAIS DOS AÇOS  
INOXIDÁVEIS AISI 304, AISI 316L E  
ASTM F138 RECOBERTOS COM  
FILME DE ALUMÍNIO E NITRETADOS**

Mario Sergio Vinicius Kapp

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza

Tese de doutorado submetida à Coordenação do programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Carlos, Fevereiro de 2010

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

K17op

Kapp, Mario Sergio Vinicius.

Otimização das propriedades superficiais dos aços inoxidáveis AISI 304, AISI 316L e ASTM F138 recobertos com filme de alumínio e nitretados / Mario Sergio Vinicius Kapp. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
160 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Superfícies (Física). 2. Aço inoxidável. 3. Alumínio. 4. Filmes finos. 5. Corrosão. 6. Nitretação a plasma. I. Título.

CDD: 530.417 (20<sup>a</sup>)

## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

De acordo com o parágrafo 1º do art. 30 do Regimento Interno do PPGF, o candidato foi considerado A P R O V A D O.

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, *Profa. Dra. Odila Florêncio*, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os membros da Banca Examinadora.

*Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza*  
Presidente

*Sylvio Dionysio de Souza*

*Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte*  
Membro

*Hélio Anderson Duarte*

*Prof. Dr. José Flavio Marcelino Borges*  
Membro

*José Flavio Marcelino Borges*

*Prof. Dr. Paulo Reginaldo Pascholati*  
Membro

*Paulo Pascholati*

*Profa. Dra. Ducinei Garcia*  
Membro

*Ducinei Garcia*

*Profa. Dra. Odila Florencio*  
Coordenadora do PPGF

*Odila F.*

Programa de Pós-Graduação em Física  
Mestrado e Doutorado  
Código CAPES:  
33001014011P-5  
Universidade Federal de São Carlos

*Renata dos Reis*  
Assistente em Administração  
PPGF - UFSCar

# Agradecimentos

Ao Professor Dr. Sylvio Dionysio de Souza, pela amizade, confiança e orientação nesta tese e, muitas vezes, na vida. À Professora Maristela Olzon Dionysio pela amizade e pelas valiosas dicas durante o trabalho.

Ao Professor Dr. Adenilson José Chiquito pelas dicas, amizade e por ter cedido tantas vezes o equipamento de deposição de filmes.

Ao Professor Dr. Wilson Aires Ortiz por ter cedido seu laboratório para a preparação das amostras para as medidas de MEV.

A todos os amigos do Laboratório e pós, pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis.

Aos companheiros técnicos Claudinho, Ortega, Picon, Natália, Edgar, Dari, Titi e Nivaldo pela prestatividade e amizade.

À Terezinha, pela prestatividade e competência.

À CAPES e PPG-Fis, pela bolsa de doutorado.

À minha família espiritual aqui em São Carlos, queridos irmãos na fé, pelo carinho, pelas orações, clamores e jejuns. Em especial, agradeço ao Pastor Lael e Pastora Tânia: sem vocês não teria conseguido! Obrigado por tudo, amo vocês.

À minha mãe, que amo muito, pelo amor, carinho e compreensão.

Aos meus amados irmãos (e agregados) Jeferson, Angelita, Josecler e Vera pelo amor, apoio, orações.

Aos meus sogros, que amo muito, pelo amor, carinho, pelas flautas, presentes e lanches.

À Juliana, minha amiga, esposa, companheira nos momentos fáceis e difíceis desde a graduação e para o resto da vida, Te Amo Muito. No primeiro dia de aula do curso de Física da UEPG eu já sabia que você seria minha esposa.

Agradeço especialmente ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo. Tudo que tenho e tudo o que sou, vem de Ti Senhor. Nos momentos em que eu não acreditei que conseguiria o Senhor esteve comigo e me guiou pela mão. Eu Te dou toda honra, todo louvor e toda glória.

“Porquanto há um só Deus e um só Mediador entre Deus e os homens, Cristo Jesus, homem, o qual a si mesmo se deu em resgate por todos: testemunho que se deve prestar em tempos oportunos.”

(1 Tímóteo 2:5,6)

# RESUMO

Muitas aplicações industriais de aços inoxidáveis requerem a modificação de propriedades superficiais, tais como a resistência à corrosão, e propriedades mecânicas como a dureza. Para isto diversas técnicas de modificação de superfície tem sido empregadas e pesquisadas. Neste trabalho, matrizes de três aços inoxidáveis diferentes, AISI 316L, ASTM F138 e AISI 304, foram recobertas com filme fino de alumínio com diferentes espessuras e nitretadas a plasma. A caracterização das amostras de AISI 316L foi feita por difração de raios X, medidas de micro dureza Vickers e medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para as amostras de ASTM F138 e AISI 304, além das técnicas acima, realizamos também medidas de Espectroscopia Mössbauer e ensaios de corrosão em meio de NaCl. Os resultados para o conjunto de amostras de AISI 316L indicaram que é possível formar a fase AlN na superfície de amostras com filme de Al e que os parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e pressão) tem papel fundamental na espessura e composição da camada formada e na aderência do filme. Além disso, observou-se que a espessura do filme influenciou na formação das fases  $Fe_2Al_5$  e AlN(Hex.). Para as amostras de ASTM F138 os resultados indicaram que a composição da matriz parece ter papel relevante na formação da fase CrN e a aderência do filme ao substrato tem papel fundamental no aumento da resistência à corrosão. As amostras de AISI 304 apresentaram resultados satisfatórios para o aumento da dureza superficial, cerca de 10 vezes a dureza da matriz, bem como para a resistência à corrosão, que para algumas regiões analisadas superou a resistência à corrosão da matriz. Os procedimentos adotados na realização deste trabalho nos permitiram selecionar um método de tratamento eficiente no aumento da dureza superficial do aço inoxidável, sem que este perdesse suas características de resistência à corrosão.

# ABSTRACT

Many industrial applications of stainless steel require the modification of surface properties, such as corrosion resistance, and mechanical properties such as hardness. For this purpose several surface modify techniques have been used and researched. In this work, samples of three different stainless steels, AISI 316L, ASTM F138 and AISI 304 were coated with aluminum thin film with different thickness and plasma nitrided. The characterization of AISI 316L samples was performed by X-ray diffraction analysis, micro Vickers hardness measurements and by scanning electron microscopy (SEM). For samples of ASTM F138 and AISI 304, besides techniques further, were also performed Mössbauer spectroscopy analysis and corrosion tests (NaCl). The results for samples of AISI 316L indicated that is possible to form the AlN phase on the surface of samples with Al film and the nitriding parameters (temperature, time and pressure) has a fundamental role in the thickness and composition of the layer formed and the film adherence. Moreover, we observed that the thickness of the film influenced the formation of  $Fe_2Al_5$  and AlN (Hex.) phases. The results of ASTM F138 samples indicated that the composition of the matrix seems to play an important role in the formation of the CrN film as well as the adhesion to the substrate seems to be important to increasing the corrosion resistance. As amostras de AISI 304 apresentaram resultados satisfatórios para o aumento da dureza superficial, cerca de 10 vezes a dureza da matriz, bem como para a resistência à corrosão, que para algumas regiões analisadas superou a resistência à corrosão da matriz. The AISI 304 samples showed satisfactory results for surface hardness, increasing about 10 times the hardness of the matrix, as well as corrosion resistance, that in some analyzed regions it was greater than the matrix. The procedures used in this work allowed us to select an efficient treatment method for increasing surface hardness of stainless steel, without losing its characteristics of corrosion resistance.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	I
<b>RESUMO</b> .....	IV
<b>ABSTRACT</b> .....	V
<b>SUMÁRIO</b> .....	VI
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	IX
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	XV
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1 – MATERIAIS – Aço, Alumínio e AlN</b> .....	3
1.1 – O AÇO.....	3
1.2 – O FERRO – ESTRUTURA IDEAL.....	3
1.2.1 – FERRO- $\alpha$ (FERRITA) .....	4
1.2.2 - FERRO - $\gamma$ (AUSTENITA) .....	5
1.2.3 - FERRO - $\delta$ .....	6
1.2.4 - TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS.....	6
1.3 – O FERRO - ESTRUTURA REAL.....	8
1.3.1 - ESTRUTURA ATÔMICA DO AÇO.....	10
1.4 – CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	12
1.5 – ALUMÍNIO.....	13
1.5.1 – COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE Fe-Al.....	14
1.5.2 – NITRETO DE Al (AlN).....	15
<b>CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS UTILIZADAS</b> .....	17
2.1 – NITRETAÇÃO IÔNICA.....	17
2.1.1 EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO.....	17
2.1.2 PLASMA.....	19
2.1.3 DESCARGA ELÉTRICA EM GASES.....	19
2.1.4 PROCESSOS QUÍMICOS NA DESCARGA ELÉTRICA NO GÁS.....	25
2.2 OBTENÇÃO DO FILME DE ALUMÍNIO.....	27
2.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	29
2.3.1 – ABSORÇÃO RESSONANTE E EFEITO DOPPLER.....	29

2.3.2 - O EFEITO MÖSSBAUER.....	33
2.3.3 - O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$ .....	34
2.3.4 – A DESEXCITAÇÃO DO $^{57}\text{Fe}$ .....	37
2.3.5 – ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER.....	37
2.3.6 – DETECTOR A GÁS.....	38
2.3.7 – INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	42
2.3.7.1 – Interação Monopolar Elétrica.....	43
2.3.7.2 – Interação Quadrupolar Elétrica.....	43
2.3.7.3 - Interação Dipolar Magnética.....	45
2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	46
2.4.1 - PRODUÇÃO DOS RAIOS X.....	46
2.4.2 - FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
2.4.3 - LEI DE BRAGG.....	48
2.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
2.5.1 – INTRODUÇÃO E DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	52
2.6 – ENSAIOS DE MICRODUREZA.....	53
2.6.1 - MICRODUREZA VICKERS.....	53
2.7 – CORROSÃO METÁLICA.....	54
2.7.1 - FORMAS DE CORROSÃO.....	55
2.7.2 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	57
2.7.3 - CÉLULA DE POLARIZAÇÃO.....	60
2.7.3.1 – Curva de Polarização.....	61
<b>CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>63</b>
3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	63
3.1.1 - PREPARAÇÃO DA MATRIZ DE AÇO INOXIDÁVEL.....	63
3.1.2 – DEPOSIÇÃO DO FILME DE ALUMÍNIO.....	64
3.1.3 – NITRETAÇÃO A PLASMA.....	66
3.1.3.1 – Operação do Equipamento.....	66
3.1.4 - TRATAMENTO E NITRETAÇÃO.....	67
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	69
3.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	69
3.2.2 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	70
3.2.3 – MEDIDAS DE MEV.....	72

3.2.4 - MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS.....	73
3.2.5 - ENSAIOS DE CORROSÃO.....	74
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS.....</b>	<b>76</b>
4.1 – <u>AISI 316L - MATRIZ A</u> .....	76
4.1.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	76
4.1.2 - MEDIDAS DE MEV.....	88
4.1.3 - MICRODUREZA VICKERS.....	90
4.2 – <u>ASTM F 138 - MATRIZ B</u> .....	92
4.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	92
	98
4.2.3 - MICRODUREZA VICKERS.....	106
4.2.4 - ENSAIOS DE CORROSÃO.....	107
4.3 – <u>AISI - MATRIZ C</u> .....	111
4.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	111
4.3.2 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (CEMS).....	118
4.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	137
4.3.4 - MICRODUREZA VICKERS.....	139
4.3.5 - ENSAIOS DE CORROSÃO.....	141
4.4 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	148
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>150</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>153</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro.....	4
Figura 2	a) Disposição regular de átomos de ferro no ferro- $\alpha$ cúbico de corpo centrado; b) Célula elementar do ferro- $\alpha$ ; D = diâmetro do átomo de ferro, a = parâmetro de rede, z = distância entre os átomos.....	5
Figura 3	a) Disposição regular de átomos de ferro- $\gamma$ cúbico de face centrada; b) Célula elementar do ferro- $\gamma$ .....	6
Figura 4	Representação esquemática de uma transformação $\alpha/\gamma$ ; a) duas células elementares superpostas do ferro- $\gamma$ , cúbico de face centrada; b) célula elementar resultante do ferro- $\alpha$ , cúbico de corpo centrado.....	7
Figura 5	Efeito da temperatura sobre o parâmetro de rede do ferro.....	8
Figura 6	Contorno de grão formando a união entre grãos cristalinos com diferente orientação de rede espacial; outras falhas da rede, como discordâncias e vacâncias.....	9
Figura 7	Exemplo de um cristal misto. ....	10
Figura 8	Esquema de um carboneto de elemento de liga, precipitado para fora da rede espacial do ferro. ....	11
Figura 9	Diagrama de Equilíbrio Fe-Al.....	15
Figura 10	A estrutura cristalina do AlN: a) cada átomo de Al é cercado por 4 átomos de N, formando um tetraedro distorcido; b) a célula unitária do AlN, formando uma estrutura hexagonal wurtzita.....	16
Figura 11	Esquema do equipamento de nitretação.....	17
Figura 12	Processo de nitretação iônica.....	20
Figura 13	Curva de voltagem x densidade de corrente.....	21
Figura 14	Aspecto visual das regiões escuras e luminosas durante a descarga luminescente anormal.....	22

Figura 15	Representação do Modelo de Kölbl.....	24
Figura 16	Esquema das camadas formadas na nitretação.....	25
Figura 17	Esquema do aparato experimental utilizado na deposição do filme..	28
Figura 18	Esquema do porta amostras desenvolvido para o processo à quente.....	29
Figura 19	Esquema de níveis de energia das transições eletrônicas no processo de absorção ressonante.....	30
Figura 20	Esquema do recuo do átomo no momento da emissão e na absorção da radiação.....	30
Figura 21	Representação das linhas de emissão e absorção no processo de absorção ressonante.....	32
Figura 22	Esquema de decaimento do $^{57}\text{Co}$ .....	35
Figura 23	Representação esquemática do processo de desexcitação do $^{57}\text{Fe}$ , envolvido no efeito Mössbauer.....	36
Figura 24	Diagrama de blocos para espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios-x de conversão (CXMS).....	38
Figura 25	Esquema de funcionamento de um detetor a gás.....	39
Figura 26	Esquema da montagem utilizada na medida por transmissão.....	40
Figura 27	Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás.....	40
Figura 28	Valores teóricos e práticos para o range de elétrons no argônio.....	42
Figura 29	Representação esquemática do deslocamento isomérico. a) espectro; b) níveis de energia.....	43
Figura 30	Representação esquemática do deslocamento isomérico. a) espectro; b) níveis de energia.....	44
Figura 31	Representação esquemática do deslocamento isomérico. a) espectro; b) níveis de energia.....	46
Figura 32	Representação da produção do raio X. (I) elétron atingindo o alvo, (II) fotoelétron é emitido e a vacância é formada, (III) elétron de uma camada mais externa vai para a camada K, emitindo um foton raio-x, (IV) camada K completa.....	47
Figura 33	Representação esquemática da DRX.....	49
Figura 34	Esquema de um difratômetro de raios X.....	50
Figura 35	Difratograma de raio X – matriz de aço inoxidável AISI 304.....	51

Figura 36	Parâmetros de rede numa célula unitária.....	51
Figura 37	Estrutura interna da coluna e da câmara de amostras de um microscópio eletrônico de varredura.....	52
Figura 38	Caminho percorrido pelo feixe de elétrons (linha tracejada) ao varrer a superfície da amostra.....	53
Figura 39	Representação esquemática do penetrador Vickers.....	53
Figura 40	Representação esquemática dos tipos de corrosão.....	56
Figura 41	Representação esquemática da formação do pite.....	57
Figura 42	Representação esquemática de uma pilha eletroquímica ou “pilha de corrosão”.....	58
Figura 43	Representação esquemática de uma célula de corrosão eletroquímica.....	60
Figura 44	Ilustração de uma curva de polarização catódica-anódica.....	61
Figura 45	Esquema da geometria das matrizes. a) AISI 316L e 304; b) ASTM F138.....	64
Figura 46	Foto do Difratômetro utilizado.....	70
Figura 47	Espectrômetro Mössbauer utilizado.....	71
Figura 48	Microscópio Eletrônico utilizado.....	72
Figura 49	Esquema das regiões onde foram realizadas as imagens de MEV...	72
Figura 50	a) Foto do microdurômetro utilizado; b) Esquema da tomada de medidas.....	73
Figura 51	Esquema das regiões onde as medidas foram obtidas. a) na superfície, de topo.....	73
Figura 52	Célula eletroquímica. a) Foto; b) esquema.....	74
Figura 53	Difratograma da amostra sem nitretação com filme de 0,10 $\mu$ m.....	77
Figura 54	Difratograma da amostra sem nitretação com filme de 0,40 $\mu$ m.....	78
Figura 55	Difratogramas das amostras nitretadas a 400°C/3h à 5torr com filme de 0,10 $\mu$ m.....	79
Figura 56	Difratogramas das amostras nitretadas a 400°C/3h à 5torr com filme de 0,40 $\mu$ m.....	80
Figura 57	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 400°C/4h à	

	5torr com filme de 0,10 $\mu$ m.....	81
Figura 58	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 400°C/4h à 6.6torr com filme de 0,40 $\mu$ m.....	82
Figura 59	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 575°C/3h à 6.6torr com filme de 0,10 $\mu$ m.....	83
Figura 60	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 575°C/3h à 6.6torr com filme de 0,40 $\mu$ m.....	84
Figura 61	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 575°C/4h à 6.6torr com filme de 0,10 $\mu$ m.....	85
Figura 62	Difratogramas obtidos para as amostras nitretadas a 575°C/4h à 6.6torr com filme de 0,40 $\mu$ m.....	86
Figura 63	Micrografias de perfil das amostras. a) com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 575°C/3h; b) com filme de 0,40 $\mu$ m nitretada a 575°C/3h; c) com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 400°C/4h e d) com filme de 0,40 $\mu$ m nitretada a 400°C/4h.....	89
Figura 64	Micrografia da camada nitretada da amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 575°C/3h.....	90
Figura 65	Medidas de microdureza Vickers.....	91
Figura 66	Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m sem tratamento.....	93
Figura 67	Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 3torr.....	94
Figura 68	Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 4torr.....	95
Figura 69	Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 5torr.....	96
Figura 70	Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 6torr.....	97
Figura 71	Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m de Al, sem nitretar.....	99
Figura 72	Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m de Al, nitretada 430°C/4h à 3torr.....	100
Figura 73	Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m de Al,	

	nitretada 430°C/4h à 4torr.....	101
Figura 74	Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10µm de Al, nitretada 430°C/4h à 5torr.....	102
Figura 75	Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10µm de Al, nitretada 430°C/4h à 6torr.....	103
Figura 76	Variação da porcentagem das fases em relação à pressão de nitretação, nas amostras indicadas.....	105
Figura 77	Medidas de microdureza Vickers para as amostras de ASTM F138 com filme de 0,10µm.....	107
Figura 78	Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s.....	108
Figura 79	Micrografias( MEV) obtidas após os testes de corrosão, das amostras: a) <u>B1</u> , b) <u>B3</u> e c) <u>B5</u> .....	110
Figura 80	Difratogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de 0,50µm.....	112
Figura 81	Difratogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 0,50µm.....	113
Figura 82	Difratogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de 1,0µm.....	114
Figura 83	Difratogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 1,0µm.....	114
Figura 84	Difratogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de 2,0µm.....	116
Figura 85	Difratogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 0,5µm.....	117
Figura 86	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 0,50µm sem tratamento <u>C1</u> .....	119
Figura 87	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 1,00µm sem tratamento <u>C4</u> .....	120
Figura 88	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00µm sem tratamento <u>C7</u> .....	121
Figura 89	Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.....	122

Figura 90	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 0,50 $\mu$ m após difusão <u>C2</u> .....	123
Figura 91	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 1,00 $\mu$ m após difusão <u>C5</u> .....	124
Figura 92	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,0 $\mu$ m após difusão <u>C8</u> .....	125
Figura 93	Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.....	127
Figura 94	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 0,50 $\mu$ m após difusão e nitretação 550°C/4h a 6torr <u>C3</u> .....	129
Figura 95	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 1,00 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 6torr <u>C6</u> .....	130
Figura 96	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 6torr <u>C11</u> .....	131
Figura 97	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 3,3torr <u>C9</u> .....	132
Figura 98	Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 4,5torr <u>C10</u> .....	133
Figura 99	Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.....	135
Figura 100	Comportamento da área percentual de cada fase em função da pressão de nitretação.....	136
Figura 101	Micrografias de perfil da amostra com filme de 0,50 $\mu$ m após difusão .....	137
Figura 102	Micrografias de perfil da amostra 0,50 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 6torr <u>C3</u> .....	137
Figura 103	Micrografias de perfil da amostra com filme de 1,00 $\mu$ m após difusão <u>C5</u> .....	138
Figura 104	Micrografias de perfil da amostra com filme de 1,00 $\mu$ m após difusão e nitretação a 550°C/4h a 6torr <u>C6</u> .....	138
Figura 105	Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após a difusão <u>C8</u> .....	138
Figura 106	Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após a	

	difusão e nitretação a 550°C/ 4h a 3,3torr <u>C9</u> .....	139
Figura 107	Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00µm após difusão e nitretação a 550°C/4h a 4,5torr <u>C10</u> .....	139
Figura 108	Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00µm após a difusão e a nitretação a 550°C/4h a 6torr <u>C11</u> .....	139
Figura 109	Medidas de microdureza Vickers de topo. (a) após difusão e nitretação. (b) sem tratamento, matriz e após difusão.....	140
Figura 110	Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s.....	142
Figura 111	Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s. Para as amostras com filme de Al após difusão.....	144
Figura 112	Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s. Para as amostras com filme de Al após a difusão e nitretação.....	146

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Sistema Fe-Al.....	15
Tabela 2	Transições Entre os Estados.....	48
Tabela 3	Composição Química dos Aços.....	66
Tabela 4	Espessuras dos Filmes Depositados.....	69
Tabela 5	Descrição das amostras <u>A</u> .....	71
Tabela 6	Descrição das Amostras <u>B</u> .....	71
Tabela 7	Descrição das Amostras <u>C</u> .....	72
Tabela 8	Amostras e Pováveis Fases – DRX.....	83
Tabela 9	Espessuras das camadas.....	86
Tabela 10	Amostras e Possíveis Fases – DRX.....	91
Tabela 11	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com $\delta$ em relação ao ferro metálico.....	93
Tabela 12	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras B, B1, B3 e B5.....	98
Tabela 13	Amostras e Possíveis Fases além da fase $\gamma$ - DRX.....	107
Tabela 14	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com $\delta$ em relação ao ferro metálico.....	110
Tabela 15	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com $\delta$ em relação ao ferro metálico.....	112
Tabela 16	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com $\delta$ em relação ao ferro metálico.....	117
Tabela 17	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras <u>C</u> , <u>C1</u> , <u>C4</u> e <u>C7</u> .....	126
Tabela 18	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras <u>C2</u> , <u>C5</u> , e <u>C8</u> .....	128
Tabela 19	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras <u>B</u> , <u>B1</u> , <u>B3</u> e <u>B5</u> .....	129
Tabela 20	Resumo dos Resultados.....	131

# INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Sem dúvida os aços inoxidáveis são uma importante classe de ligas. Sua resistência a corrosão lhe garante grande aplicação industrial. Sua utilização vai desde à confecção de utensílios de cozinha até construção de veículos espaciais [1]. A notável resistência a corrosão do aço inoxidável se deve principalmente a presença do Cr, que em contato com o oxigênio, permite a formação de uma película muito fina de óxido de Cr sobre a superfície do aço, que é impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais [2]. No entanto, a dureza superficial destes materiais é baixa limitando sua aplicabilidade. Desta forma, diversas técnicas de modificação de superfícies têm sido empregadas para melhorar sua dureza. Uma das técnicas que têm sido bem sucedida no aumento da dureza de vários metais é a nitretação, ou seja, a difusão de átomos de nitrogênio para o interior do material formando camadas com espessura variando de  $10^{-6}$  m até  $10^{-3}$  m. Entre os processos de nitretação existentes (*laser nitriding*, *ion implantation*, etc), a nitretação a plasma é uma técnica consagrada e muito difundida [3-5].

No entanto, sabe-se que durante o processo de nitretação de aços inoxidáveis, em temperaturas superiores a  $480^{\circ}\text{C}$ , a formação de CrN é prejudicial para sua resistência à corrosão [6]. Por este motivo, inúmeros pesquisadores tem investigado o uso de técnicas como: nitretação a plasma a baixa pressão [7], mantendo a temperatura do material baixa evitando a formação do CrN, e deposição física ou química de vapor para melhorar a performance do material [8].

A modificação dos aços inoxidáveis com camadas de compostos de alumínio tem tido significativa importância devido a sua viabilidade industrial e custo. O uso destes compostos como revestimentos tem apresentado excelentes resultados de resistência à corrosão até mesmo em condições abrasivas. Revestimentos duros como nitretos de titânio, cromo e alumínio têm encontrado grande aplicação na resistência ao desgaste e à corrosão [9]. Entre esses nitretos, o nitreto de alumínio tem atraído muito interesse devido a sua estabilidade térmica e resistência a corrosão em soluções contendo cloro.

Dentro deste contexto, surgiu a motivação da presente tese, que teve por objetivo aumentar a dureza do aço inoxidável, melhorando ou mantendo sua resistência à corrosão, através da formação de uma camada de AlN na superfície do aço inoxidável pelas técnicas de deposição física de vapor de alumínio, seguida de nitretação a plasma.

No Capítulo 1 desta tese, apresenta-se as principais características dos materiais envolvidos neste trabalho.

No Capítulo 2, primeiramente, descreve-se as técnicas de preparação das amostras como: nitretação a plasma e recobrimento com filme de alumínio. Em seguida, descreve-se as técnicas de caracterização das amostras como: Espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de microdureza Vickers e corrosão metálica.

No Capítulo 3, descreve-se a composição química dos aços utilizados bem como o procedimento experimental envolvido na preparação e na caracterização das amostras.

No Capítulo 4, apresentam-se e discute-se os resultados comparando com resultados obtidos na literatura.

E, por fim, no Capítulo 5, apresenta-se as conclusões e considerações finais obtidas com a análise dos resultados.

# CAPÍTULO 1

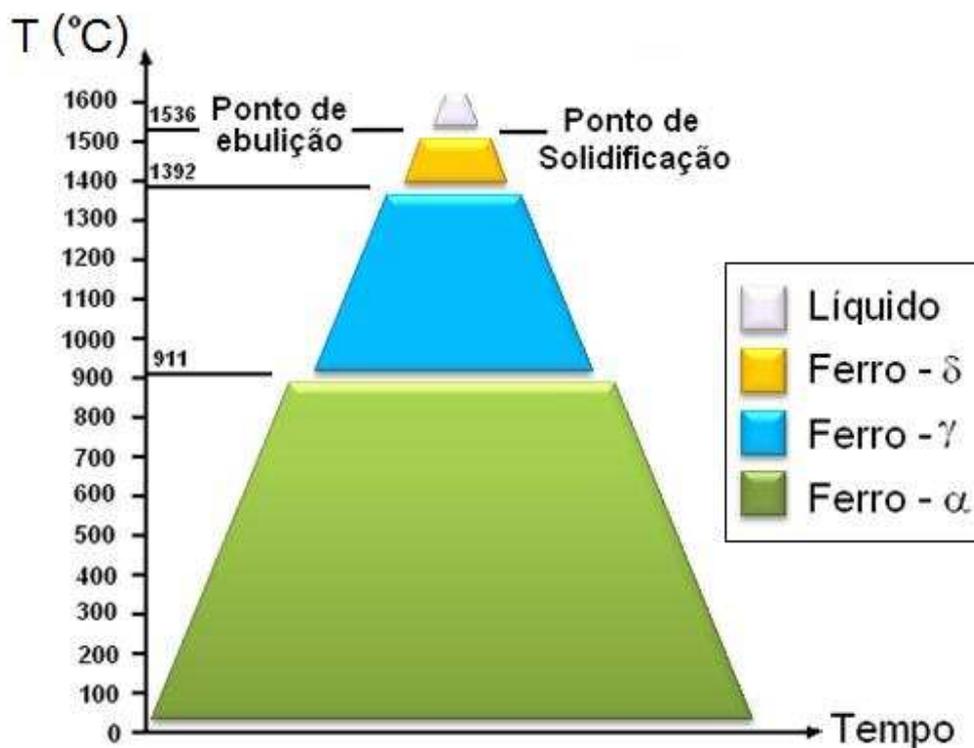
## MATERIAIS – Aço, Alumínio e Nitretos de Alumínio

### 1.1 - O AÇO

Os aços são definidos como ligas de ferro-carbono e a maioria deles contém de 0,1 a 1,5% em peso de carbono, incluindo também ligas de ferro com baixíssimos teores de carbono [10]. Seu elemento principal é o ferro, que ligado com outros elementos, como carbono, silício, manganês, cromo, níquel, molibdênio, produz certas propriedades especiais [10,11]. Desta maneira para se entender melhor a estrutura do aço vamos analisar a estrutura do ferro, assumindo o caso ideal, sem falhas, como vacâncias, deslocamentos dos planos cristalinos (discordâncias), etc.

### 1.2 - O FERRO – ESTRUTURA IDEAL

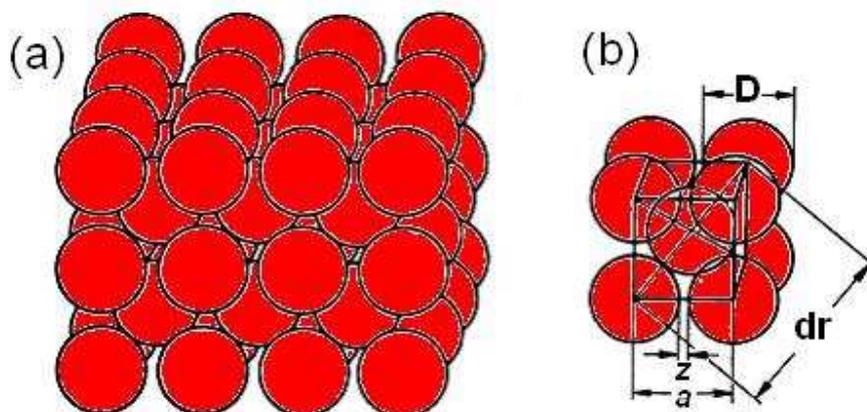
O ferro é um material muito abundante em toda a crosta terrestre. O diâmetro de suas esferas atômicas é da ordem de 2,5Å. É um elemento alotrópico, ou seja, apresenta mudanças reversíveis em sua estrutura cristalina para certos intervalos de temperatura, conforme a **Figura 1**. Estas transformações de estrutura são bastante comuns entre os metais, principalmente nos metais de transição e para o ferro são designadas pelas letras do alfabeto grego, alfa, gama e delta ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) [11].



**Figura 1** – Gráfico do aquecimento e resfriamento para o ferro puro em pressão atmosférica [12].

### 1.2.1 FERRO- $\alpha$

O ferro apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), denominado ferro- $\alpha$ , até a temperatura de 911°C [11-13], como pode-se ver na **Figura 1**. Sua estrutura cristalina está representada na **Figura 2a**, onde as esferas estão dispostas sob forma de uma rede espacial com disposição  $\alpha$ . Esta rede é composta por várias células cúbicas, uma das quais está representada na **Figura 2b**.

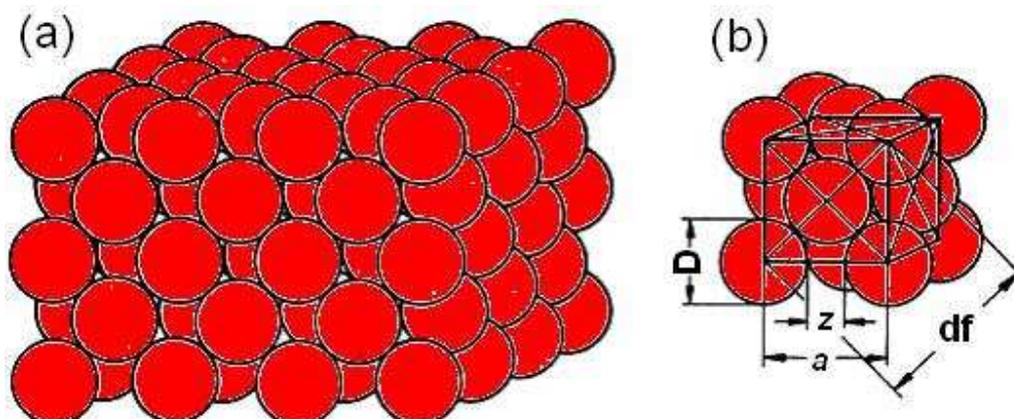


**Figura 2** - a) Disposição regular de átomos de ferro no ferro- $\alpha$  cúbico de corpo centrado; b) Célula elementar do ferro- $\alpha$ ;  $D$  = diâmetro do átomo de ferro,  $a$  = parâmetro de rede,  $z$  = distância entre os átomos [11].

A dimensão característica da rede espacial é o comprimento da aresta da célula elementar, conhecido como parâmetro de rede  $a$ . Na **Figura 2b** vemos que os átomos se interceptam na diagonal do cubo  $dr$  da célula elementar e  $dr = 2D = a\sqrt{3}$ , logo  $a \approx 2,8\text{Å}$  [1,2]. Na direção das arestas do cubo elementar os átomos ficam separados por uma distância  $Z$  de aproximadamente  $0,4\text{Å}$  [10].

### 1.2.2 FERRO - $\gamma$

Na **Figura 1** também se pode ver que a estrutura cúbica de face centrada (cfc) do ferro puro é estável entre  $911^\circ\text{C}$  e  $1392^\circ\text{C}$ . Na **Figura 3a**, podemos ver a disposição atômica na rede espacial e na **Figura 3b** temos a representação de uma célula cúbica de face centrada elementar.



**Figura 3** – a) Disposição regular de átomos de ferro- $\gamma$  cúbico de face centrada; b) Célula elementar do ferro- $\gamma$  [11].

Na **Figura 3b** vemos que as esferas se interceptam na diagonal  $df$  da face da célula elementar. Mas,  $df = 2D = a\sqrt{2}$ , logo  $a \approx 3,6\text{Å}$  e a distância entre os átomos é  $Z \approx 1,1\text{Å}$ . Pelas dimensões encontradas vemos que a célula cúbica de face centrada é maior que a célula cúbica de corpo centrado, uma vez que a célula cúbica de corpo centrado possui menos átomos [11].

### 1.2.3 FERRO - $\delta$

As características geométricas do ferro- $\delta$ , cúbico de corpo centrado (CCC), são semelhantes às do ferro- $\alpha$ , com exceção do tamanho do parâmetro de rede  $a$  e da faixa de temperatura nas quais são estáveis. [10,14]. Na **Figura 1**, vemos que a faixa de ocorrência desta estrutura é acima de  $1392^\circ\text{C}$  e abaixo de  $1536^\circ\text{C}$ . Devido às semelhanças citadas, esta fase é muitas vezes chamada de ferrita- $\delta$  [12,14].

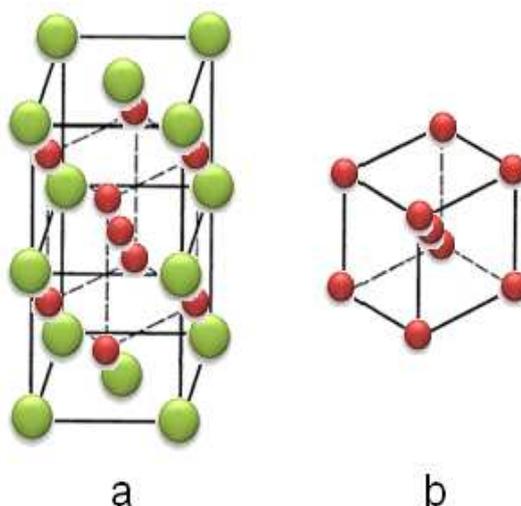
### 1.2.4 TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS

Como vimos anteriormente o ferro pode assumir diferentes estruturas de rede. Estas transformações, sob pressão atmosférica, ocorrem com a variação da temperatura [10-12]. Em baixas temperaturas, o ferro apresenta-se na forma cúbica de

corpo centrado, ou ferro- $\alpha$ , permanecendo nesta estrutura até a temperatura de 911 °C [10-14].

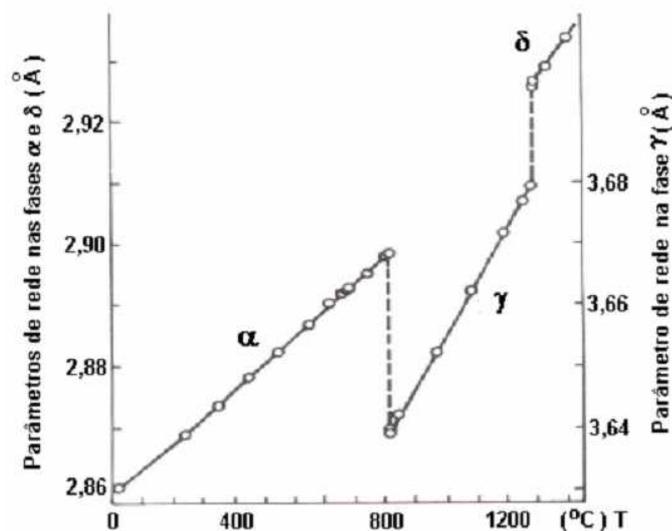
Em temperaturas acima de 911°C, o ferro se recristaliza formando a estrutura cúbica de face centrada, ou ferro- $\gamma$  o qual, a 1392°C, se transforma novamente na estrutura cúbica de corpo centrado, ou ferro- $\delta$  [10-14]. Aumentando-se ainda mais a temperatura, o ferro- $\delta$  se funde a 1536°C. Resfriando-se o metal em fusão, as transformações de fase ocorrem praticamente nas mesmas temperaturas, como no aquecimento [10-14]. Estas transformações podem ser visualizadas na **Figura 1**.

Na recristalização, os átomos apenas se movimentam por pequenas distâncias, frações do parâmetro de rede  $a$  [10]. Na **Figura 4**, vemos que os átomos dos centros das superfícies formam uma célula de corpo centrado, de dimensões menores. Portanto se esta célula, representada por linhas tracejadas, **Figura 4a**, se contrair um pouco na sua altura e, para compensar, se dilatar um pouco em largura e profundidade, teremos uma célula elementar de ferro- $\alpha$  ou ferro- $\delta$  [11]. No momento em que a temperatura de transformação é alcançada, os átomos repentinamente saltam para suas novas posições.



**Figura 4** – Representação de uma transformação  $\alpha/\gamma$ ; a) duas células elementares superpostas do ferro- $\gamma$ , cúbico de face centrada; b) célula elementar resultante do ferro- $\alpha$ , cúbico de corpo centrado [11].

Na **Figura 5** podemos ver a relação da temperatura com o parâmetro de rede **a**, nas diferentes estruturas [13].



**Figura 5** - Efeito da temperatura sobre o parâmetro de rede do ferro [14].

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

### 1.3 O FERRO – ESTRUTURA REAL

A estrutura cristalina do ferro nem sempre é bem ordenada como foi descrito anteriormente. A observação a ser feita é a de que uma barra de ferro não é composta por um único cristal contínuo e, sim, por um conjunto de pequenos cristais, unidos entre si, chamados de cristalitos ou grãos, **Figura 6** [11]. A causa disso é que os átomos desordenados do metal em fusão, durante a solidificação, passam a constituir uma rede espacial.

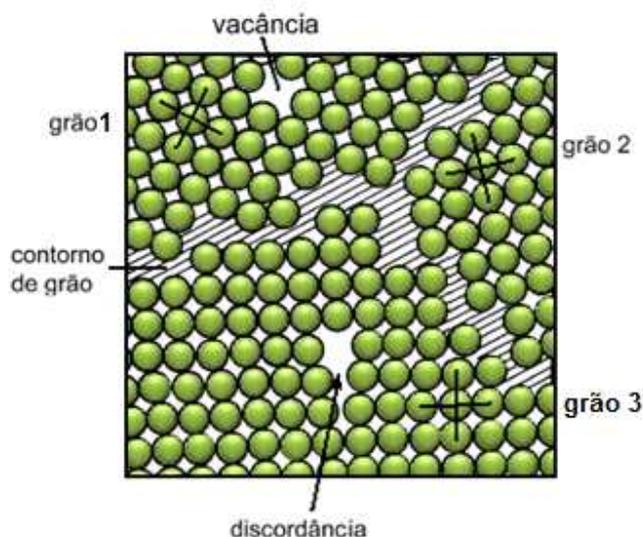
À medida que a solidificação ocorre, átomos têm que se unir para formar o ponto de partida da rede cristalina, ou seja, um núcleo de cristalização que irá crescer pela aglomeração de outros átomos [11]. Esses núcleos ocorrem ao mesmo tempo em

várias regiões do material e crescem até se encontrarem e não sobrar mais ferro líquido.

As direções de crescimento de cada núcleo são aleatórias, podendo variar de núcleo para núcleo; por este motivo as redes espaciais dos diversos núcleos não se encaixam perfeitamente. Esta falha no encaixe das redes causa o aparecimento de uma zona desordenada, conhecida como contorno do grão, ilustrado na **Figura 6**.

Além do contorno de grão, temos também outros defeitos como as vacâncias e as discordâncias. As vacâncias são definidas como defeitos puntiformes e trata-se da ausência de átomos, também representada na **Figura 6** [11]. O número de defeitos como este aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que os átomos oscilam violentamente, sendo mais provável que saltem para um interstício ou para a superfície.

As discordâncias são caracterizadas por longas falhas tubulares, com largura menor do que um átomo, na **Figura 6** observa-se um exemplo. Ao longo desta falha a rede cristalina perde metade de seu plano atômico. Esta perturbação faz com que a rede seja tensionada em toda a vizinhança de uma discordância, com isso pode-se afirmar que a tensão no interior da rede cresce com o número de discordâncias, fazendo com que o material fique mais duro e resistente mecânicamente [11].

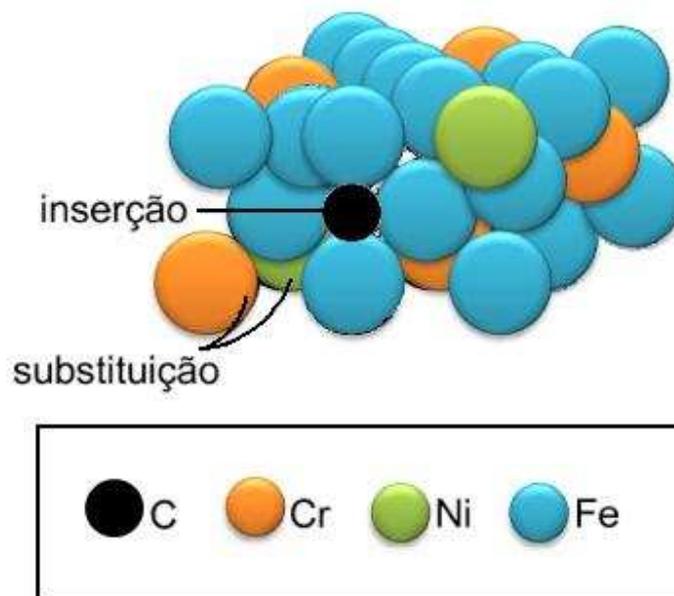


**Figura 6** – Contorno de grão formando a união entre grãos cristalinos com diferente orientação de rede espacial; outras falhas da rede, como discordâncias e vacâncias [11].

### 1.3.1 ESTRUTURA ATÔMICA DO AÇO

O aço não é composto somente de ferro puro. Elementos como carbono, silício, manganês, cromo, níquel, molibdênio, podem fazer parte de sua estrutura e são conhecidos como *elementos de liga* [11].

Os átomos dos elementos de liga são dissolvidos no aço em fusão, durante o processo de fabricação. No momento da fusão estes átomos se arranjam uniformemente, substituindo os átomos de ferro (ex. Cr, Ni) ou nos interstícios (ex. C), da rede do ferro permanecendo assim, mesmo após a solidificação [11]. Esta estrutura é chamada de *solução sólida*, ilustrada na **Figura 7**.



**Figura 7** – Exemplo de uma solução sólida de Fe, Cr, Ni e C [11].

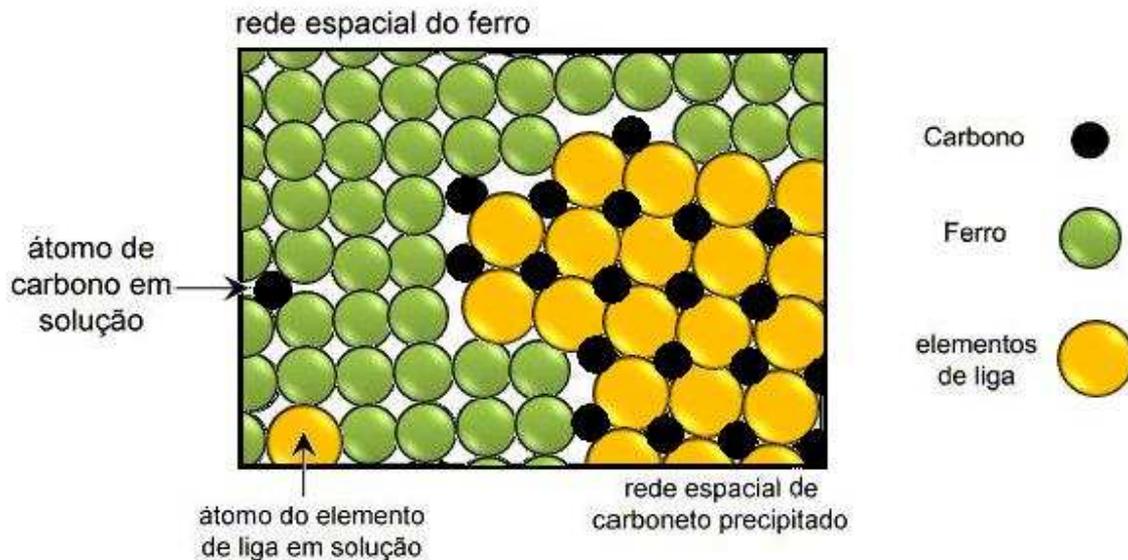
A distribuição dos elementos de liga na rede do ferro ocorre de duas maneiras. Na primeira, os átomos do elemento de liga, por possuírem aproximadamente o mesmo diâmetro atômico do ferro, ocupam o lugar dos átomos de ferro na rede cristalina, por exemplo, o níquel e o cromo, como na **Figura 7**. Na segunda, os átomos do elemento de liga, por possuírem diâmetro atômico menor do que o do ferro são dispostos entre

esses átomos na rede cristalina, por exemplo, o carbono, **Figura 7**. Em um cristal podem ocorrer substituição e inserção simultaneamente.

A inserção de átomos, maiores do que os espaços interatômicos, causa uma deformação da rede espacial do ferro, que se torna maior à medida que aumenta o número de átomos inseridos, limitando a solubilidade da rede do ferro para o elemento de liga [11]. Na **Figura 5**, viu-se que com o aumento da temperatura o parâmetro de rede também aumenta, fazendo com que mais átomos possam ser inseridos na rede, ou seja, quanto maior a temperatura maior a solubilidade.

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

Neste caso eles se combinam, geralmente, com ferro ou outros elementos de liga e formam uma rede cristalina própria, o que resulta em pequenos cristalitos entre ou dentro dos grãos cristalinos do ferro, conforme vemos na **Figura 8**. Como exemplo disso temos o carbono que é dissolvido no ferro até cerca de 0,02% sob forma de cristal misto por inserção. Teores mais elevados de átomos de carbono não são mais inseridos, porém, combinam-se com o ferro e outros metais de liga formando carbonetos [11].



**Figura 8** – Esquema de um carboneto de elemento de liga, precipitado para fora da rede espacial do ferro [11].

## 1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Existe um grande número de grupos de aços inoxidáveis cada um com características específicas. Para entender melhor estes grupos é necessário considerar as diferentes fases do ferro em relação à temperatura, como mostra a **Figura 1**. O ferro existe em três formas alotrópicas dependentes da temperatura,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe e  $\delta$ -Fe, que vão desde a temperatura ambiente até temperaturas superiores à temperatura de fusão. Cada uma destas estruturas apresenta diferentes limites de solubilidade de carbono. Sendo assim, os aços inoxidáveis são classificados em três grupos principais, como discutidos a seguir.

- **MARTENSÍTICOS**

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 11 a 13% em peso de Cr [15]. São endurecidos por tratamento térmico, conseguindo níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza. Além disso, eles apresentam boa resistência à corrosão, em comparação com o ferro.

- **FERRÍTICOS**

Os aços inoxidáveis ferríticos também são ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, porém a porcentagem em peso de Cr varia entre 15 a 18% [15]. Estes aços possuem melhor resistência à corrosão do que os martensíticos, por apresentarem maior teor de Cromo, no entanto, não podem ser endurecidos por tratamento térmico e seu endurecimento é promovido por encruamento, ou seja, são formadas discordâncias na rede promovendo o aumento da tensão em seu interior tornando o material mais duro.

Devido a sua alta resistência à corrosão, estes aços são muito usados em meios agressivos como: ácido nítrico, água, processamento de alimentos, etc.

- **AUSTENÍTICOS**

Ao contrário dos aços anteriores, os aços inoxidáveis austeníticos geralmente não são magnéticos. São ligas de Fe-Cr-Ni, com as porcentagens de 16 a 26% em peso de Cr e 8 a 22% em peso de Ni [15]. A presença do cromo e do níquel em sua estrutura faz com que este aço apresente a maior resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis. Além disso, eles têm alta ductibilidade, moldabilidade e podem ser empregados em temperaturas de até -183°C. Assim como os aços ferríticos estes aços são endurecidos por encruamento.

## **1.5 O ALUMÍNIO**

As combinações das propriedades apresentadas pelo alumínio faz com que esse material seja muito versátil e atrativo [16,17]. O alumínio é usado em uma ampla gama de aplicações, desde folhas maleáveis e altamente dúcteis até produtos para aplicações de engenharia mais severas. As características mais apreciadas são a sua baixa densidade e a alta resistência específica (razão resistência/peso). Sua alta condutividade térmica e elétrica o capacita para diversas aplicações. O alumínio é altamente refletivo, tanto para luz visível como para calor radiante; não é um material ferromagnético, o que interessa às indústrias elétricas e eletrônicas. Não produz

faíscas, devido ao atrito, o que permite sua utilização em regiões próximas a materiais inflamáveis ou explosivos [18].

O alumínio possui ótima maleabilidade podendo ser trabalhado até à forma desejada, além disso, aceita grande variedade de acabamentos superficiais que podem torná-lo mais atrativo, durável e funcional. Seu acabamento pode variar de suave e lustroso até o brilhante e especular. A estrutura cristalina do alumínio é cúbica de face centrada, sua densidade fica em torno de  $2,7\text{g/cm}^3$ , aproximadamente 1/3 do aço, cobre ou bronze [18,19].

Tal baixa densidade aliada à alta resistência de algumas ligas, permite a construção de estruturas leves e resistentes, o que é de grande interesse para as indústrias automobilística e aeronáutica [20-23]. O alumínio apresenta alta resistência à corrosão, ao ar, água salgada ou doce e a diversos produtos químicos e suas soluções, o que o habilita como revestimento contra corrosão.

Aços revestidos com filme de alumínio apresentam resistência à corrosão devido à formação, em sua superfície, de uma barreira de óxidos decorrente da propriedade do alumínio de formar rapidamente um filme de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fino e tenaz (tipicamente 2,5 – 3,0nm de espessura), o qual é praticamente impermeável e insolúvel em diversos meios oxidantes comuns [23]. Além disso, a formação de camadas de compostos intermetálicos aumenta a performance do aço inoxidável em atmosferas químicas e sob condições abrasivas.

### 1.5.1 COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE Fe-Al

As possíveis fases formadas em temperaturas na faixa de 300°C e 400°C, estão na **Tabela 1**. A estequiometria da fase  $\alpha\text{-FeAl}$  não é bem definida. Na **Figura 9** está representado o diagrama de equilíbrio Fe-Al.

Tabela 1 - Sistema Fe-Al [24].

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

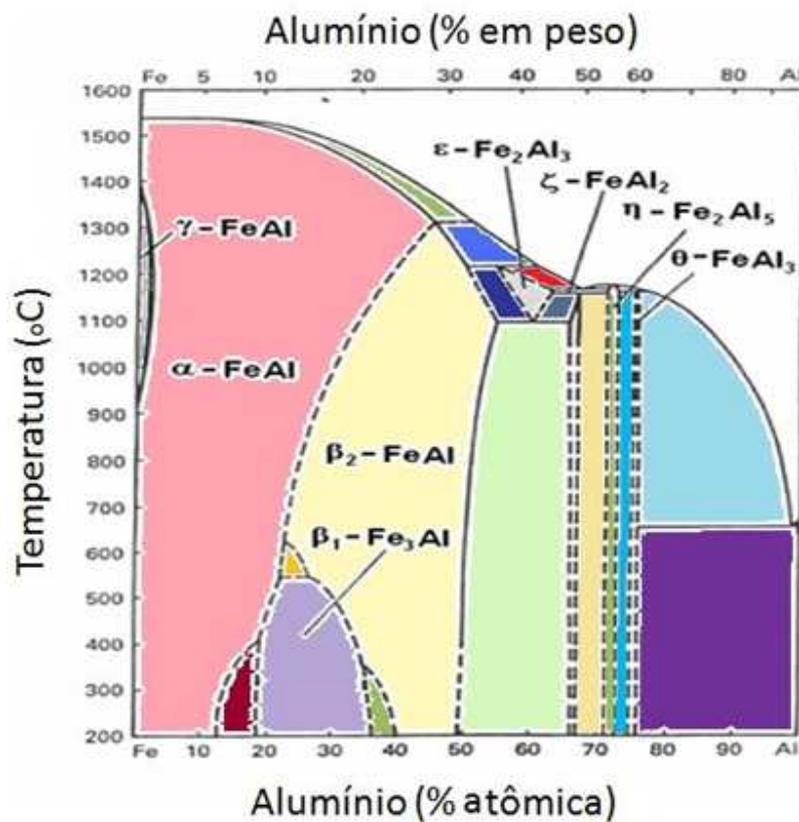


Figura 9 – Diagrama de Equilíbrio Fe-Al [24].

A maior solubilidade do alumínio no ferro ocorre na fase  $\alpha$ -Fe, chegando a 45% em peso de alumínio [25]. Na **Figura 9**, no intervalo de 0 a 34% em peso de alumínio, na faixa de temperatura de 400°C, existe uma série de fases de soluções sólidas baseadas no retículo cristalino cúbico de corpo centrado ( $\alpha$ -FeAl,  $\beta$ 1-Fe<sub>3</sub>Al,  $\beta$ 2-FeAl), que estão relacionados na **Tabela 1**. No intervalo de 34% a 64% em peso de alumínio, três diferentes compostos de Fe-Al são encontrados:  $\xi$ -FeAl<sub>2</sub>,  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> e  $\theta$ -FeAl<sub>3</sub>.

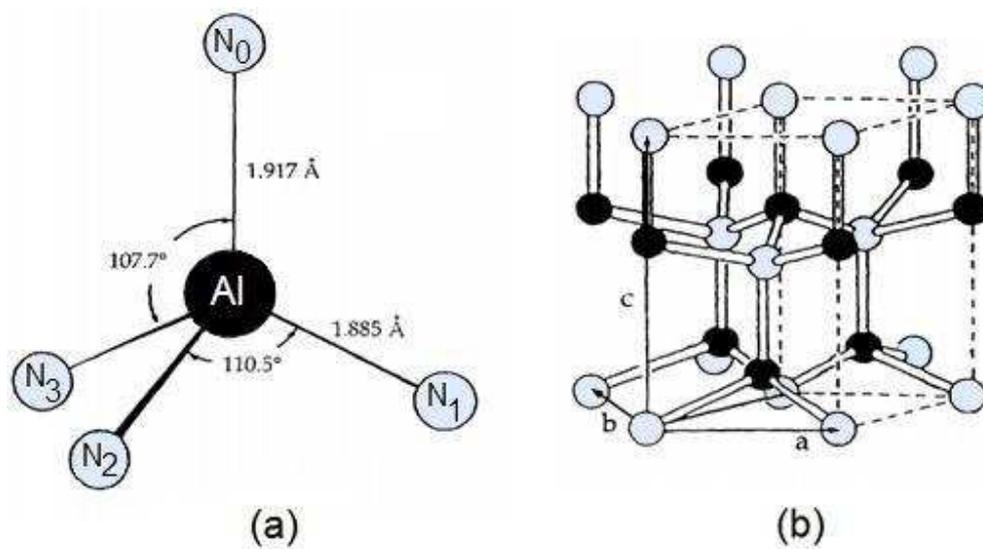
Todas estas fases podem estar presentes na camada intermetálica, após a difusão do filme de alumínio sobre o substrato de aço.

### 1.5.2 – NITRETO DE ALUMÍNIO (AlN)

O nitreto de alumínio (AlN) é um material que não ocorre naturalmente na natureza, podendo ser sinterizado por reações em altas temperaturas. Em relação à outros metais ele apresenta uma desejável combinação de propriedades, como: alta condutividade térmica (320W/mK), boa resistência à corrosão, alta resistividade elétrica, alta dureza (1400HV) e alta resistência ao desgaste [26].

Estas propriedades o tornam extremamente atraente para diversas aplicações tecnológicas, entre as quais, destaca-se o revestimento superficial de aços [8]. Sua cristalização pode ocorrer nas formas hexagonal wurtzita ou cúbica de face centrada (estrutura do NaCl) [8,27,28], sendo que a maioria dos filmes de AlN da literatura apresentam a estrutura hexagonal.

Sua estrutura cristalina tem a forma de um tetraedro distorcido onde o átomo de Al é rodeado de quatro átomos de N, como mostra a **Figura 10 (a)**. Na **Figura 10 (b)** temos a representação da célula unitária do AlN de simetria hexagonal wurtzita, com parâmetros de rede  $a = 3,11\text{Å}$  e  $c = 4,98\text{Å}$ , em que os pontos pretos representam os átomos de Al e os brancos os de N.



**Figura 10** – A estrutura cristalina do AlN: (a) cada átomo de Al é cercado por 4 átomos de N, formando um tetraedro distorcido; (b) a célula unitária do AlN, formando uma estrutura hexagonal wurtzita.

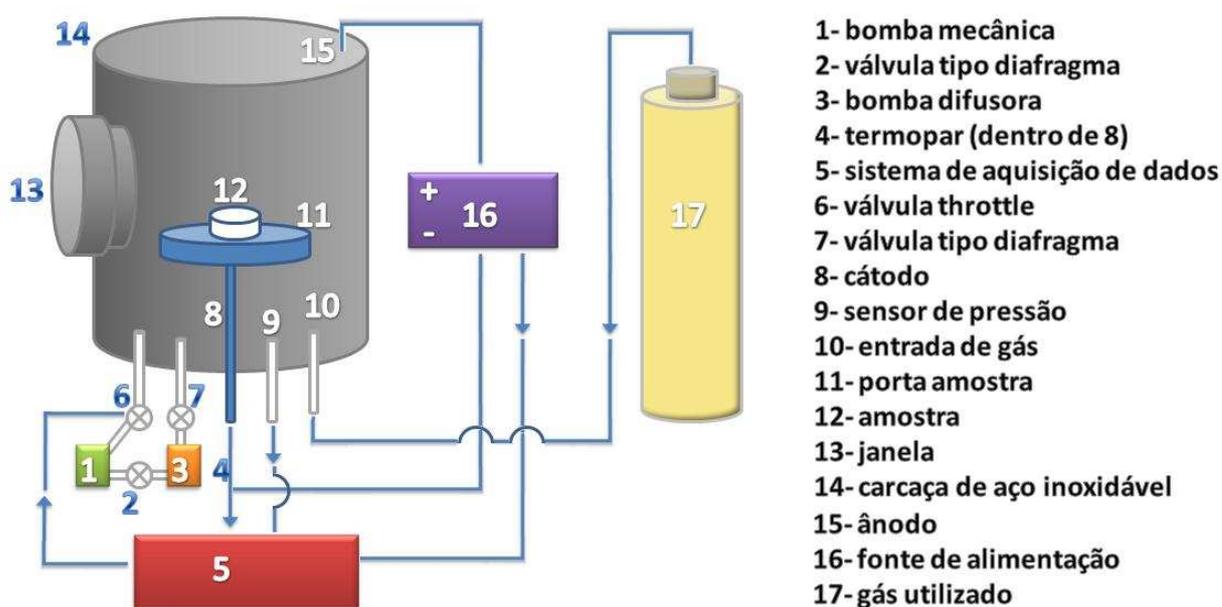
# CAPÍTULO 2

## TÉCNICAS UTILIZADAS

### 2.1 NITRETAÇÃO IÔNICA

#### 2.1.1 EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO

Na **Figura 11** está representado um esquema do equipamento utilizado na nitretação.



*Figura 11 – Esquema do equipamento de nitretação.*

O equipamento é composto basicamente por:

- *Câmara* – geralmente feita em aço inoxidável com o formato cilíndrico, hermeticamente fechada com orifícios para entrada de: gás (10), sensores de pressão (9) e temperatura (8), além de orifícios para evacuação e entrada de ar na câmara.

- *Sistema de vácuo* – Deve ser capaz de atingir pressões inferiores a  $10^{-2}$  torr. Geralmente é composto por uma bomba mecânica (1) acoplada a uma bomba difusora (3).
- *Fonte de Tensão* – sistema responsável pela “criação” e aceleração de elétrons durante a ionização do gás, além de sustentar a descarga durante o tratamento. A fonte pode oferecer corrente alternada (AC) e corrente contínua (DC) além de permitir o controle de parâmetros como: corrente, tensão, frequência ciclo de trabalho.
- *Sistema de fluxo de gás* – composto por um controlador de fluxo do tipo “mass flow” e um sensor de pressão acoplado a um controlador de pressão no qual a pressão desejada é estabelecida.

A nitretação iônica é um tratamento a plasma largamente utilizado no endurecimento de superfícies. Sua patente foi estabelecida por J.J.Egan em 1931 nos E.U.A. e por Berghaus em 1932 na Suíça, Em 1992, com as melhorias nos sistemas de vácuo e de controle, o número de equipamentos de nitretação a plasma ficou entre 1300 e 1600 em todo o mundo [29,30].

O uso extensivo deste processo se deve principalmente a dois fatores: *i)* plasmas são capazes de gerar eficientemente espécies químicas ativas pelo bombardeamento de moléculas e átomos pelos elétrons do plasma, que tem energia suficiente para quebrar ligações químicas; *ii)* têm a possibilidade de gerar íons e acelerá-los a energias entre 50 e 1.000eV nas proximidades do substrato [31].

Na literatura internacional, essa técnica recebe denominações como nitretação iônica (“*ion nitriding, nitriding ionic, ionitriding*”), nitretação em descarga luminescente (“*glow discharge nitriding*”) ou nitretação por plasma (plasma nitriding, nitriding in plasma) [29]. A nitretação iônica é realizada a partir da descarga elétrica em um gás confinado a certa pressão. Durante o processo os íons positivos são acelerados contra a superfície a ser tratada (amostra - cátodo), formando ali uma camada, constituída dos mais diversos tipos de compostos.

Desta forma, a nitretação iônica engloba: o fenômeno da pulverização resultante do choque iônico com a superfície metálica, a formação de *precipitados* e *compostos* e a melhoria das propriedades *mecânicas* e *de resistência ao desgaste* resultante dessa modificação superficial.

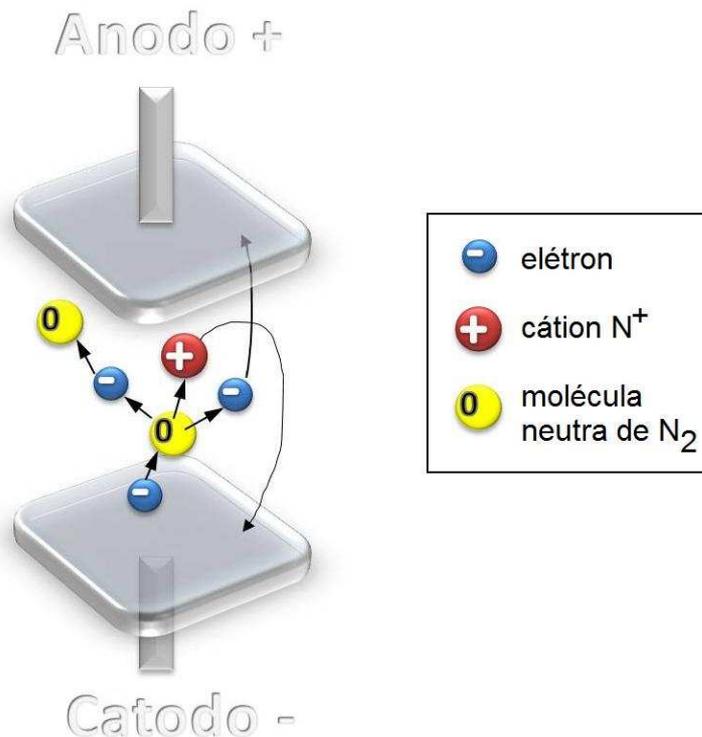
### 2.1.2 PLASMA

O termo plasma foi introduzido por Langmuir em 1920 [30] e faz referência a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Um plasma, na média é eletricamente neutro e qualquer desbalanceamento de carga corresponde a campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. O plasma pode ser caracterizado pelo seu *grau de ionização*, que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Plasma com baixo grau de ionização é denominado plasma frio sendo aplicado na nitretação iônica [29].

A produção de qualquer tipo de plasma só é possível se existir uma descarga ou fluxo de corrente elétrica através de um meio gasoso. A seguir apresentaremos uma descrição genérica da descarga elétrica utilizada no processo de nitretação iônica.

### 2.1.3 DESCARGA ELÉTRICA EM GASES

A descarga gasosa ocorre quando uma tensão externa é aplicada entre dois eletrodos no interior de uma mistura gasosa sob determinada pressão. Usualmente o eletrodo negativo (*cátodo*) funciona como porta-amostras e o positivo (*ânodo*) é a carcaça da câmara. Conforme ilustração apresentada na **Figura 12** para o caso do nitrogênio, as moléculas do gás são ionizadas por colisões com elétrons que fluem do eletrodo negativo para o positivo. Esta ionização possibilita uma corrente elétrica auto-sustentada, ou seja, fluxo de elétrons do porta-amostras para o ânodo e, mais importante, de íons positivos do gás ionizado para o porta-amostras [31].



**Figura 12** – Processo de nitretação iônica.

A variação da voltagem em função da corrente, para um gás a uma pressão da ordem de 1torr ( $\approx 1,33\text{mbar}$ ) está representada na **Figura 13**. Ao aplicar-se uma voltagem, entre os eletrodos, os elétrons livres presentes no gás podem ser acelerados dando origem a uma pequena, mas mensurável corrente. À medida que vamos aumentando a voltagem os elétrons poderão adquirir energia suficiente para causar ionização ao se chocar contra as moléculas do gás [31]. Nesta região de operação, voltagem e corrente são diretamente proporcionais, ou seja, se a voltagem entre os eletrodos é reduzida, a corrente será reduzida, sendo esta chamada de região de plasma não-sustentável com corrente variando na faixa entre  $10^{-10}$  e  $\approx 10^{-6}\text{A}$ . Como durante esta etapa do processo não ocorre a emissão de luminosidade esta é denominada descarga negra.

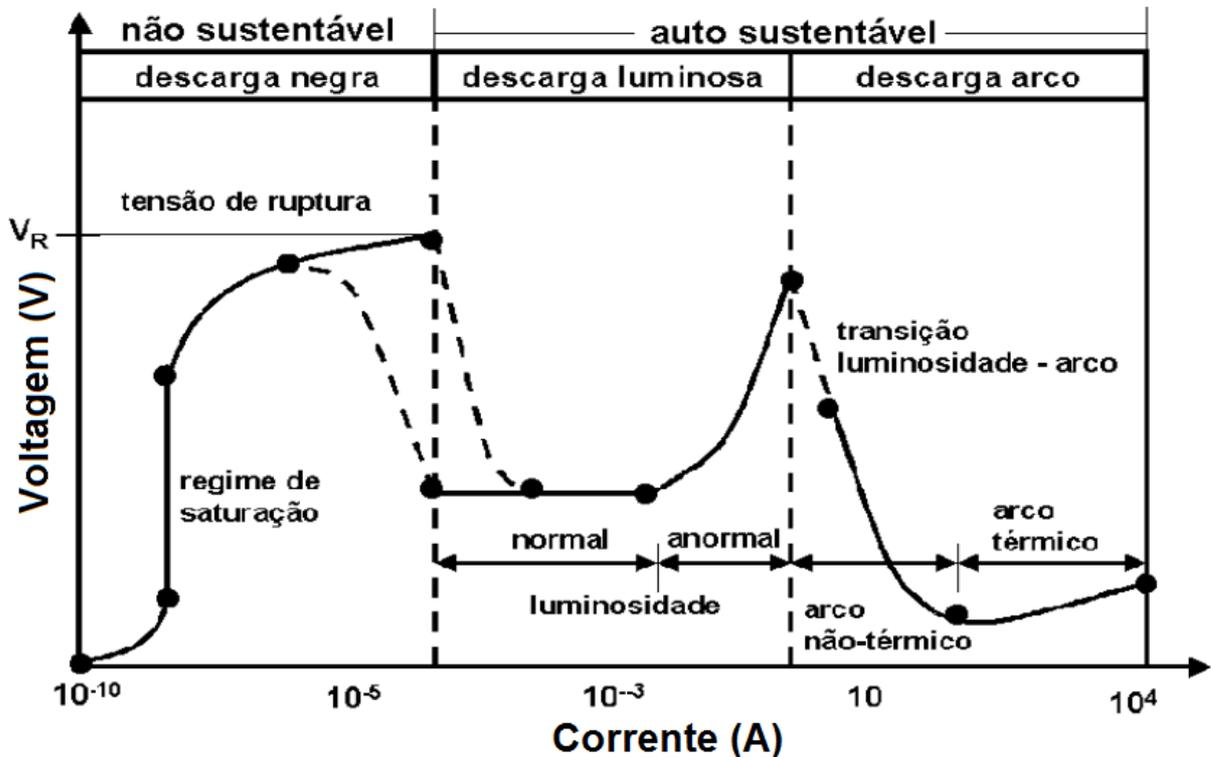


Figura 13 – Curva de voltagem x densidade de corrente [31].

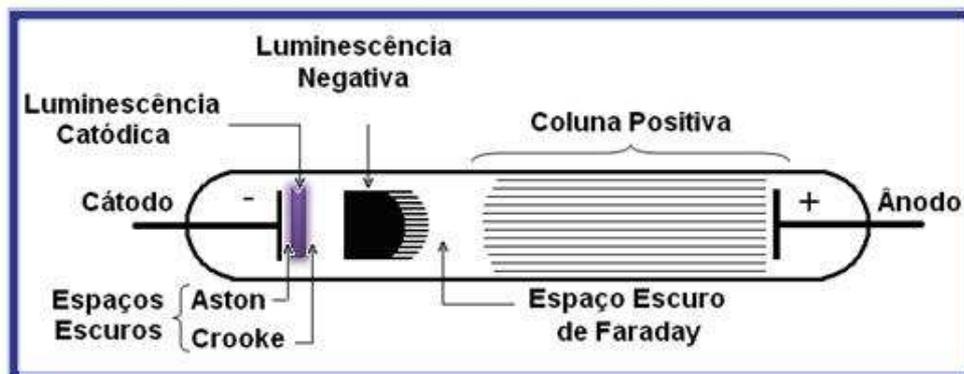
Aumentando ainda mais a voltagem chegamos a um determinado valor, denominado de voltagem de ruptura, neste momento os elétrons originários do cátodo podem ter energia suficiente para causar uma reação de ionização em cadeia. Como conseqüência mais elétrons podem ser liberados pela ionização e muitos desses elétrons, recém liberados, têm energia suficiente para causar ionização adicional do gás. Desta forma temos um aumento da corrente, enquanto a voltagem entre os eletrodos diminui. A partir desta porção a curva corrente versus voltagem passa a ser denominada de região auto-sustentável [31]. Nesta região, é possível ver uma área luminosa de poucos milímetros de espessura cobrindo partes da superfície do cátodo. A uniformidade da luminosidade evidencia a uniformidade da corrente na superfície do cátodo, no entanto, a densidade de corrente na superfície, coberta pela luminosidade, só será uniforme se os parâmetros como a temperatura da superfície do cátodo e composição e a pressão parcial do gás forem uniformes próximos à superfície do cátodo. Com o aumento da corrente a luminosidade também aumenta. Nesta região,

chamada de região de descarga normal, a voltagem é mantida praticamente constante enquanto a corrente aumenta [31].

Na região seguinte da curva de tensão versus corrente, chamada de região de descarga anormal, quando a voltagem é aumentada ainda mais, a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante, ou seja, quanto maior a voltagem maior a densidade de corrente, além disso, a superfície do cátodo é totalmente envolvida pela luminosidade. Esta característica permite o controle estável do ponto de operação na região de descarga luminosa anormal. Esta região é usada em processos de nitretação a plasma por ter maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme [31].

Quando o valor da densidade de corrente ultrapassa o valor máximo da descarga anormal, o superaquecimento do cátodo promove a emissão termiônica contribuindo sensivelmente para o aumento da corrente, a descarga pode se concentrar em uma região dando origem ao arco elétrico [31].

Na descarga luminescente anormal observamos três regiões escuras e duas luminosas com características diferentes, como mostra a **Figura 14**.



**Figura 14** – Aspecto visual das regiões escuras e luminosas durante a descarga luminescente anormal [29].

Os espaços escuros *Aston* e *Crooke* receberam os nomes de seus descobridores [29]. O primeiro localizado em frente ao cátodo ocorre porque os elétrons

nesta região não possuem energia suficiente para excitar as moléculas do gás. O segundo ocorre porque o número de elétrons é muito pequeno devido ao grande campo elétrico promovendo poucas excitações. A região luminosa denominada *luminescência catódica* depende do material do cátodo, uma vez que a sua luminescência é formada pela excitação dos átomos do cátodo durante a interação com as partículas do plasma [29,32].

A segunda região luminosa, chamada de *luminescência negativa* é mais brilhante que a *catódica* e é nesta região que ocorre a ionização e excitação do gás residual. Como resultado os íons são acelerados em direção ao cátodo dando início tanto à reação química para o processo como a emissão de elétrons secundários pelo cátodo. A emissão de elétrons secundários é essencial para a manutenção da descarga luminosa. O espaço escuro de Faraday é caracterizado pela baixa energia dos elétrons, provenientes da região de *luminescência negativa*, que não conseguem ionizar ou excitar as moléculas do gás [29,32].

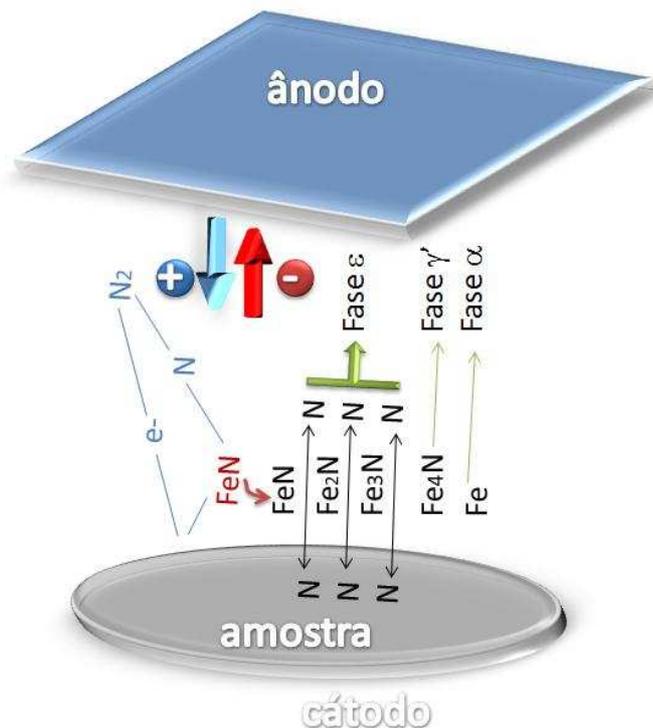
A *coluna positiva* é a região da descarga que mais se aproxima da definição de plasma uma vez que é caracterizada pela quase neutralidade de sua carga líquida [29,32].

A região chamada de *luminescência catódica* é considerada a região mais importante no processo de nitretação a plasma, pois é nesta região onde ocorrem a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada [29]. Dentre estes eventos podemos destacar:

- *Emissão de Elétrons Secundários* – ocorre quando um elétron é ejetado por um átomo após a colisão com um elétron acelerado;
- *“Sputtering” da Superfície* – é definido como o desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido pela transferência de momento associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas. Para haver este processo a energia da partícula incidente deve ser da ordem da energia de ligação do átomo da superfície.

- *Dissipação de Calor* – Durante o processo de bombardeamento das partículas sobre a superfície, cerca de 90% da energia é perdida na forma de calor, da qual parte é absorvida pelo cátodo (aquecimento) e parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para o meio.

Devido à importância destes eventos, vários modelos foram propostos para explicar o mecanismo das interações entre as espécies do gás e a superfície da amostra. O modelo mais aceito, até o momento, é o de Kölbel [33], que está representado na **Figura 15**. Neste modelo, Kölbel não levou em consideração o tipo de espécie que interage com a superfície da amostra, ele propôs um mecanismo mais genérico, tanto do ponto de vista físico, como da interação química do plasma com a superfície.



**Figura 15** – Representação esquemática do processo de nitretação descrito pelo Modelo de Kölbel.

Basicamente o que o modelo de Kölbel propõe é o seguinte: íons acelerados para a superfície da peça bombardeiam-na produzindo, além de aquecimento e defeitos na rede cristalina, “Sputtering” (retirada) de átomos da superfície. Estes átomos reagem

com as espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Estes compostos instáveis são constantemente bombardeados pelo plasma e são recombinados para formarem nitretos mais estáveis como:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ou  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

O nitrogênio proveniente destas recombinações difundirá para dentro da amostra, formando uma solução sólida de nitrogênio na matriz, ( $\gamma_N$ ) ou voltará para o plasma. A camada formada pela solução sólida de nitrogênio na matriz, e por alguns precipitados de ferro dispersos, é chamada de *camada de difusão*. Além desta, existe também a camada de compostos formada pelas fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  para o caso de uma matriz composta por ferro. A **Figura 16** apresenta um esquema da disposição das camadas na amostra nitretada.



**Figura 16** – Esquema das camadas formadas na nitretação.

#### 2.1.4 – PROCESSOS QUÍMICOS NA DESCARGA ELÉTRICA NO GÁS

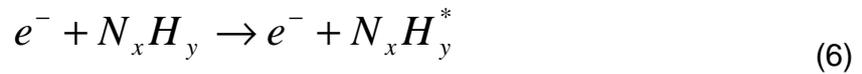
Como visto anteriormente, durante a descarga elétrica em um gás são produzidos vários íons e radicais ativos. Num meio nitretante (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), as possíveis interações entre os elétrons presentes no meio e as moléculas do gás são os seguintes[29]:

- Ionização – Ocorre quando um elétron, ao se chocar com uma molécula do gás, arranca um elétron da molécula dando origem a dois elétrons e um íon:



O potencial de ionização, ou seja, a energia mínima para a retirada de um elétron, é da ordem de 10eV. Os elétrons produzidos na interação podem ser acelerados pela diferença de potencial presente no meio adquirindo energia suficiente para provocar novas ionizações.

- Excitação – Se durante a colisão do elétron com o átomo ou molécula a energia envolvida for menor que o potencial de ionização, o átomo ou molécula passa para o estado excitado, ou seja:



onde \* representa os estados excitados.

- Relaxação ou emissão – A estabilidade para os átomos ou moléculas é a menor energia, quando estes estão excitados eles estão com excesso de energia (instáveis). A liberação desta energia, através da emissão de fótons de energia  $h\nu$ , faz com que voltem para a estabilidade, ou seja:



- Recombinação – Quando as espécies ionizadas colidem com uma superfície, elétrons são liberados, estes elétrons podem neutralizar estas espécies de acordo com as seguintes recombinações:



- Dissociação – Durante a colisão de um elétron com uma molécula, dependendo da energia do elétron, pode haver a ruptura da mesma dando origem a espécies neutras, excitadas ou ionizadas. Para uma molécula de nitrogênio, temos:

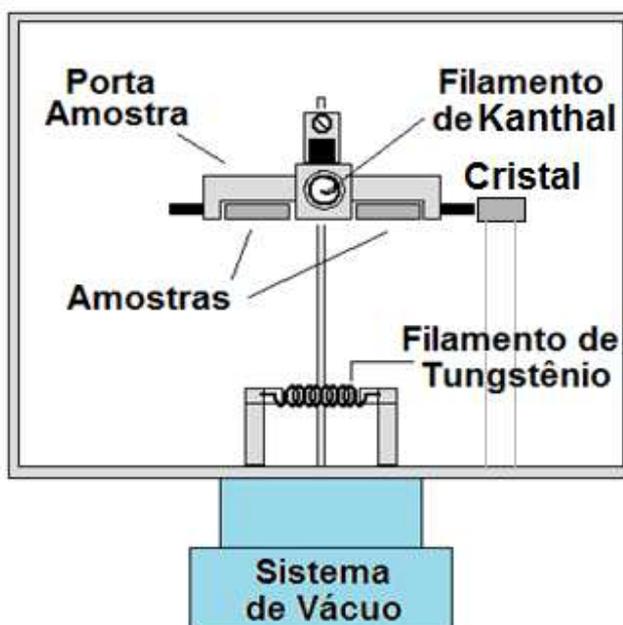


## 2.2 OBTENÇÃO DO FILME DE ALUMÍNIO

O filme de alumínio foi obtido através da técnica “*deposição física de vapor*” a frio e a quente. Na deposição física de vapor, em um ambiente mantido a baixa pressão, as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação), e como vapor se deslocam até a matriz onde se depositam na forma de filme. Se durante a deposição do filme a razão entre a temperatura da matriz e a temperatura de fusão do material do filme, ambas em Kelvin, for menor que 0,5, dizemos que o processo ocorre a frio e se for maior que 0,5 o processo ocorre a quente. A esta razão dá-se o nome de *temperatura homóloga* [34]. Desta forma quando o filme é depositado sobre a matriz a 25°C (temperatura ambiente), a temperatura homóloga é de aproximadamente 0,32 e o processo é dito a frio, se a temperatura da

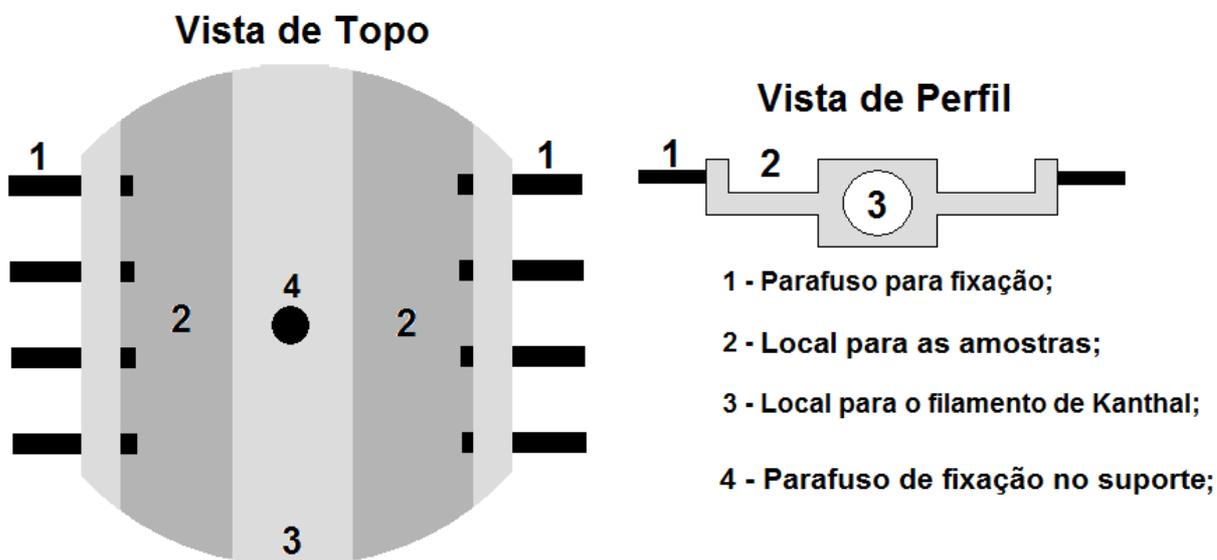
matriz é 250°C, a temperatura homóloga é de aproximadamente 0,57 e o processo é dito a quente.

O aparato experimental para a confecção do filme, esquematizado na **Figura 17**, consiste de uma câmara; um porta amostras com filamento de Kanthal (que permite elevar a temperatura do substrato); um filamento de Tungstênio que é o “cadinho” (onde a massa a ser evaporada é colocada); duas fontes de potência (uma para cada filamento); e um sistema de alto vácuo e um medidor de espessura do tipo cristal piezoelétrico.



**Figura 17** – Esquema do aparato experimental utilizado na deposição do filme.

Para o processo de deposição do filme de Al a quente, foi confeccionado um porta amostras em alumínio com um filamento de Kanthal acoplado em seu interior, como mostra a **Figura 18**.

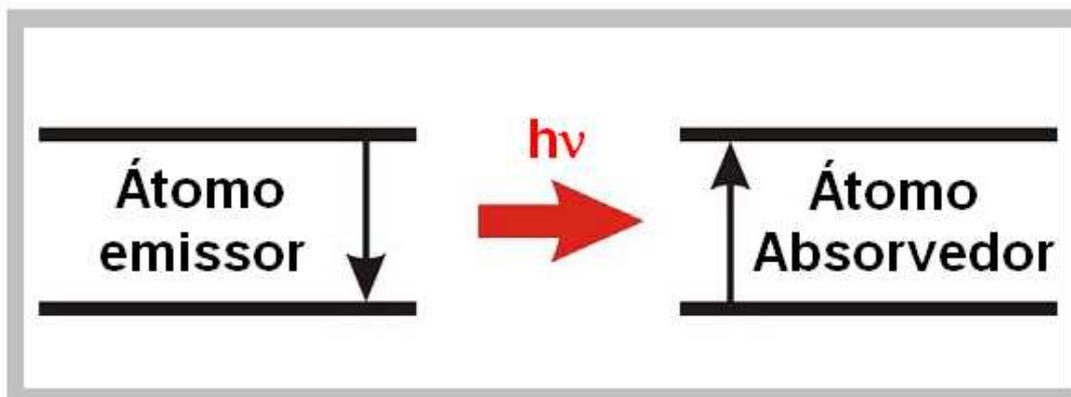


*Figura 18 – Esquema do porta amostras desenvolvido para o processo a quente.*

## 2.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 2.3.1 ABSORÇÃO RESSONANTE E EFEITO DOPPLER

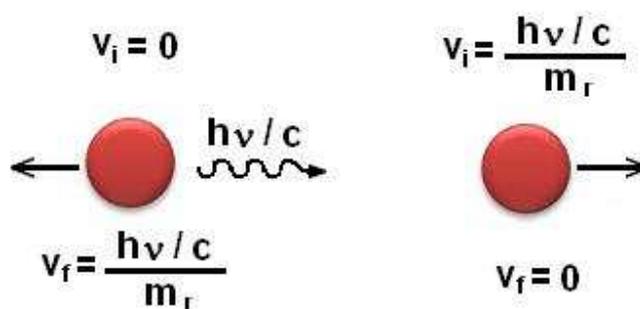
Todo o processo de observação do efeito Mössbauer e sua posterior análise vêm precedidos por uma série de outras experiências, desde o início do século XX. Em seu experimento, R. W. Wood demonstrou a ressonância em sistemas atômicos [35,36]. Ele utilizou radiação emitida por átomos de sódio (Na) para irradiar um tubo em cujo interior havia também átomos da mesma espécie. Foi observada uma fluorescência no tubo, ou seja, os átomos no interior do tubo absorviam parte da radiação incidente e a reemitiam posteriormente, indicando que havia ressonância entre os átomos emissores e absorvedores. A **Figura 19** ilustra este processo.



**Figura 19** – Esquema de níveis de energia das transições eletrônicas no processo de absorção ressonante [37].

O fenômeno descrito acima parece trivial, no entanto, para a situação de átomos livres, tem-se que levar em consideração a conservação do momento linear e da energia do átomo antes e após a emissão do fóton.

Considere-se uma transição do primeiro estado excitado com energia  $E_0$  para o estado fundamental com energia zero. De acordo com as leis de conservação se um fóton é emitido por um átomo numa certa direção, o átomo deverá recuar, com um momento  $p$ , nessa mesma direção, porém em sentido contrário ao da emissão; a **Figura 20** representa este processo.



**Figura 20** – Esquema do recuo do átomo no momento da emissão e na absorção da radiação [38].

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

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (16)$$

$$E_\gamma^F = E_0 - E_R \quad (17)$$

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

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

$$E_\gamma^A = E_0 + E_R \quad (18)$$

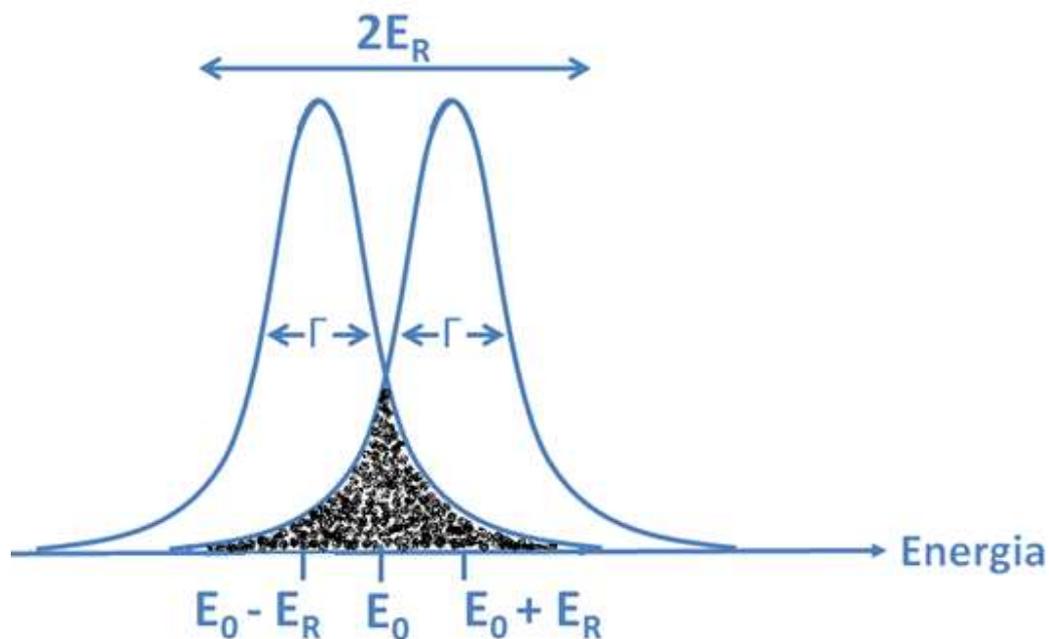
onde, o índice “A” se refere ao absorvedor.

Desta maneira, o processo de absorção ressonante, que parecia trivial, tornou-se naturalmente impossível, a não ser que a energia de recuo seja compensada. Sendo assim, o que explica a existência da absorção ressonante, observada por R. W. Wood, é a incerteza na energia de transição, dada pelo *Princípio da Incerteza de Heisenberg*, que afirma que não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado. Ou seja, numa amostra macroscópica de átomos excitados a um mesmo nível, as energias desses átomos não são todas idênticas a  $E_0$ , mas estão distribuídas em torno deste valor com uma dispersão (ou “incerteza”)  $\Delta E$ .

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} \quad (19)$$

onde  $\tau$  é a vida média do estado excitado.

De acordo com esta discussão, as energias dos fótons emitidos estarão distribuídas em torno de  $E_0 - E_R$ . E o processo de absorção terá sua distribuição de energia em torno de  $E_0 + E_R$ . Esse processo é representado na **Figura 21** por uma curva lorentziana, onde  $\Gamma$  é a largura de linha a meia altura [39].



**Figura 21** - Representação das linhas de emissão e absorção no processo de absorção ressonante [39].

Pode-se dizer que quanto maior a região de superposição das curvas (região sombreada) maior a possibilidade de haver ressonância, que pode ser apreciável se  $E_R$  não for muito maior que  $\Gamma$ . Para transições eletrônicas,  $\tau$  é tipicamente da ordem de  $10^{-8}$  s, isso resulta em  $\Gamma \approx 10^{-7}$  eV. Supondo  $E_0 = 10$  eV e  $M \approx 50$  u.a., a energia de recuo será de  $E_R \approx 10^{-9}$  eV, ou seja, cerca de 100 vezes menor que a sua largura, garantindo assim a sobreposição das linhas emissão-absorção para este caso [39].

Se consideradas transições nucleares, como emissão de radiação gama ( $\gamma$ ),  $\tau$  também será da ordem de  $10^{-8}$  s, logo  $\Gamma \approx 10^{-7}$  eV, porém, a grande diferença está na energia  $E_0$ , que agora é da ordem de  $10^4$  eV ou mais, de modo que a energia de recuo

do átomo será aproximadamente  $10^6$  vezes maior que no caso atômico, tornando a sobreposição praticamente desprezível [39].

Desta forma, se quisermos observar a absorção ressonante de raios gama nucleares, precisamos usar de algum artifício que desloque ou alargue a linha de emissão

Percebeu-se que a velocidade da fonte na direção do absorvedor poderia trazer contribuições importantes para que houvesse ressonância [40]. Supondo que uma fonte seja móvel com velocidade  $+v$ , em sentido oposto ao raio  $\gamma$  ou  $-v$  no mesmo sentido do raio  $\gamma$  em relação ao absorvedor, a energia do raio  $\gamma$ , devido ao efeito Doppler, irá variar conforme:

$$\Delta E = \pm (v/c) E \gamma \quad (20)$$

onde,  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvedor,  $c$  é a velocidade da luz [35,41]. A partir da equação acima vemos que através do efeito Doppler é possível compensar a energia de recuo facilitando as condições de ressonância.

### 2.3.2 O EFEITO MÖSSBAUER

Como visto anteriormente, para que o efeito de absorção ressonante pudesse ser observado, a condição de ressonância deveria ser satisfeita, mas, uma vez que a velocidade necessária era muito alta, usava-se o recurso do alargamento térmico, pois o aumento da temperatura provoca um alargamento nas linhas de absorção e emissão até que estas apresentassem uma região de coincidência.

Sendo assim, *Rudolf Mössbauer* que efetuava medidas da vida média no nível de 129keV do  $^{191}\text{Ir}$ , pensou que, ao abaixar a temperatura da fonte, reduziria a seção de choque de absorção ressonante [39,40]. No entanto, ele observou justamente o contrário, com a diminuição da temperatura havia um aumento da absorção ressonante. [39,40]. Este fato pode ser explicado considerando que os átomos em um cristal

representam uma coleção de osciladores harmônicos quantizados, que podem absorver quantidade finitas de energia através criação de um fônon. Quando a temperatura diminui a estrutura passa por um enrijecimento, o que dificulta a criação do fônon e com isso as linhas de absorção e emissão coincidem satisfazendo a condição de ressonância [39]. Este resultado inesperado, que foi corretamente interpretado por *Rudolf Mössbauer*, ficou conhecido como “*absorção ressonante sem recuo*” ou “*efeito Mössbauer*”, e valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1961 [39]. O *Efeito Mössbauer* consiste na possibilidade de ocorrer emissão (ou absorção) de raios  $\gamma$  sem recuo, isto é, com energia integral  $E_0$ , quando o núcleo está incorporado a um sólido. Esta última condição é essencial: a emissão sem recuo não ocorre em líquidos e em gases. [39].

### 2.3.3 - O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$

Como fonte para o experimento Mössbauer, deve-se utilizar preferencialmente um isótopo radioativo com meia vida longa e que apresentem um primeiro nível excitado a, no máximo,  $\approx 10^2\text{keV}$  de modo que um número apreciável de absorções sem recuo sejam observadas [42]. A fonte  $\gamma$  é produzida, na maioria dos casos, pela introdução do isótopo Mössbauer na matriz metálica por difusão. O material da matriz deve ter uma estrutura cúbica (para prevenir o desdobramento quadrupolar das linhas), e ser paramagnético ou diamagnético (para prevenir desdobramento magnético das linhas) [42]. Para a espectroscopia Mössbauer do ferro e suas ligas os requisitos da fonte são satisfeitos pelo isótopo  $^{57}\text{Co}$  inserido em matriz de Rh. Este isótopo possui meia vida de 270 dias e, por captura de elétrons, popula os estados excitados do  $^{57}\text{Fe}$  conforme ilustra a **Figura 22** [36,39].

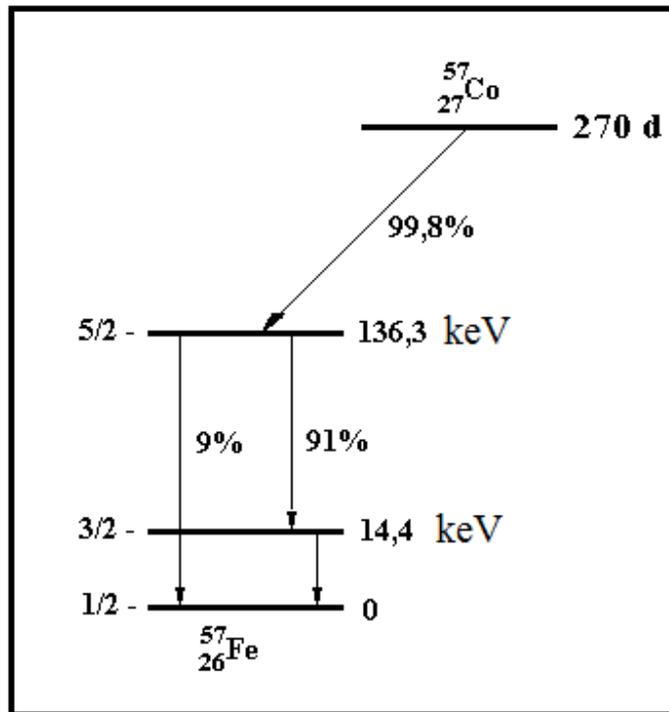


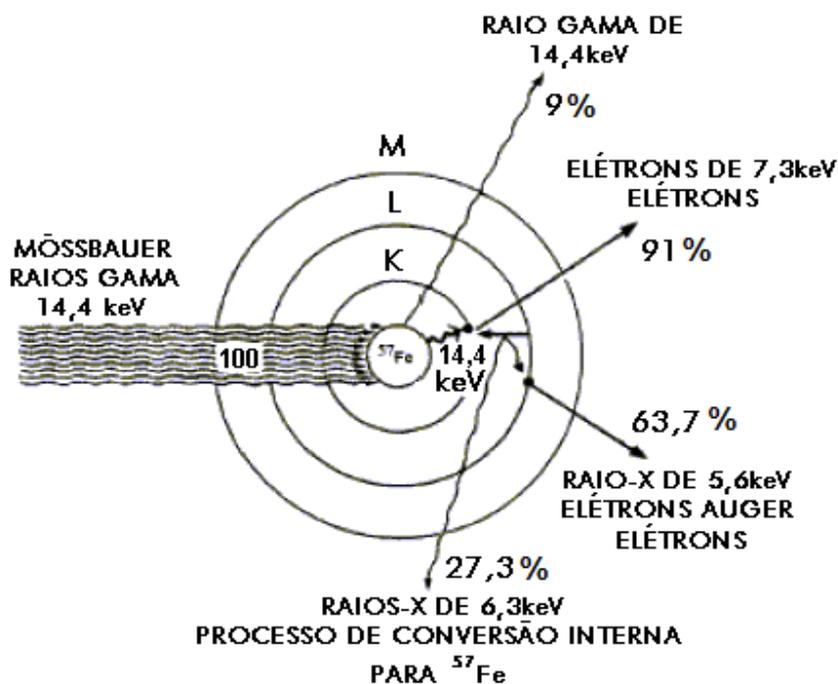
Figura 22- Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$  [36].

### 2.3.4 A DESEXCITAÇÃO DO $^{57}\text{Fe}$

Como visto na seção 2.2.3, das duas possíveis transições mostradas na **Figura 22**, a mais adequada para a espectroscopia Mössbauer é a que resulta na liberação do fóton de 14,4keV, pois apresenta uma meia vida longa e está dentro do intervalo de energia que pode ser observado. Na **Figura 23** temos uma ideia do que ocorre na fonte de Mössbauer. Núcleos de  $^{57}\text{Co}$ , populam os estados excitados dos  $^{57}\text{Fe}$  excitados que, ao decair, emitem raios  $\gamma$  e raios X. Ao serem absorvidos por uma amostra, os raios  $\gamma$  produzem uma excitação dos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  da amostra os quais retornam para o estado fundamental após a desexcitação. O que nos interessa neste processo é a desexcitação dos núcleos da amostra e neste caso existem duas maneiras competitivas de desexcitação, como mostra a **Figura 23**. A primeira com 9% de probabilidade de ocorrer, refere-se à emissão de um raio  $\gamma$  e a outra, com 91% de probabilidade de

ocorrer, é quando há a emissão de um elétron pelo processo de conversão interna [43]. Uma vez que o núcleo não está isolado, a proximidade dos elétrons e até a penetração de alguns, faz com que a probabilidade da perda da energia de excitação através da emissão desse elétron seja maior e diz-se então que o núcleo decaiu por conversão interna.

Durante o processo de conversão interna são produzidas lacunas nas camadas do átomo, que quando são preenchidas provocam a emissão de raios-x característicos das transições envolvidas, como mostra a **Figura 23**. Nessa figura vemos que de 91% da radiação emitida devido ao processo de conversão interna, 63,7% são raios X de 5,6keV, elétrons Auger e outros elétrons e os 27,3% restantes são raios X de 6,3keV. Assim, existem três opções para a obtenção de um espectro Mössbauer: raios  $\gamma$ , raios X ou elétrons.



**Figura 23** - Representação esquemática do processo de desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$ , envolvido no efeito Mössbauer [43].

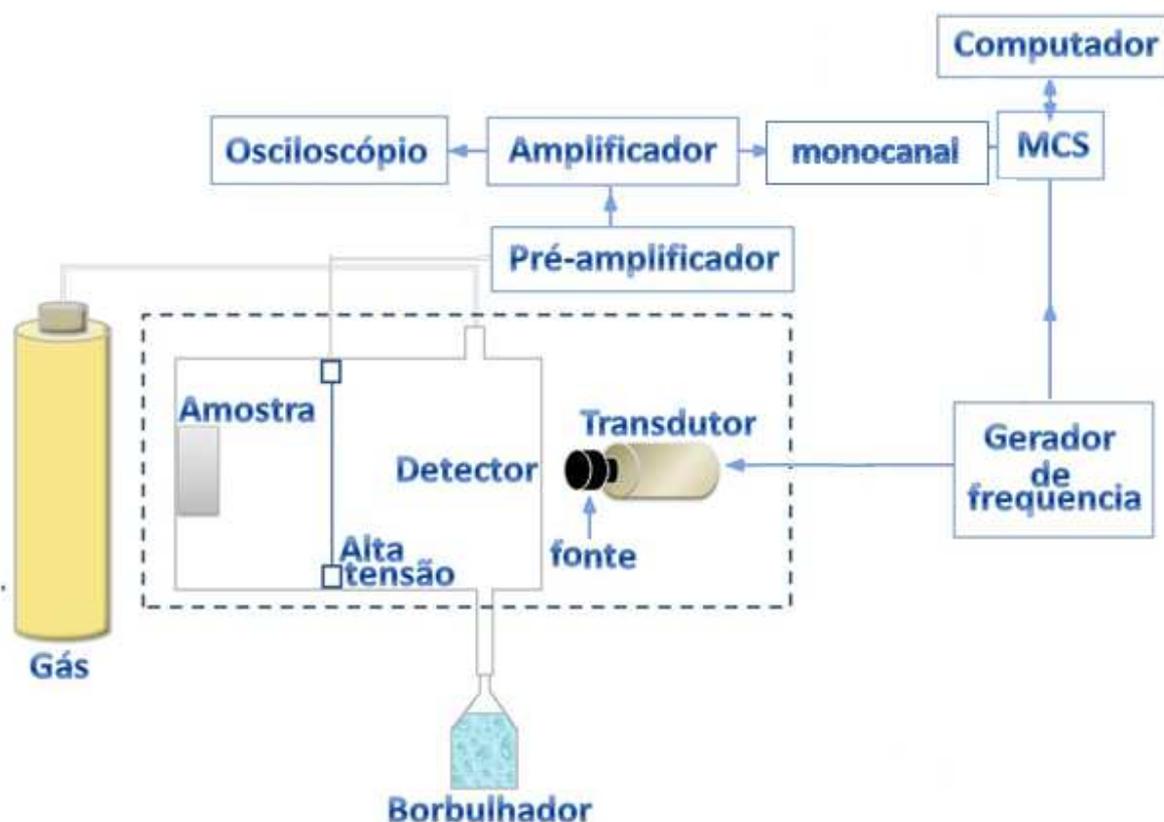
No caso da detecção dos elétrons de conversão interna, temos a espectroscopia de elétrons de conversão (CEMS); para a detecção dos raios X provenientes da conversão interna, temos a espectroscopia de raios X de conversão (CXMS) e para o terceiro caso onde os raios  $\gamma$  que atravessam a amostra são detectados temos a espectroscopia Mössbauer de transmissão. Em decorrência destes fenômenos, os espectros Mössbauer podem ser obtidos também através da geometria de retro-espalhamento, onde podemos detectar fótons ou elétrons retro-espalhados. Como os elétrons de conversão se atenuam rapidamente na própria amostra, somente aqueles elétrons produzidos nas regiões próximas da superfície do sólido conseguem escapar. Portanto, a técnica de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) é utilizada em amostras espessas, onde se deseja analisar uma fina camada da superfície, cerca de  $0,2\mu\text{m}$ , enquanto que a espectroscopia Mössbauer de raios X de conversão (CXMS) nos dá informações de regiões mais internas, em torno de  $10\mu\text{m}$  [44].

### 2.3.5 - ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

A **Figura 24** apresenta o diagrama de blocos de um *espectrômetro Mössbauer*. O transdutor de velocidade tem como finalidade movimentar a fonte, para que através do efeito Doppler, a diferença de energia entre o núcleo fonte e a amostra seja compensada. A fonte, como vimos na seção 2.3.3, é de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh.

O gerador de função tem como finalidade enviar sinais igualmente espaçados para o transdutor de velocidade, na forma de uma onda triangular ou senoidal, ao mesmo tempo em que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal "scaler" (MCS). Os detectores frequentemente utilizados na espectroscopia Mössbauer são os detectores proporcionais, que fornecem pulsos proporcionais à energia dissipada no seu interior. No detector, cada fóton ou elétron incidente dá origem a um pulso de tensão de amplitude diretamente proporcional à energia do fóton ou elétron detectado.

No monocanal, os pulsos amplificados são eletronicamente selecionados por uma *janela de energia*, observada no computador pelo programa de aquisição de dados, para a seleção dos pulsos de 14,4keV do  $^{57}\text{Fe}$ . Assim, de todas as interações que ocorrem na amostra, apenas aquelas que possuem energia em torno do valor selecionado pela janela serão contadas. O sistema multicanal MCS (*Multi Channel Scaler*), faz com que cada canal de memória fique aberto por um intervalo de tempo determinado e em nosso caso, este intervalo de tempo é determinado pelo gerador de função. Desta forma acumula-se o número de pulsos em função da velocidade da fonte.

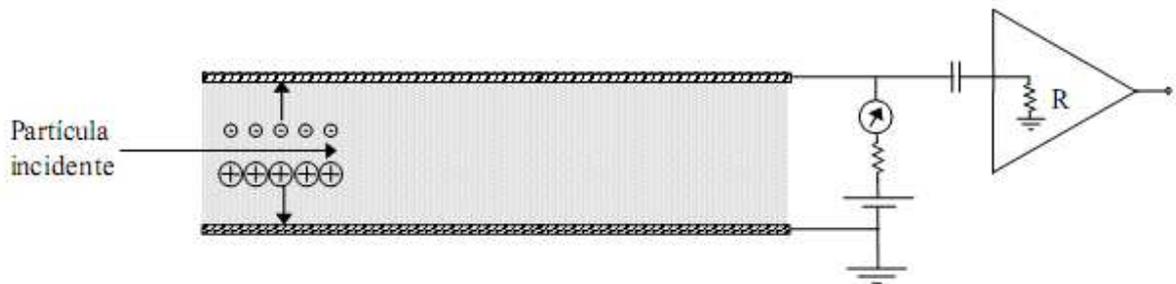


**Figura 24** – Diagrama de blocos para espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios X de conversão (CXMS)[52].

### 2.3.6 DETECTOR A GÁS

O detector de fluxo de gás é bastante simples. O gás é contido entre dois eletrodos entre os quais é estabelecido um campo elétrico, através da diferença de

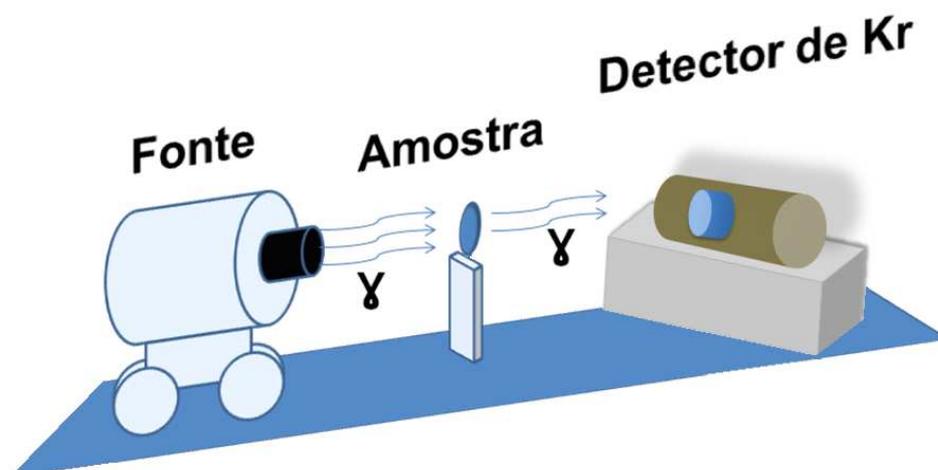
potencial elétrico  $V_0$ . Desta forma, a passagem de uma partícula ionizante gera pares  $e^-$ - $\text{ion}^+$  que são atraídos para os respectivos eletrodos, como mostra a **Figura 25**.



**Figura 25** – Esquema de funcionamento de um detector a gás [45].

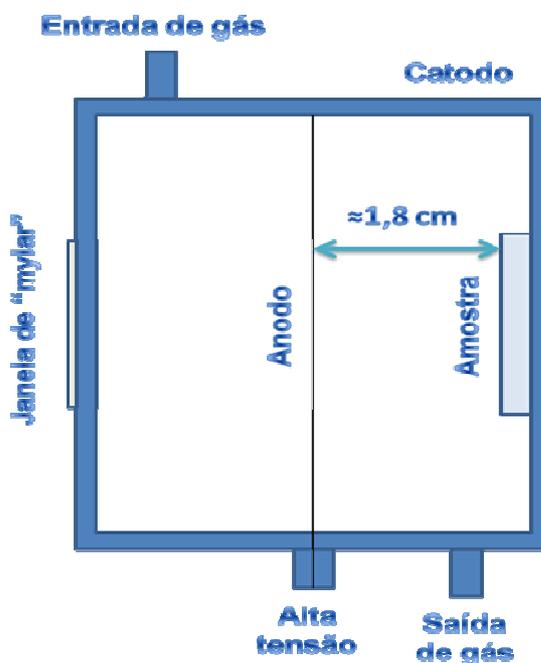
Os elétrons por serem mais leves podem adquirir energia suficiente para promover novas ionizações que são chamadas de *ionizações secundárias* que por sua vez produzem novas ionizações. Esta ionização em cascata é conhecida como *avalanche* e está diretamente ligada à diferença de potencial  $V_0$ . Aumentando-se esta diferença de potencial pode-se obter uma multiplicação da carga de ionização amplificando o sinal detectado. Até um certo limite de  $V_0$ , a quantidade total de carga de ionização é proporcional a energia depositada pela partícula incidente. Um detector operando nesta faixa de diferença de potencial é chamado de *contador proporcional*. Os contadores proporcionais são, por isso, muito usados na medida da energia da partícula incidente como é o caso na espectroscopia Mössbauer.

Este tipo de detector permite a detecção de fótons  $\gamma$  (Transmissão), de elétrons, de conversão interna e Auger, e de raios X gerados no processo de conversão interna (geometria de retroespalhamento) dependendo só do gás utilizado. Na medida por Transmissão a amostra é colocada entre o detector e a fonte, como mostra a **Figura 26**. O detector funciona no regime de contador proporcional e é do tipo celado com gás de Kr. Neste tipo de detector não existe fluxo de gás.



**Figura 26** – Esquema da montagem utilizada na medida por transmissão.

Na medida por transmissão a radiação detectada é a que atravessa a amostra, por este motivo, esta técnica é utilizada na caracterização de pós ou amostras com pequena espessura. No retroespalhamento (CEMS e CXMS), a amostra, a ser medida, é colocada no interior do detector, como mostra a **Figura 27**.



**Figura 27** – Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás.

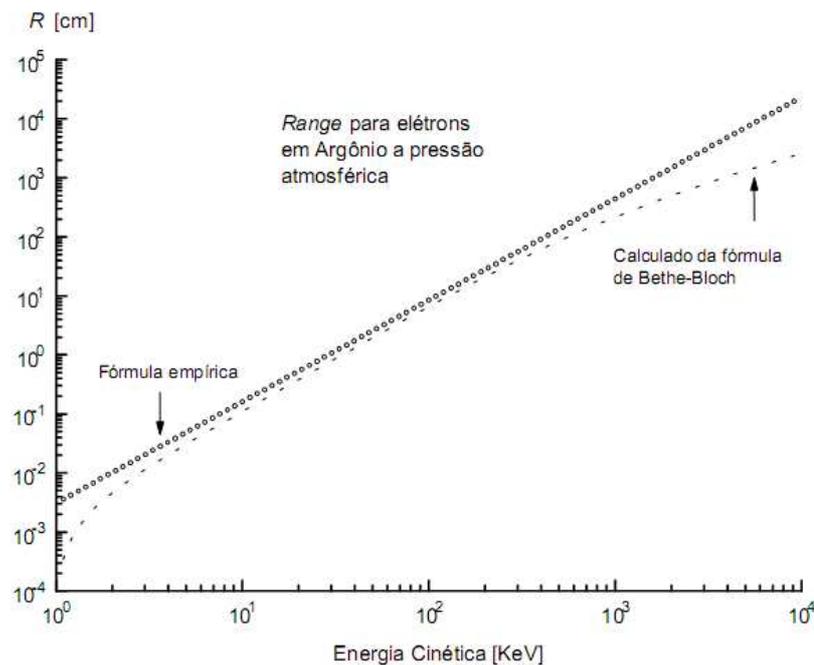
A mistura gasosa neste tipo de medida pode ser 95%He + 5%CH<sub>4</sub> ou 95%Ar + 5%CH<sub>4</sub> para a detecção de elétrons (CEMS) ou raios X (CXMS), respectivamente. O gás nobre utilizado, devido a sua estabilidade física e química, normalmente emite elétrons ao absorver energia, favorecendo a produção do sinal elétrico na detecção de uma partícula. Já a pequena fração do gás poliatômico (CH<sub>4</sub>) é adicionada com a função de “frear” a avalanche de elétrons evitando que o detector entre em regime de descarga contínua [46].

Como visto anteriormente, em um contador proporcional o efeito predominante é a interação da radiação incidente com o gás formando pares e<sup>-</sup>-íons<sup>+</sup>. Desta forma, a escolha dos diferentes gases Kr (transmissão), He ou Ar (retroespalhamento) está relacionada com sua interação com a radiação incidente.

Nas medidas de transmissão e CXMS, as interações de interesse ocorrem entre os fótons e o gás do detector. Os fótons não possuem massa nem carga, no entanto, eles interagem com a matéria pelo menos de três maneiras: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. Nos efeitos fotoelétrico e produção de pares o fóton interage uma única vez, sendo sua energia completamente transferida para outras partículas. A presença do fóton é então detectável a partir destas partículas que interagem com ele [45]. Por esta razão, gases com maior número de elétrons como Kr e Ar são utilizados em sua detecção.

Na medida por CEMS a interação de interesse ocorre entre elétrons provenientes da amostra e os átomos do gás. Como os elétrons possuem massa e carga elétrica eles podem perder energia de duas maneiras: por colisão com espécies do gás ou emissão de radiação por frenamento (*Bremsstrahlung*) [45]. Para elétrons com energia na faixa de 1 a 10keV a perda por frenamento é desprezível em comparação com perda por colisões com elementos do gás [45]. Sendo assim, é importante saber qual a distância que um elétron percorre num certo meio sem perder toda sua energia. Esta distância é chamada de “*range*”, na **Figura 28** temos um gráfico do range de elétrons no argônio. Podemos observar que a distância percorrida pelos elétrons (1 a 10keV) no argônio está entre 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-1</sup>cm. Esta distância é muito pequena comparada com a distância

entre a amostra e o eletrodo ( $\approx 1,8\text{cm}$ ) e considerando o fato de que o gradiente de campo atinge seu maior valor próximo ao fio e decresce rapidamente, estes elétrons não conseguem ser acelerados o suficiente para promover uma cascata de elétrons. Desta forma, o uso de gases com um número menor de elétrons (ex: He) é mais apropriado para a detecção do sinal do elétron proveniente da amostra.



**Figura 28** – Valores teóricos e práticos para distância percorrida pelos elétrons no argônio [45].

### 2.3.7 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

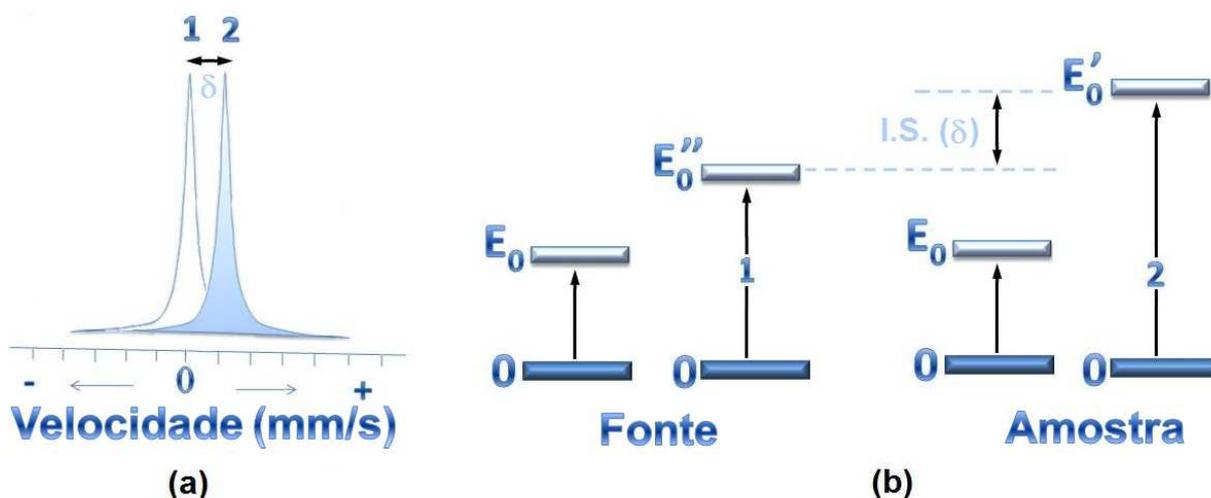
Interações hiperfinas são as interações eletromagnéticas entre distribuições de cargas eletrônicas e nucleares [39]. Três dessas interações são facilmente detectadas com a utilização da espectroscopia Mössbauer e representam a influência nos níveis nucleares, devido a fatores como a densidade de elétrons que transitam pelo núcleo, a presença de campos magnéticos na região extra nuclear e a existência de um gradiente de campo elétrico no núcleo, relacionando à assimetria das cargas eletrônicas externas. São elas: Interação monopolar elétrica, interação quadropolar elétrica e interação

dipolar magnética [39,41]. Para efeito didático, usaremos para nossas explicações o decaimento do  $^{57}\text{Co}$  para os estados excitados do  $^{57}\text{Fe}$ .

### 2.3.7.1- Interação Monopolar Elétrica

A interação de monopolo elétrico é uma interação eletrostática, que resulta no deslocamento dos níveis de energia do núcleo [39,41]. Este deslocamento, que chamaremos  $\delta$ , depende do estado de energia em que o núcleo está e é causado, principalmente, pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons da camada mais próxima, estando presente tanto na fonte como na amostra.

A **Figura 29** é uma representação esquemática **(a)** do deslocamento do espectro de energia da fonte (1) e da amostra (2) e **(b)** dos níveis de energia da fonte (1) e da amostra (2), onde vemos que os estados fundamental (0) e primeiro estado excitado ( $E_0$ ), são deslocados de suas posições originais tendo uma variação em seu “gap” de energia, que passa de  $E_0$  para  $E_0'$ ”.



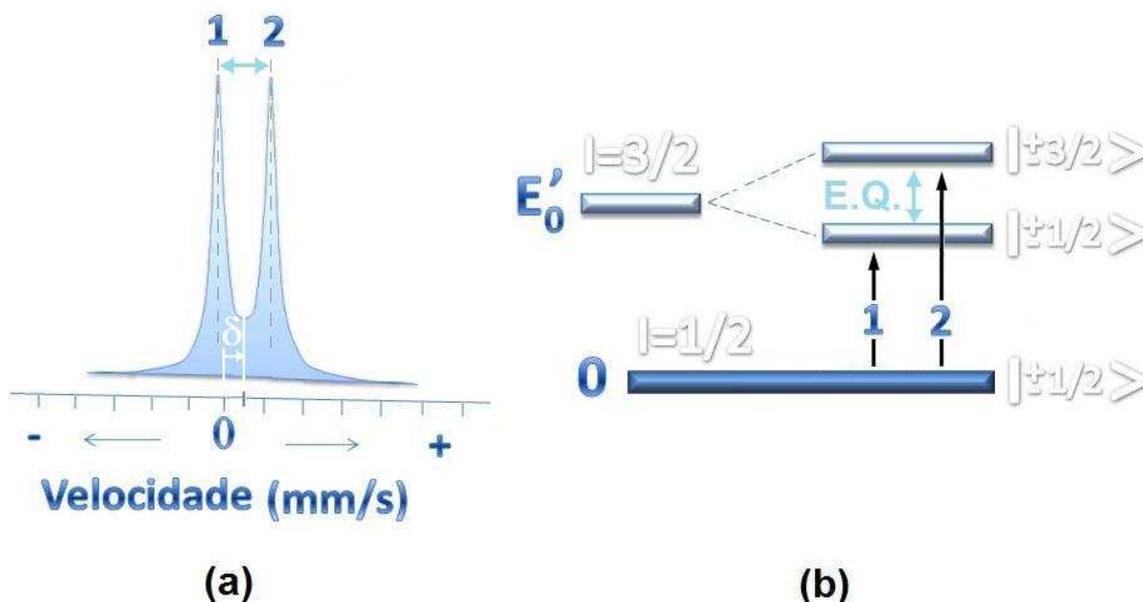
**Figura 29** – Representação esquemática do deslocamento isomérico. (a) espectro; (b) níveis de energia.

### 2.3.7.2 Interação Quadrupolar Elétrica

A simetria da distribuição de cargas nuclear nem sempre é esférica [41], o que fica caracterizado pela quantidade  $Q$ , denominada momento quadrupolar elétrico do

núcleo, que é a medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear [37]. Quando um átomo em um sólido (amostra) está rodeado por vizinhos idênticos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de cargas eletrônicas deste átomo é simétrica e a interação entre os elétrons que o rodeiam e o momento quadrupolar elétrico do núcleo será nula [47].

No entanto, se os átomos vizinhos forem diferentes e ou a simetria dos vizinhos for diferente da simetria cúbica, a distribuição eletrônica deste átomo deixa de ser simétrica. Com isso, o momento quadrupolar elétrico do núcleo interage com o gradiente de campo elétrico causado pelos átomos vizinhos, ou por serem diferentes ou por apresentarem distribuição eletrônica não esférica, dando origem ao desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ). A **Figura 30** mostra um esquema do desdobramento quadrupolar nuclear [37], **(a)** espectro de energia da fonte (1) e da amostra (2), **(b)** níveis de energia da fonte (1) e da amostra (2), onde  $\Delta E_Q$  representa a diferença de energia entre os estados  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ .



**Figura 30** - Representação esquemática da interação quadrupolar elétrica. (a) espectro; (b) níveis de energia.

### 2.3.7.3 - Interação Dipolar Magnética

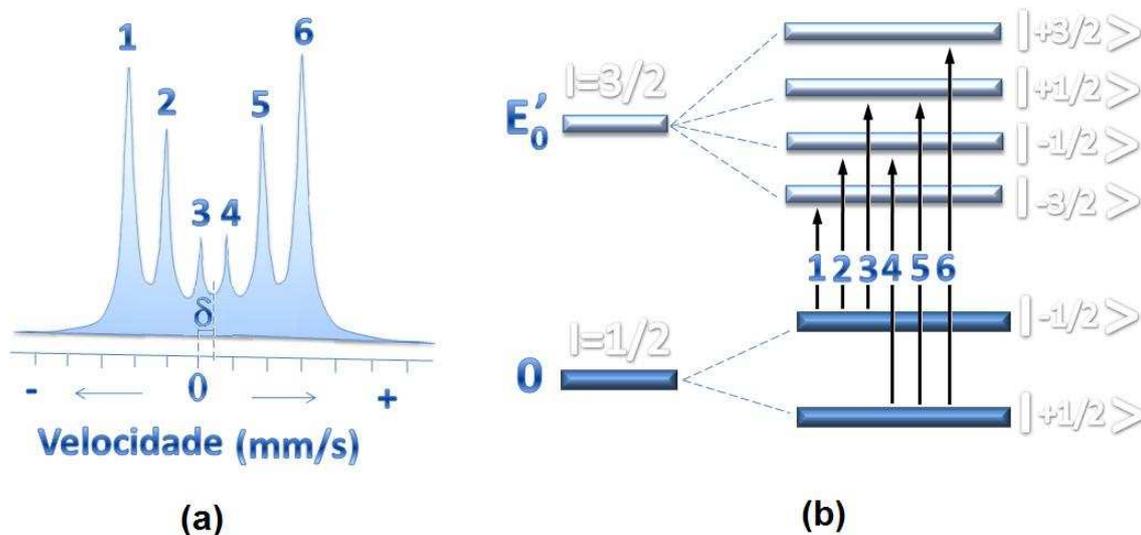
A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético gerado pelas cargas externas ao núcleo abre completamente a degenerescência dos estados nucleares [37,41]. Isto é, cada estado que possui spin  $L$ , passará a ter  $2L+1$  subníveis, correspondentes às orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético.

Na **Figura 31 (a)** está esquematizado o efeito de interação hiperfina magnética. As transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado, **(b)**, são regidas por uma regra de seleção quântica ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ), sendo possíveis apenas seis transições entre os estados com seus respectivos “gaps” de energia; na **Tabela 2** estão representadas as transições.

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

**Tabela 2 - Transições entre os estados nucleares.**

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



**Figura 31** - Representação esquemática da interação dipolar magnética. (a) espectro; (b) níveis de energia.

## 2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

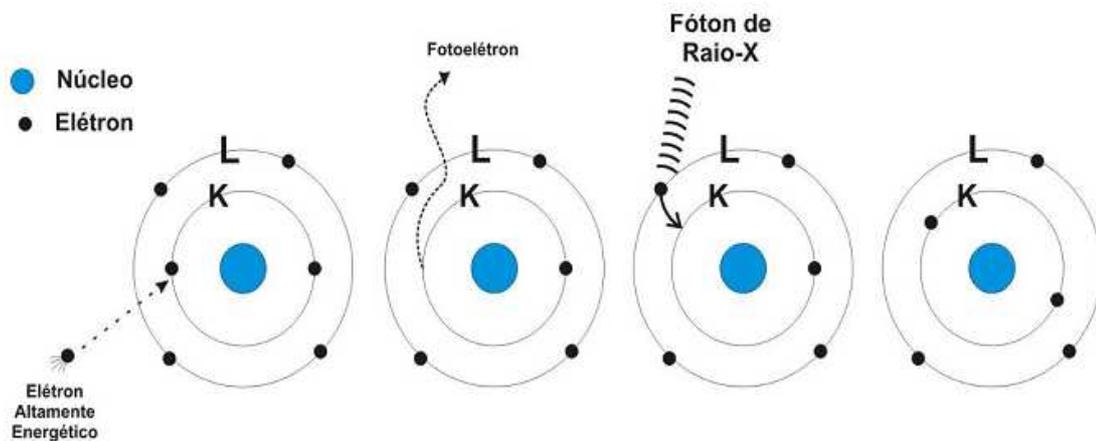
A difração de raios X (DRX) é uma técnica consagrada na identificação e determinação de estruturas cristalinas presentes em diversos tipos de materiais. Dependendo do nível de complexidade do composto, tal identificação pode ser feita de forma bastante simples, através da comparação dos difratogramas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

### 2.4.1 PRODUÇÃO DOS RAIOS-X

Os raios X são fótons produzidos através de transições atômicas. A maneira mais comum de se produzir raios X é a aceleração de elétrons contra um alvo metálico. No momento em que o elétron acelerado choca-se contra o alvo, um elétron da *camada K* do átomo do alvo é emitido produzindo uma vacância na *camada K*. Com isso um elétron de uma das camadas mais externas vai para essa *camada* emitindo um fóton de raio X, como ilustrado na **Figura 32**. Desta maneira, a energia do fóton de raio X vai depender da diferença de energia entre as camadas envolvidas na transição eletrônica,

podendo variar de 0,1keV até 100keV [48]. Com o advento da teoria eletromagnética clássica, que previa que cargas elétricas irradiam ondas eletromagnéticas ao serem aceleradas ou desaceleradas, era natural admitir que os raios X eram *ondas eletromagnéticas* produzidas pela desaceleração de elétrons ao se chocarem contra um *alvo metálico* [49].

Uma vez que os raios X eram ondas eletromagnéticas, estes poderiam sofrer difração caso encontrassem um obstáculo da ordem do seu comprimento de onda. Foi então que, em 1912, M. Von Laue propôs que se o comprimento de onda dos raios X fosse da ordem da separação entre os átomos em um cristal, que funcionaria como uma *rede tridimensional* para a difração dos raios X.



**Figura 32** - Representação da produção do raio X. (I) elétron atingindo o alvo, (II) fotoelétron é emitido e a vacância é formada, (III) elétron de uma camada mais externa vai para a camada K, emitindo um fóton raio X, (IV) camada K completa [48].

Seguindo a proposta de Laue, W. Friedrich e P. Knipping produziram um aparato no qual um feixe colimado de raios X era emitido contra um cristal e ao atravessá-lo, se chocaria contra uma chapa fotográfica. Como resultado eles observaram um padrão regular de pontos com o qual foi possível calcular o comprimento de onda dos raios X. Confirmavam-se, assim, as hipóteses de que os raios X eram *ondas eletromagnéticas* e que os cristais são formados por uma *rede regular de átomos* [49].

## 2.4.2 FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) resulta da interação desta radiação com átomos em um sólido, e do fato de que as distâncias entre átomos em uma estrutura cristalina são comparáveis ao comprimento de onda da radiação incidente [50].

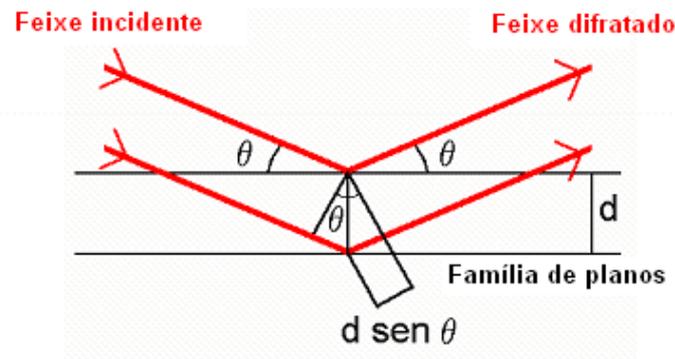
Cada família de planos, com espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ), acarreta as condições de interferência produzindo um padrão de reflexões. Cada composto tem seu conjunto característico de valores  $d$  e relação de intensidades, os quais podem ser usados para a sua identificação.

Os difratogramas podem ser ajustados para a obtenção da posição, da largura e da intensidade de cada pico difratado. A partir desses três parâmetros, informações podem ser obtidas sobre a natureza do material, sua quantidade (em uma mistura), parâmetros da célula unitária ou cristalinidade [43].

## 2.4.3 LEI DE BRAGG

Os elementos que basicamente fazem parte da técnica DRX são um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração, e os feixes difratados, como ilustra esquematicamente a **Figura 33**. Além destes, tem-se ainda detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem, etc.

A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas difratadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado [43].



**Figura 33** – Representação esquemática da DRX.

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

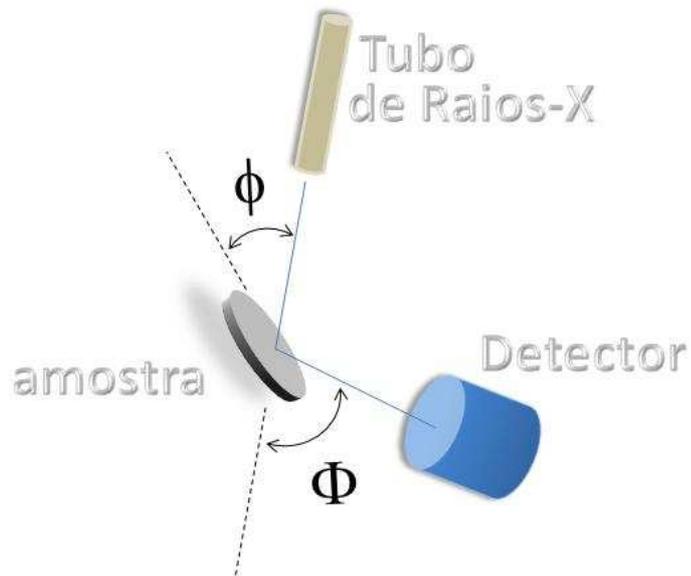
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (21)$$

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

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (22)$$

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos  $hkl$  existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta_{hkl}$ , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

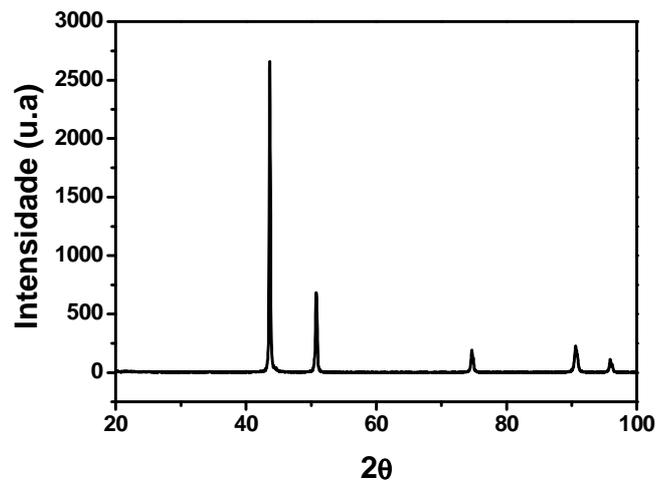
Na **Figura 34** temos a representação esquemática de um difratômetro de raios X.



**Figura 34** – Esquema de um difratômetro de raios X.

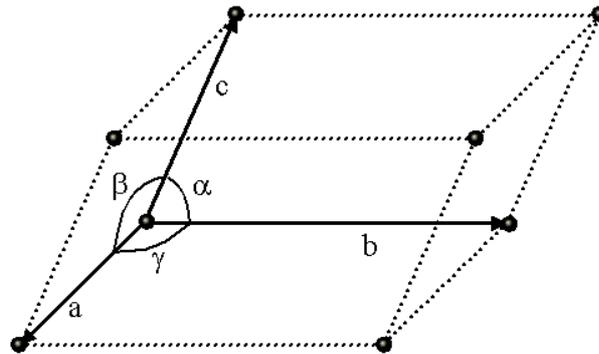
O sistema consiste basicamente de um tubo de raios X, um porta amostras e um detector. Neste sistema é possível realizar medidas com  $\theta$  (ângulo de incidência do feixe) fixo ou variável, o ângulo  $\Phi$  é formado entre o detector e o feixe incidente, onde  $\Phi = 2\theta$ .

O difratograma de uma amostra é um gráfico, como o da **Figura 35**, da intensidade de reflexão observada em função do ângulo de Bragg ( $\theta$ ).



**Figura 35** – Difratograma de raio X – matriz de aço inoxidável AISI 304.

Para analisar os difratogramas, devemos relacionar as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma. A **Figura 36** é a ilustração de uma célula unitária.



**Figura 36** – Parâmetros de rede numa célula unitária.

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (23)$$

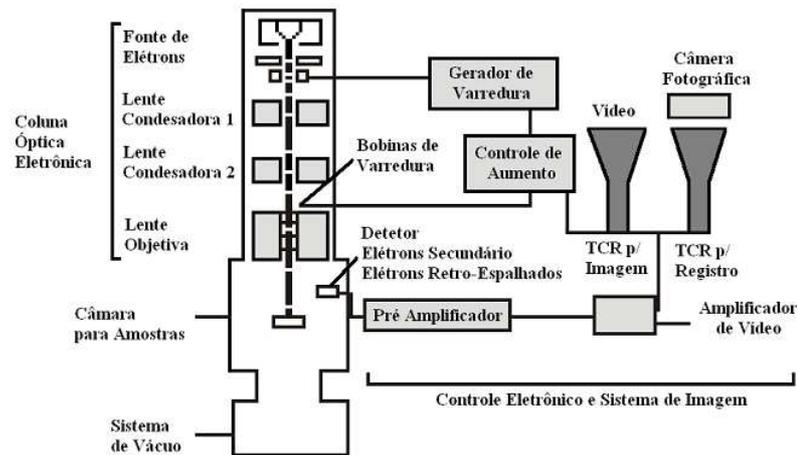
Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que define as famílias  $hkl$ ) e parâmetros de rede (que definem as distâncias interplanares).

## 2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

### 2.5.1 INTRODUÇÃO E DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

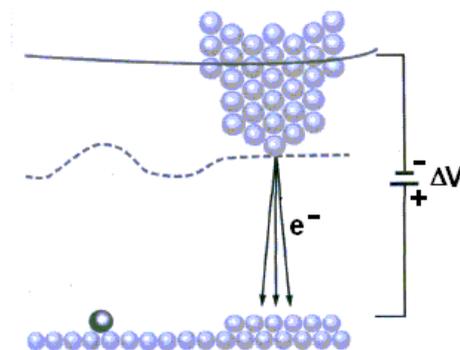
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta bastante potente e eficaz na caracterização microestrutural de materiais. Esta técnica tem a capacidade de nos fornecer imagens topográficas com foco até 300X superior ao da microscopia ótica. Os elétrons utilizados pela técnica são gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial entre 20 e 40kV [51]. Tais elétrons são

colimados e focados por lentes eletromagnéticas até que o diâmetro do feixe atinja aproximadamente 2nm. A **Figura 37** ilustra um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 37** – Estrutura interna da coluna e da câmara de amostras de um microscópio eletrônico de varredura [52].

O feixe de elétrons ao atingir a superfície da amostra interage com os elétrons da mesma gerando uma corrente. À medida que deslocamos o feixe sobre a superfície da amostra a corrente oscilará devido às imperfeições na superfície da amostra. A **Figura 38** representa o deslocamento do feixe sobre a superfície da amostra. Esta variação é medida e convertida em pulsos de maior ou menor intensidade, que são visualizados em um tubo de raios catódicos, produzindo uma imagem da superfície da amostra.

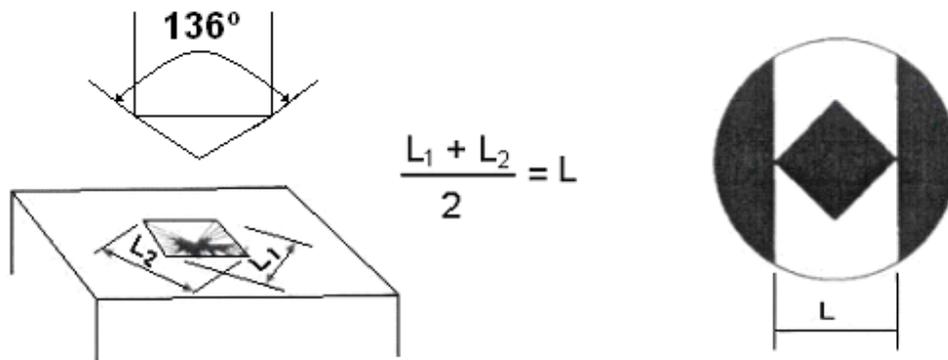


**Figura 38** – Caminho percorrido pelo feixe de elétrons (linha tracejada) ao varrer a superfície da amostra [49].

## 2.6 ENSAIOS DE MICRODUREZA

### 2.6.1 MICRODUREZA VICKERS

Este tipo de dureza foi introduzido em 1925. O método é baseado na penetração de uma ponta de base quadrada, com ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$  feita de diamante. Na **Figura 39** podemos ver um esquema do penetrador.



**Figura 39** – Representação esquemática do penetrador Vickers.

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

$$HV = \frac{2F \operatorname{sen}(\alpha/2)}{L^2} = 1,854 \frac{F}{L^2} \quad (24)$$

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

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

## 2.7 – CORROSÃO METÁLICA

A corrosão metálica é a deterioração de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição. Em geral, ela ocorre espontaneamente promovendo modificações prejudiciais, tais como: desgastes, alterações químicas ou estruturais, tornando o material inutilizável [53].

Por ser uma reação espontânea ela está presente em diversas áreas como: indústria naval, transportes terrestres e aéreos, torres de distribuição de energia, construção civil, petroquímica, comunicações, medicina, etc. Desta forma, o estudo de suas propriedades se torna de grande importância, uma vez que muito dinheiro é gasto em reparos e até mesmo substituição de materiais atingidos pelos vários tipos de corrosão. Um exemplo disso é que nos EUA são gastos cerca de \$ 276 bilhões por ano em reparos provenientes da deterioração por corrosão [54].

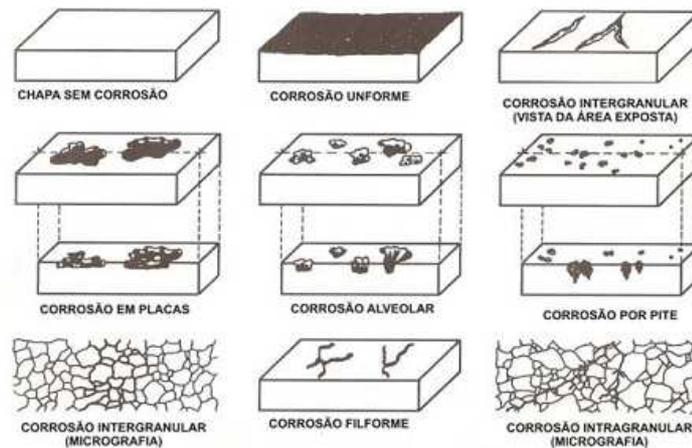
Apesar dos problemas associados à corrosão, também podemos citar casos onde a oxidação é benéfica e de grande importância industrial como a oxidação de aços inoxidáveis, com a formação da película protetora de óxido de cromo  $\text{CrO}_3$ .

### 2.7.1 – FORMAS DE CORROSÃO

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o seu conhecimento é de fundamental importância no estudo dos processos corrosivos. As formas de corrosão, exemplificadas na **Figura 40**, podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque da seguinte maneira:

- **Uniforme:** a corrosão ocorre em toda a superfície;
- **Por placas:** a corrosão ocorre em algumas regiões da superfície metálica, formando placas com escavações;
- **Alveolar:** a corrosão ocorre na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos;

- **Puntiforme:** ou por pite: a corrosão ocorre em pontos, com profundidade maior que o diâmetro, localizados na superfície;
- **Intergranular:** a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico;
- **Intragranular:** a corrosão ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico;
- **Filiforme:** a corrosão ocorre sob a forma de pequenos filamentos que se propagam em todas as direções sem que haja interceptação entre eles.

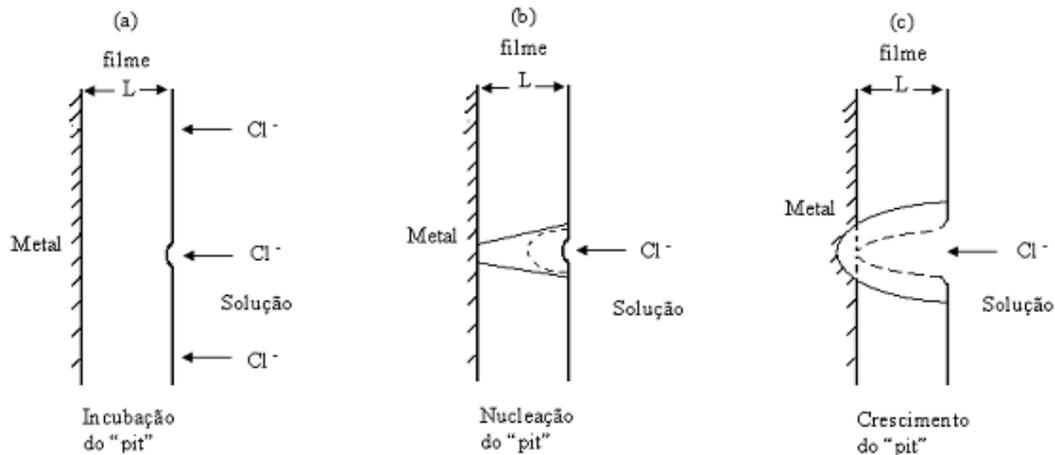


**Figura 40** – Representação esquemática dos tipos de corrosão [55].

De todas as formas de corrosão citadas acima a corrosão *puntiforme* ou por *pites* é a mais prejudicial. Isto porque, embora afete apenas pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões que diminuem a resistência mecânica do material possibilitando a sua fratura [55].

A formação do *pite* ocorre devido ao rompimento da película passivadora, causado por agentes químicos (por exemplo, íons Cl) [56] e ou esforços mecânicos. No início, seu crescimento é lento, mas, uma vez formado, a diminuição local do pH promove condições ideais para o contínuo crescimento do pite [55].

A **Figura 41** mostra uma representação esquemática do surgimento e crescimento do *pite*.



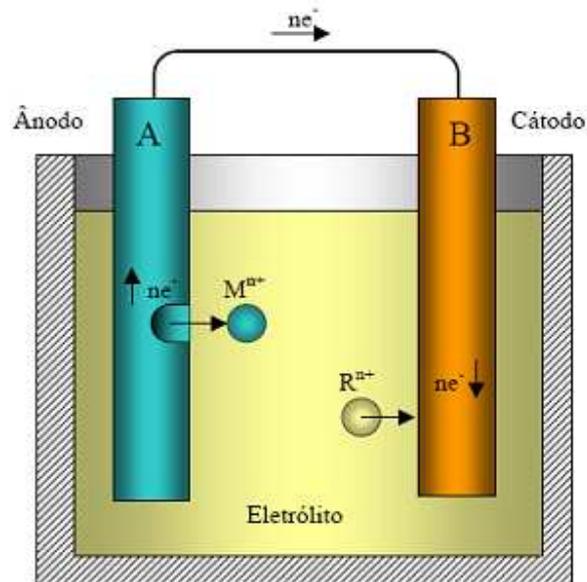
**Figura 41** – Representação esquemática da formação do pite [57].

Devido à importância da corrosão por *pite*, estudar a susceptibilidade dos metais a este tipo de corrosão é de extrema importância. Uma das maneiras mais precisas e adequadas de se avaliar o comportamento dos metais em relação à resistência à corrosão é a utilização de processos eletroquímicos [55,58,59].

## 2.7.2 – PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A corrosão eletroquímica pode ocorrer sempre que existir heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de regiões catódicas (redução) e anódicas (oxidação) [55].

No entanto, é necessária a presença de um receptor de elétrons na solução, que irá então sofrer redução e um circuito elétrico completo para que ocorra a transferência de cargas, como mostra a **Figura 42**.



**Figura 42** – Representação esquemática de uma pilha eletroquímica ou “pilha de corrosão”.

onde,  $R^{n+}$  representa uma espécie iônica contida na solução,  $M^{n+}$  representa um íon do metal “A” diluído no eletrólito e  $ne^-$  representa os elétrons livres liberados no metal.

Os elementos que compõem a pilha eletroquímica ou de corrosão são:

- 1) Ânodo: é o eletrodo onde ocorre a oxidação liberando íons positivos para o eletrólito e elétrons para o circuito elétrico.
- 2) Eletrólito: é o meio condutor onde ocorre a difusão de íons.
- 3) Cátodo: é o eletrodo onde ocorre a redução e onde ocorre a recepção de elétrons dos íons da solução.
- 4) Circuito elétrico: ligação metálica entre o anodo e o catodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

Dentro deste contexto, o processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais [55]:

- **Processo anódico** – passagens dos íons para a solução - oxidação;
- **Deslocamento dos elétrons e íons para a solução** – deslocamento de elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de anions e cátions na solução;
- **Processo catódico** – recepção de elétrons pelos íons ou moléculas presentes na área catódica - redução;

Deve-se salientar que os processos anódicos e catódicos são rigorosamente equivalentes, ou seja, a passagem de um cátion para a solução na região do ânodo é acompanhada da descarga simultânea de um cátion na solução na região do cátodo, sem produção de acúmulo de eletricidade [55].

No processo anódico (oxidação) o metal oxida através da liberação de íons  $M^{n+}$  para a solução:



onde, **M** representa o átomo metálico do ânodo,  **$M^{n+}$**  representa um íon do metal diluído na solução e  **$ne^{-}$**  representa os elétrons livres liberados no metal.

O processo catódico (redução) consiste na redução dos íons presentes na região catódica:



onde, **R** representa o átomo reduzido e  **$R^{n+}$**  representa o íon presente na solução.

Entre os processos de estudo da corrosão eletroquímica a polarização assume um papel fundamental [55]. O método de polarização consiste em realizar uma eletrólise, na qual o eletrodo é o metal a ser estudado e o eletrólito é o meio, cuja interação se deseja avaliar.

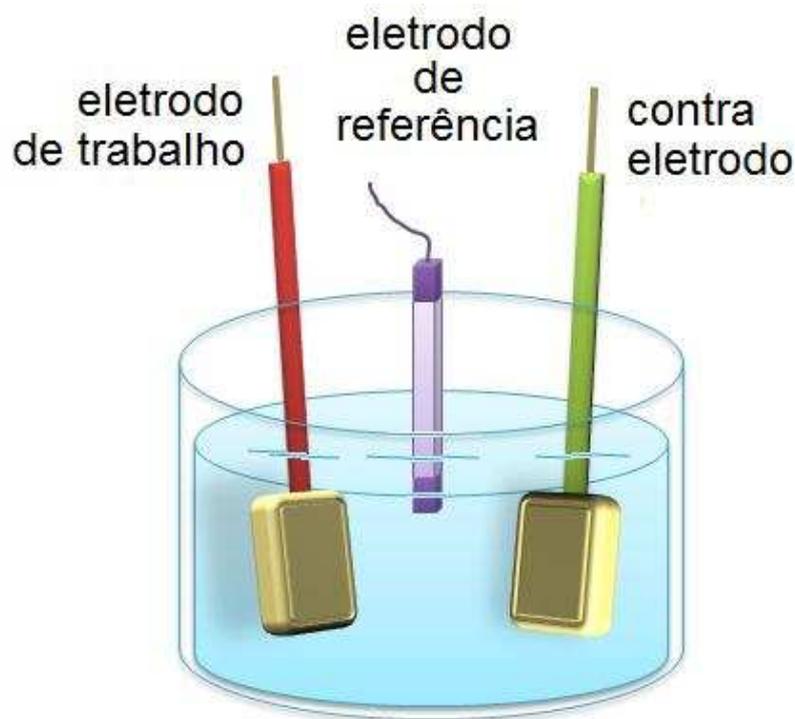
O ensaio pode ser realizado de duas maneiras: (a) Método Galvanostático: neste método tem-se como variável de controle a intensidade de corrente que circula no

sistema; (b) Método Potenciostático: neste método tem-se como variável de controle o potencial.

Para a realização do ensaio utiliza-se uma célula de três eletrodos, também conhecida como célula de polarização.

### 2.7.3 – CÉLULA DE POLARIZAÇÃO

A célula de polarização consiste em um eletrodo de trabalho (amostra), um contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, de platina e um eletrodo de referência de calomelano, como mostra a **Figura 43**.



**Figura 43** – Representação esquemática de uma célula de corrosão eletroquímica.

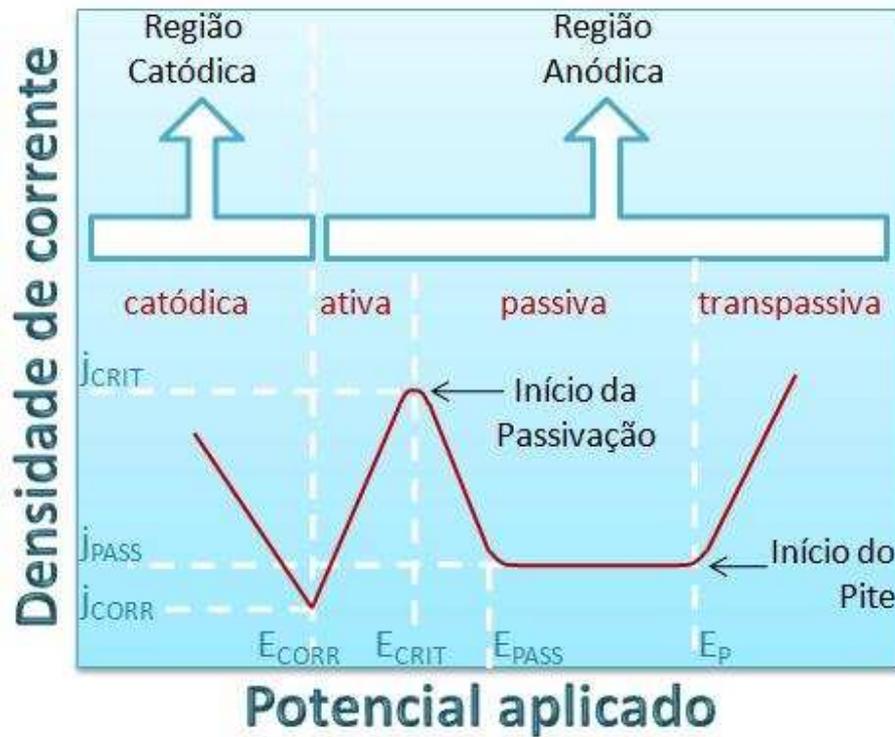
O eletrodo de referência, usado para medir o potencial dos outros eletrodos [60], é um eletrodo estável (ou seja, os componentes químicos do eletrodo não podem reagir com as espécies do meio) e reprodutível (ou seja, após a polarização o eletrodo volta rapidamente ao equilíbrio inicial).

Para uma medida potenciostática, por meio de um potenciostato, variamos o potencial do metal ou no sentido anódico ou no catódico, em relação ao eletrodo de referência. A cada valor de potencial é feita a leitura imediata da corrente pelo próprio potenciostato. Desta forma, obtemos uma curva do potencial aplicado em função da corrente, que é chamada curva de polarização.

### 2.7.3.1 - Curva de Polarização

A **Figura 44** ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica catódica-anódica de um material que sofre uma dissolução ativo-passiva.

No levantamento de uma curva de polarização anódica-catódica são estabelecidas, na superfície do material estudado, correntes catódicas ( $i_C$ ) e anódicas ( $i_A$ ) que conduzem a um potencial de equilíbrio, denominado: potencial de corrosão  $E_{CORR}$ . Neste ponto  $i_C$  e  $i_A$  são iguais em magnitude e compõem a corrente de corrosão  $i_{CORR}$ , além disso, é o início da região ativa. A partir desta região a densidade de corrente aumenta, juntamente com o potencial, até atingir um valor crítico  $E_{CRIT}$  e  $i_C$ . Para este valor de potencial tem início a formação da camada passiva (passivação) sobre a superfície do material, transição da região ativa-passiva. A região de atuação da camada passiva compreende desde o potencial crítico  $E_{CRIT}$  até o potencial de pite  $E_P$ , com densidade de corrente mínima  $i_{PASS}$ .



**Figura 44** – Ilustração de uma curva de polarização catódica-anódica.

Aumentando-se ainda mais o valor do potencial ocorre o rompimento da camada passiva, ou transpassivação, caracterizado pelo aumento da densidade de corrente. Juntamente com a transpassivação podem ocorrer regiões concentradas de ataque, chamadas de pites, o que permite denominar este valor de potencial como: potencial de pite  $E_P$ .

Com base nas características das diferentes regiões da curva de polarização, pode-se afirmar que um material apresenta boa resistência à corrosão quando ele apresentar as seguintes combinações [55]:

1. Menores valores de  $i_{CRIT}$  e  $E_{CRIT}$ , pois maior será a facilidade do material metálico passivar em um determinado meio;
2. Menores valores de  $i_{PASS}$ , pois menor será a taxa de corrosão na passividade;
3. Maior intervalo entre os potenciais:  $E_{PASS}$  e  $E_P$ ;
4. Maior valor do  $E_P$ .

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrita a preparação das amostras (matriz + filme), desde a usinagem da matriz, passando pela deposição do filme até a nitretação a plasma. Em seguida temos as medidas de difração de raios X, Espectroscopia Mössbauer, MEV, Microdureza Vickers e ensaios de corrosão.

### 3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1 PREPARAÇÃO DA MATRIZ DE AÇO INOXIDÁVEL

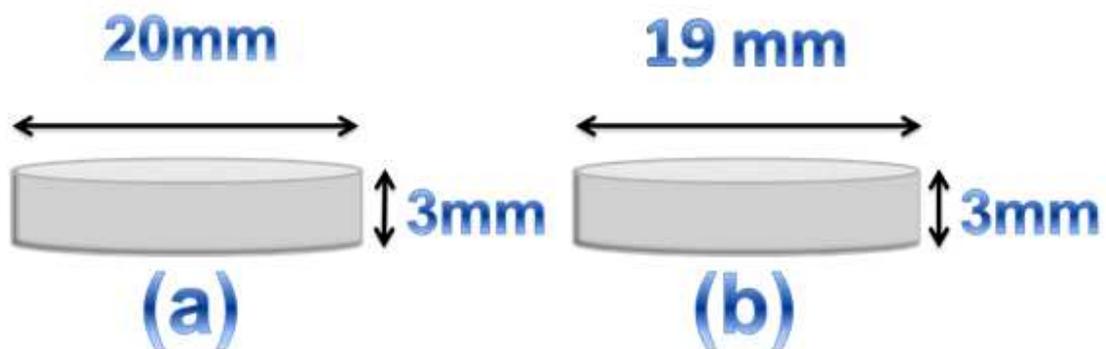
As matrizes das amostras foram produzidas a partir dos aços inoxidáveis AISI 316L (A), ASTM F138 (B) e AISI 304 (C). Na **Tabela 3** estão apresentadas as composições químicas destes aços obtidas por análise química no Laboratório de Química do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia da USP de São Carlos.

**Tabela 3 Composição Química dos Aços.**

<b>AISI</b>	<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
<b>316L - <u>A</u></b>	<b>% Peso</b>	0,030	2,00	0,045	0,030	1,00	11,00	19,00
<b>AISI</b>	<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
<b>304 - <u>C</u></b>	<b>% Peso</b>	0,059	1,31	0,016	0,016	0,47	8,71	18,26
<b>ASTM</b>	<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
<b>F138 - <u>B</u></b>	<b>% Peso</b>	0,016	1,71	0,023	0,003	0,26	14,22	17,24

## • USINAGEM

Para os aços AISI 316L e 304 as matrizes foram usinadas em torno, na oficina mecânica do Departamento de Física da UFSCar, na forma de discos com 20mm de diâmetro e 3mm de espessura. Para o aço ASTM F138 as matrizes foram cortadas com serra refrigerada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia da USP de São Carlos, à partir de uma barra com 19mm de diâmetro, na espessura de 3 mm. Na **Figura 45** está um esquema geométrico das amostras.



**Figura 45** – Esquema da geometria das matrizes. (a) AISI 316L e 304; (b) ASTM F138.

## • POLIMENTO

Após a usinagem as matrizes foram lixadas, com lixas nas granulações de 200, 400, 600 e 1200 e polidas opticamente, com alumina  $1,0\mu\text{m}$ . Em seguida foram limpas em lavadora ultrassônica, com álcool etílico. Com as matrizes limpas, realizou-se a deposição do filme de alumínio.

### 3.1.2 –DEPOSIÇÃO DO FILME DE ALUMÍNIO

Os filmes foram depositados sobre as matrizes de duas maneiras diferentes: processo a frio e processo a quente (seção 2.2). Para as matrizes **A** e **B**, utilizou-se o

processo a frio já para a amostra **C**, com a intenção de melhorar a aderência do filme em relação às matrizes **A** e **B**, utilizamos o processo a quente.

## • DEPOSIÇÃO A FRIO

Neste processo os discos das matrizes foram fixados em um porta amostras no interior da câmara e o alumínio foi colocado no cadinho, em seguida, com a câmara à pressão de  $5 \times 10^{-5}$  torr aplicamos a diferença de potencial no cadinho de Tungstênio aumentando a temperatura até o momento em que o medidor de espessura começa a registrar a chegada do alumínio.

No momento em que a espessura depositada se aproxima da desejada, diminuí-se a corrente, diminuindo a taxa de evaporação até que esta alcance o zero na espessura desejada. Quando a espessura desejada é alcançada fecha-se todas as válvulas, deixando o sistema em vácuo até que a temperatura do sistema alcance a temperatura ambiente.

## • DEPOSIÇÃO A QUENTE

Para a deposição a quente, usa-se o aparato mostrado esquematicamente na **Figura 18**. Com os discos fixados ao porta amostras no interior da câmara, o alumínio colocado no cadinho, iniciamos a evacuação da câmara, com pressão de aproximadamente  $10^{-2}$  torr iniciamos o aquecimento das amostras até a temperatura de amostras  $250^{\circ}\text{C}$ . Com a pressão em  $5 \times 10^{-5}$  torr, ponto ideal, aplica-se a diferença de potencial no cadinho de Tungstênio, aumentando a temperatura, até o momento em que o medidor de espessura começa a registrar a chegada do alumínio.

No momento em que a espessura desejada é alcançada, corta-se a diferença de potencial, e fecha-se todas as válvulas, deixando o sistema em vácuo até que a temperatura do sistema alcance a temperatura ambiente.

Destacamos aqui que quanto maior a espessura do filme mais tempo a amostra permaneceu sob a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ .

Na **Tabela 4** estão apresentadas as espessuras dos filmes depositados sobre os diferentes substratos. As deposições dos filmes foram realizadas no Nanolab e no Grupo de Interações Hiperfinas e Ciência dos Materiais do Departamento de Física da UFSCar. As espessuras dos filmes foram escolhidas com base em trabalhos bem sucedidos publicados por Shinji Tsuji et all (1999) [61] e Kamachi Mudali et all (2004) [8].

**Tabela 4 - Espessuras dos Filmes Depositados. Erros típicos = 1%.**

<b>Amostra</b>	<b>Espessura do Filme</b>	<b>Temperatura do Substrato</b>
<b><i>AISI 316L - A</i></b>	0,10µm	Ambiente
	0,40µm	
<b><i>ASTM F138 - B</i></b>	0,10µm	Ambiente
<b><i>AISI 304 - C</i></b>	0,50µm	250°C
	1,00µm	
	2,00µm	

### 3.1.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

#### 3.1.3.1 Operação do Equipamento

Para a operação do sistema são cumpridos alguns procedimentos básicos, descritos a seguir.

Inicialmente, foi feita uma pré-limpeza do interior da câmara com algodão e álcool. Em seguida evacuamos a câmara até a pressão de aproximadamente  $9,8 \times 10^{-6}$  torr. O vácuo é então quebrado com a entrada do gás de trabalho para a chamada purgagem (limpeza), processo repetido três vezes. Após a etapa de limpeza desligamos a bomba de difusão e adicionamos outra vez o gás de trabalho até atingir a pressão de 0,1mbar, quando a fonte de tensão então é ligada. Aumentamos a tensão continuamente até a abertura do plasma. Neste momento o bombardeamento atômico é

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

Após a estabilidade do plasma, a temperatura no porta amostras foi gradativamente aumentada, e então controlando os valores da corrente, tensão e pressão, atingimos a temperatura de trabalho. Começamos então, a contagem do tempo. No final do tratamento o equipamento foi desligado e as amostras resfriadas na própria câmara. Após o resfriamento as amostras foram armazenadas em um dessecador com sílica. Todas as nitreções foram realizadas no laboratório de Interações Hiperfinas da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.1.4 –TRATAMENTO E NITRETAÇÃO

Após a deposição do filme sobre às matrizes os conjuntos passaram por diferentes tipos de tratamentos que estão descritos a seguir:

A atmosfera de nitreção utilizada em todas as nitreções foi de 20% N<sub>2</sub> e 80% H<sub>2</sub>.

- **AISI 316L - A**

As amostras de AISI 316L foram nitretadas nas temperaturas de 400°C e 575°C durante 3 e 4 horas nas pressões de 5 e 6,6torr, conforme a **Tabela 5**. A temperatura de 400°C foi escolhida para inibir a formação de CrN e a temperatura de 575°C foi baseada no trabalho de Sabina Gredelj et all (2002) [62].

**Tabela 5 – Descrição das amostras A.**

Amostra	Filme	Nitretação		
		Código	Temperatura	Pressão
<u>A1</u>	0,10µm	---	---	---
<u>A2</u>	0,40µm	---	---	---
<u>A3</u>	0,10µm	400°C	5torr	3h
<u>A4</u>	0,40µm			4h
<u>A5</u>	0,10µm			
<u>A6</u>	0,40µm			
<u>A7</u>	0,10µm	575°C	6,6torr	3h
<u>A8</u>	0,40µm			4h
<u>A9</u>	0,10µm			
<u>A10</u>	0,40µm			

- **ASTM F138**

As amostras de ASTM F138 foram nitretadas à temperatura de 430°C durante 4 horas nas pressões de 3, 4, 5 e 6 torr conforme a **Tabela 6**. A opção pela temperatura de 430°C foi para inibir a formação de CrN e promover a difusão do filme.

**Tabela 6 - Descrição das Amostras B.**

Amostra	Nitretação			
	Código	Temperatura	Pressão	Tempo
<u>B1</u>	---	---	---	---
<u>B2</u>	430°C		3torr	4h
<u>B3</u>			4torr	
<u>B4</u>			5torr	
<u>B5</u>			6torr	

- **AISI 304**

As amostras de AISI 304, após a deposição do filme, passaram por um processo de difusão, em forno à temperatura de 750°C durante 5 horas em atmosfera de argônio. Após o término do tratamento as amostras esfriaram em atmosfera de argônio sendo retiradas e armazenadas em dessecador até o momento da nitretação. A nitretação foi realizada à temperatura de 550°C durante 4 horas à pressão de 6torr. Após alguns

resultados preliminares de DRX percebemos que a amostra com filme de 2,0 $\mu$ m nitretada a 6torr foi a única a apresentar picos referentes a fase AlN, desta forma, para avaliar o efeito da pressão sobre os resultados, elas também foram nitretadas nas pressões de 3,3 e 4,5torr, como mostra a **Tabela 7**.

**Tabela 7- Descrição das Amostras C.**

Amostra	Filme	Difusão			Nitretação		
		Temp.	Atm.	Tempo	Temp.	Pressão	Tempo
<u>C1</u>	0,5 $\mu$ m	---	---	---	---	---	---
<u>C2</u>	0,5 $\mu$ m	750°C	Ar	5h	---	---	---
<u>C3</u>	0,5 $\mu$ m				550°C	6torr	4h
<u>C4</u>	1,0 $\mu$ m	---	---	---	---	---	---
<u>C5</u>	1,0 $\mu$ m	750°C	Ar	5h	---	---	---
<u>C6</u>	1,0 $\mu$ m				550°C	6torr	4h
<u>C7</u>	2,0 $\mu$ m	---	---	---	---	---	---
<u>C8</u>	2,0 $\mu$ m	750°C	Ar	5h	---	---	---
<u>C9</u>	2,0 $\mu$ m				550°C	3,3torr	4h
<u>C10</u>	2,0 $\mu$ m				550°C	4,5torr	4h
<u>C11</u>	2,0 $\mu$ m				550°C	6torr	4h

## 3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (LCE). O equipamento utilizado foi um difratômetro RIGAKU modelo Geigerflex, cuja foto está apresentada na **Figura 46**. O alvo utilizado foi de CuK $\alpha$  com radiação de comprimento de onda de 1,54056Å. Foi utilizada uma potência de 1000W (Tensão de 40kV e Corrente de 25mA) e fendas de 1mm no tubo e no detector. As medidas foram tomadas nas condições  $\theta/2\theta$  contínuo com passo de 0,033°/2s e com  $\theta$  fixo em 2,5° e passo de 0,02/1s.

Os difratogramas obtidos foram analisados com a ajuda de um programa de computador específico para análise de difração de raios X. O programa utilizado foi o *Match Powder Diffraction* [52] que possui um banco de dados onde estão catalogados padrões de difração de vários materiais. Os dados obtidos foram analisados por meio de comparação com os difratogramas do banco de dados. Como cada material tem um padrão de difração característico, usando a composição química do sólido como parâmetro, o programa lista todas as possíveis estruturas correspondentes ao material estudado.



**Figura 46** – Foto do Difratômetro utilizado.

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

### **3.2.2 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

As medidas de Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) foram realizadas no Laboratório do Grupo de Interações Hiperfinas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. O aparato utilizado está representado na **Figura 24** na seção 3.2.5. A fonte radioativa utilizada foi de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh com atividade nominal em junho/2009, de 100mCi.

A medida é do tipo retroespalhamento, onde a amostra fica no interior do detector, como mostra a **Figura 26**. O detector é do tipo contador proporcional de fluxo de gás (CEMS – 95%He e 5%CH<sub>4</sub>), que fornece pulsos proporcionais à energia dissipada em seu interior. Após a coleta do sinal, um pré-amplificador (Ortec modelo 142PC) e um amplificador amplificam o nível do sinal captado. Depois de ser amplificado, o sinal passa por um discriminador ou analisador de pulso e é enviado para um analisador multicanal (placa MCS EG&G acoplado a um computador) onde o sinal é armazenado, combinado com o pulso provindo de um gerador de função (Wissel modelo DFG-1200), que alimenta um transdutor eletromecânico (Wissel modelo MR-260A), com onda triangular, que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal. Desta maneira, o número de pulsos é armazenado em função da velocidade da fonte (espectro Mössbauer). Na **Figura 47** está apresentada uma foto do espectrômetro utilizado.

Os espectros Mössbauer obtidos foram analisados através do software *winfitting 2000*, desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) [52]. O programa ajusta o espectro com a sobreposição de funções Lorentzianas que representam cada sítio colocado.



**Figura 47** – Espectrômetro Mössbauer utilizado.

Os parâmetros que podem ser ajustados são: campo hiperfino magnético (CHM), dado em kOe, desdobramento quadrupolar elétrico (EQ), dado em mm/s, deslocamento isomérico (Is) dado em mm/s, a largura de linha a meia altura do pico ( $\Gamma$ ), dada em mm/s e a área da curva Lorentziana que representa a porcentagem do sítio no ajuste. Finalmente, com a comparação dos dados obtidos com a literatura encontra-se as fases formadas e suas porcentagens.

### 3.2.3 - MEDIDAS DE MEV

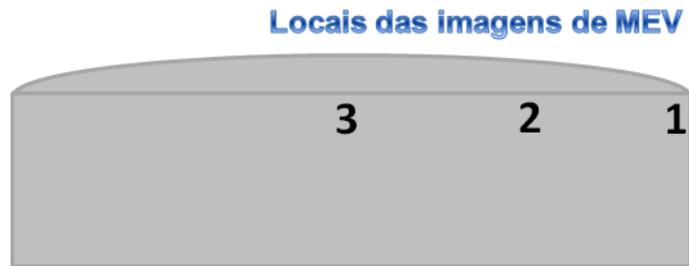
Todas as medidas foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5800LV da JEOL, apresentado na **Figura 48**.



**Figura 48** – Microscópio Eletrônico utilizado.

Foram realizadas medidas de MEV de topo e de perfil. Para as medidas ao longo da camada de difusão (perfil), as amostras foram cortadas transversalmente, embutidas em resina, polidas e atacadas em solução de água régia, mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico 3:1.

As imagens de perfil foram realizadas, nas regiões próximas à borda: (1) borda; (2) entre borda e centro e (3) centro da amostra, como mostra a **Figura 49**.



*Figura 49 – Esquema das regiões onde foram realizadas as imagens de MEV.*

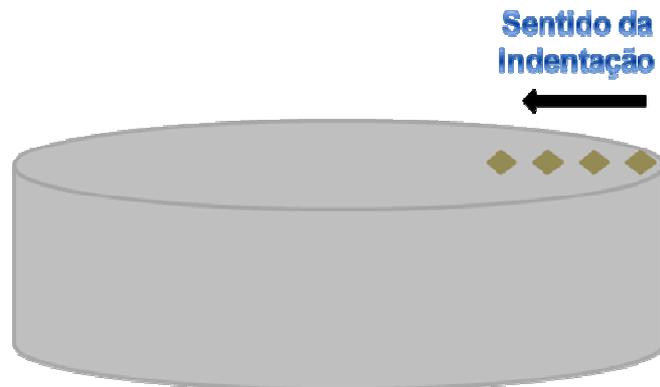
### 3.2.4 - MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

As medidas de microdureza foram realizadas no Laboratório de Transformações de Fases em Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia da USP de São Carlos, utilizando um microdurômetro da marca LEICA modelo VMHT-MOT. Na **Figura 50** está apresentada uma foto do equipamento utilizado.



*Figura 50 – Foto do microdurômetro utilizado.*

As medidas de dureza foram realizadas na superfície da amostra (topo), partindo da borda para o centro da amostra como mostra a **Figura 51**.



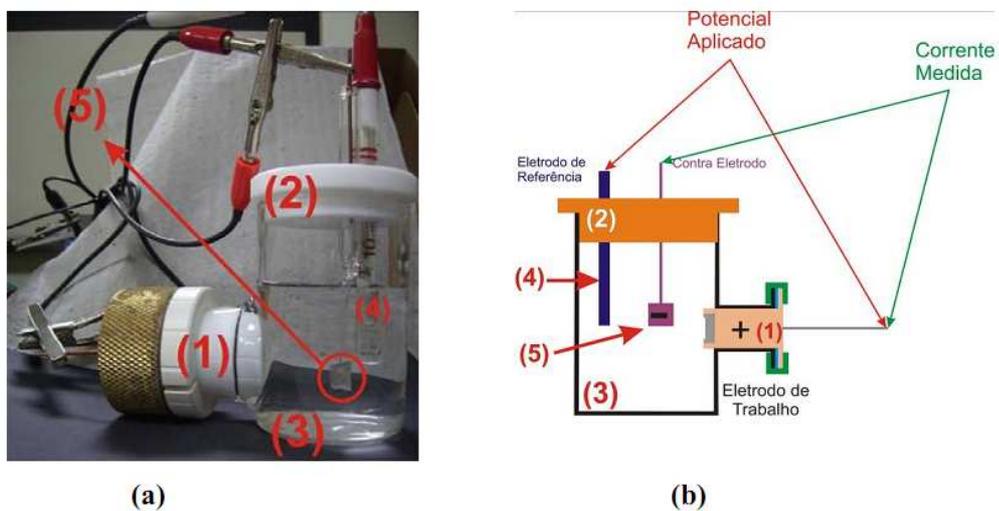
**Figura 51** – Esquema das regiões onde as medidas foram obtidas na superfície.

A carga utilizada nos ensaios foi de 250mN para a amostra em branco, e, de 500mN, para as amostras nitretadas, com tempo de aplicação de 15s.

### 3.2.5 – ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN). As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1mV/s na faixa desde o potencial de -1,0V até atingir aproximadamente a densidade de corrente de  $10^{-2}A.cm^{-2}$ , utilizando um potenciostato Solartron SI 1287A, à temperatura ambiente e em meio naturalmente aerado e aquoso contendo NaCl 0,5mol/L.

A **Figura 52** apresenta o arranjo experimental utilizado constituído por uma célula eletroquímica (**52 - 3**) com capacidade de 200mL e tampa de teflon (**52 - 2**), fio de platina como contra-eletródo (**52 - 5**), eletródo de referência de calomelano saturado em KCl (ECS) (**52 - 4**) e eletródo de trabalho (amostra) (**52 - 1**).



**Figura 52** – Célula eletroquímica. (a) Foto; (b) desenho [52].

A área do eletrodo de trabalho foi de  $0,64\text{cm}^2$ . A corrente foi normalizada de acordo com a área do eletrodo de trabalho, ou seja, a densidade de corrente ( $j$ ) foi obtida dividindo a corrente ( $i$ ) pela área útil do eletrodo de trabalho ( $0,64\text{cm}^2$ ). Os gráficos foram realizados com os valores de  $E$  versus  $\log j$ .

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos para todos os conjuntos de amostras. Para uma melhor apresentação dos resultados, optou-se por dividir este capítulo em três partes, respeitando a ordem cronológica do trabalho: na primeira *seção 4.1*, apresenta-se os resultados das amostras de aço inoxidável AISI 316L (**A**), na segunda (*seção 4.2*), das amostras aço inoxidável ASTM F138 (**B**), e na terceira (*seção 4.3*), os resultados das amostras de aço inoxidável AISI 304 (**C**).

### 4.1 - AISI 316L – MATRIZ A

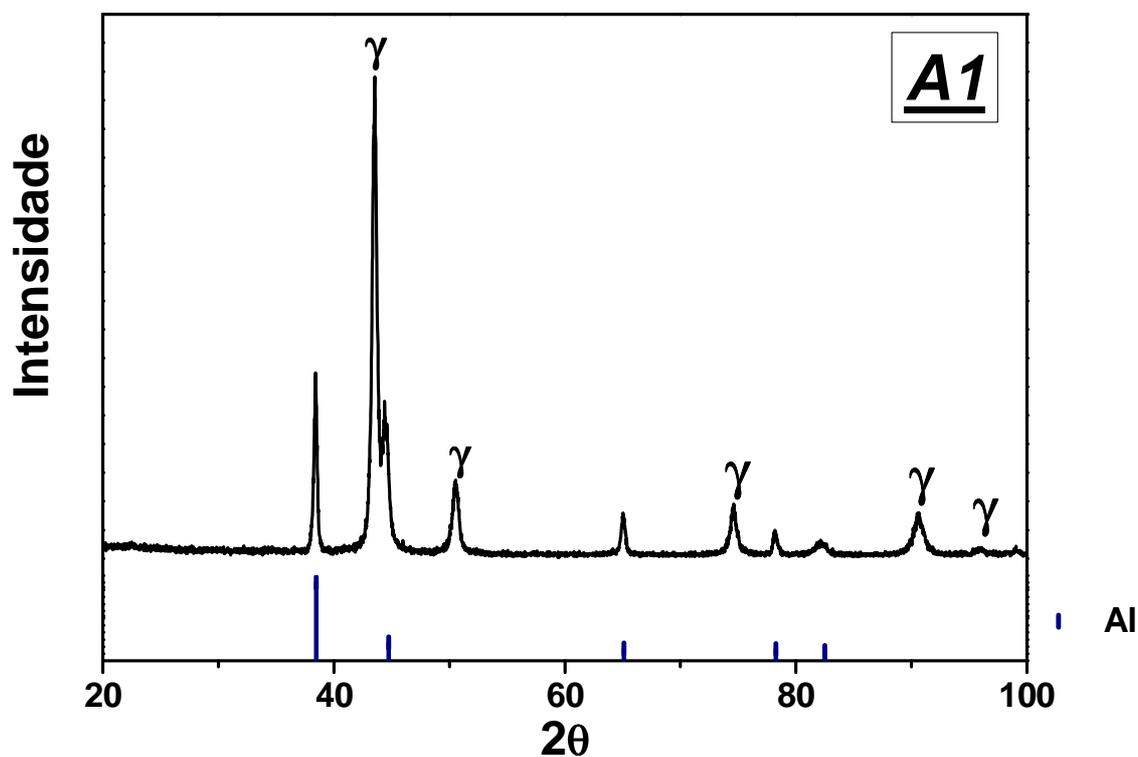
#### Particularidades das Amostras

As amostras com o filme de alumínio foram nitretadas. Após o processo de nitretação todas elas estavam com bom aspecto em relação à sua aparência passando, então, para a caracterização por: DRX, em seguida medidas de microdureza, no entanto, durante a realização das medidas de microdureza o filme das amostras nitretadas à 400°C/4h despreendeu em algumas regiões da superfície indicando problemas com a aderência. Após as medidas de microdureza Vickers foi realizado o corte de perfil para a medida de MEV da região 1 da **Figura 49**. Desta forma, as medidas de DRX foram as únicas que não sofreram influência do desprendimento do filme.

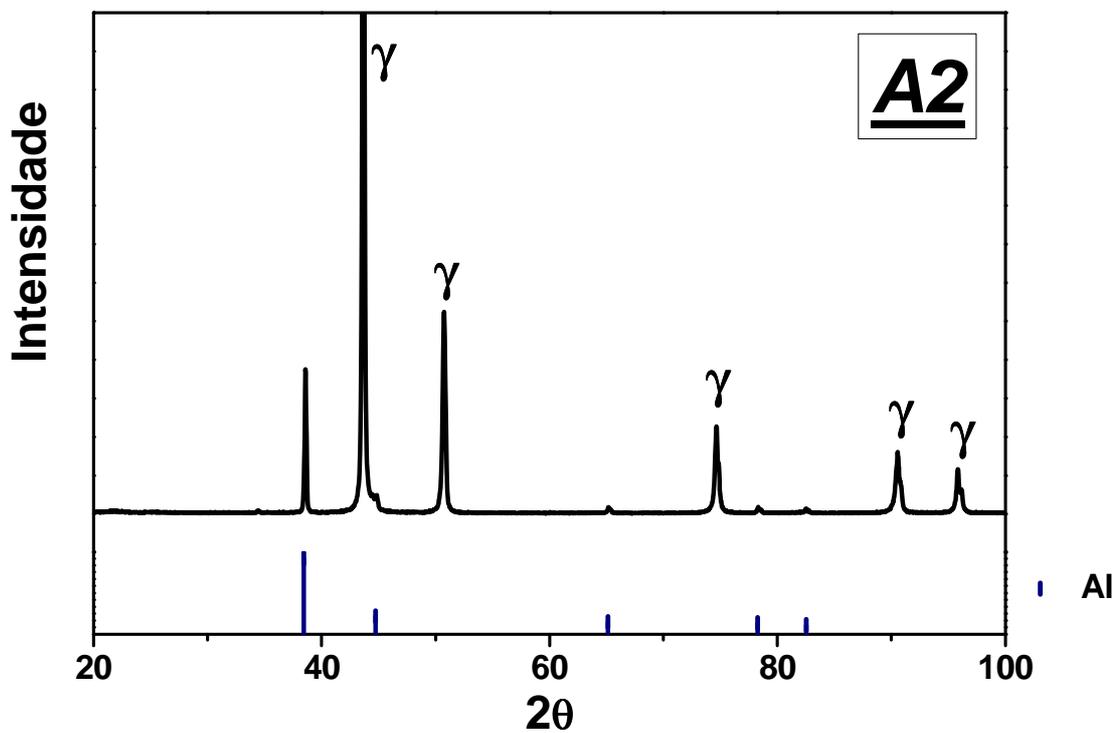
#### 4.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-x foram realizadas com  $\theta$  variável entre os ângulos  $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$  com passo de  $0,02^\circ/s$ . As posições referentes as possíveis

fases observadas estão assinaladas abaixo do difratograma e à direita, é feita a sua identificação. A seguir nas **Figuras 53** e **54** estão apresentados os difratogramas obtidos para as amostras sem nitretação com filme de  $0,10\mu\text{m}$  e  $0,40\mu\text{m}$ , respectivamente. Observa-se que as amostras **A1** e **A2** revelaram apenas a presença dos picos referentes ao Al e à fase  $\gamma$ , que corresponde à matriz do aço. Os difratogramas das amostras nitretadas à pressão de 5torr nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}/3\text{h}$  estão apresentados nas **Figuras 55** e **56** e das amostras nitretadas a  $400^\circ\text{C}/4\text{h}$  nas **Figuras 57** e **58**.



**Figura 53** - Difratograma da amostra sem nitretação com filme de  $0,10\mu\text{m}$ .



*Figura 54 - Difratograma da amostra sem nitretação com filme de 0,40 $\mu$ m.*

Para as amostras nitretadas a 400°C/3h, **A3** e **A4** (Figuras 55 e 56), observamos que a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m, **Figura 55**, apresenta o pico referente a fase AlN (cfc), caracterizado pela mudança nas intensidades dos picos a 38° e 44°, enquanto que para a amostra com filme de 0,40 $\mu$ m, **Figura 56**, observamos apenas os picos referentes à matriz e ao Al.

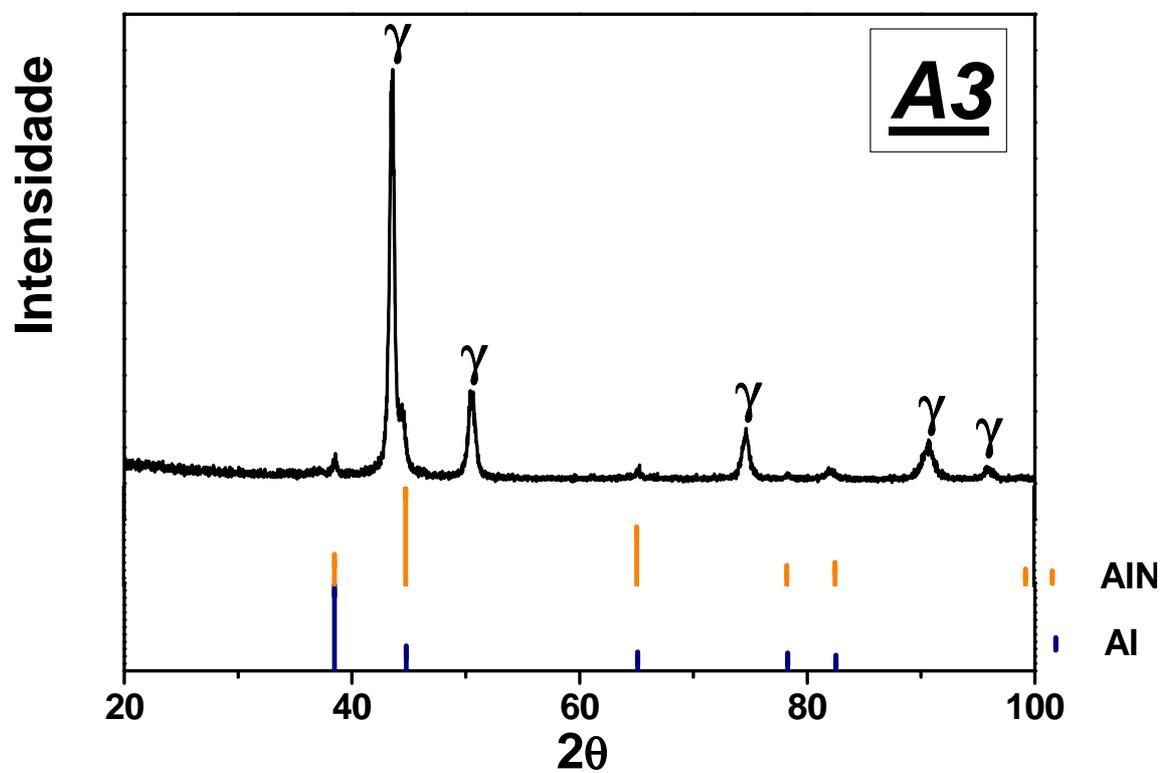
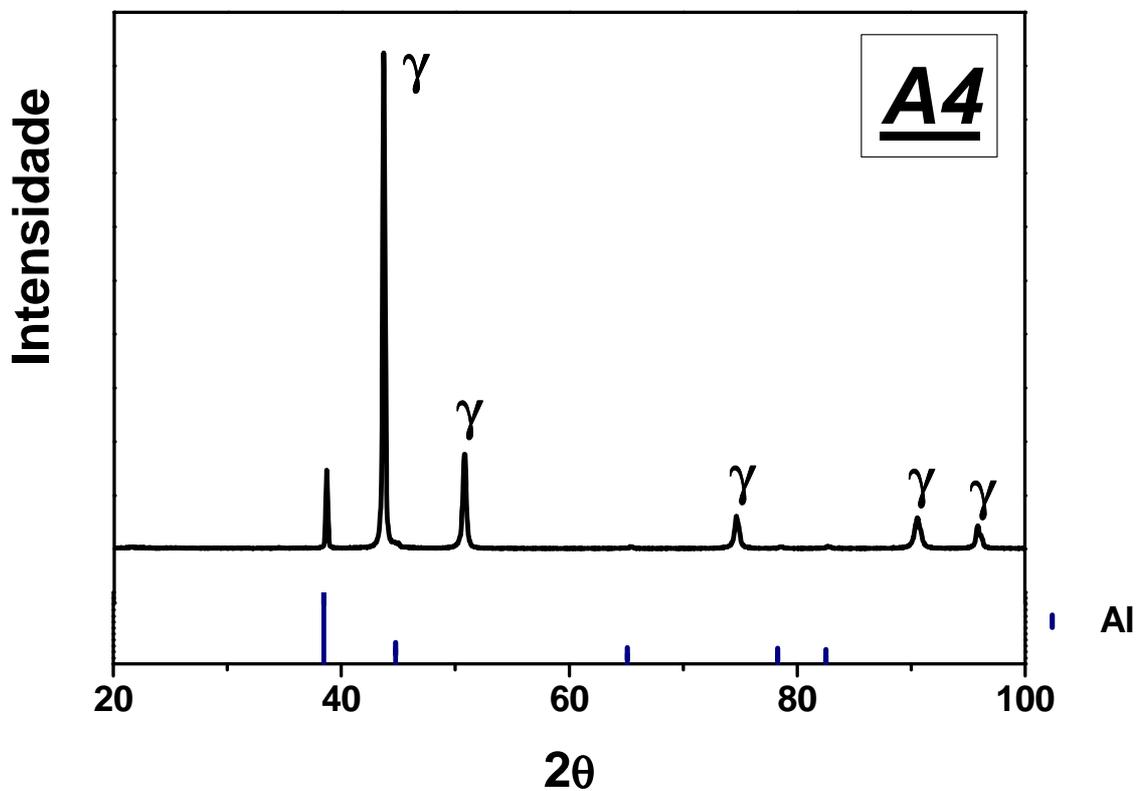


Figura 55 – Difratoograma da amostra nitretada a 400°C/3h, à 5torr com filme de 0,10μm.



**Figura 56** – Difratoograma da amostra nitretada a 400°C/3h, à 5torr com filme de 0,40μm.

Nas amostras nitretadas a 400° C/4h, **A5** e **A6** (**Figura 57** e **58**), observamos que a amostra com filme de 0,10 μm, **Figura 57** foi mais susceptível ao tratamento. As fases observadas são AlN, FeAl, CrN, γ e γ<sub>N</sub>. Para a amostra com filme de 0,40μm, **Figura 58**, as fases são Al, AlN e γ<sub>N</sub>.

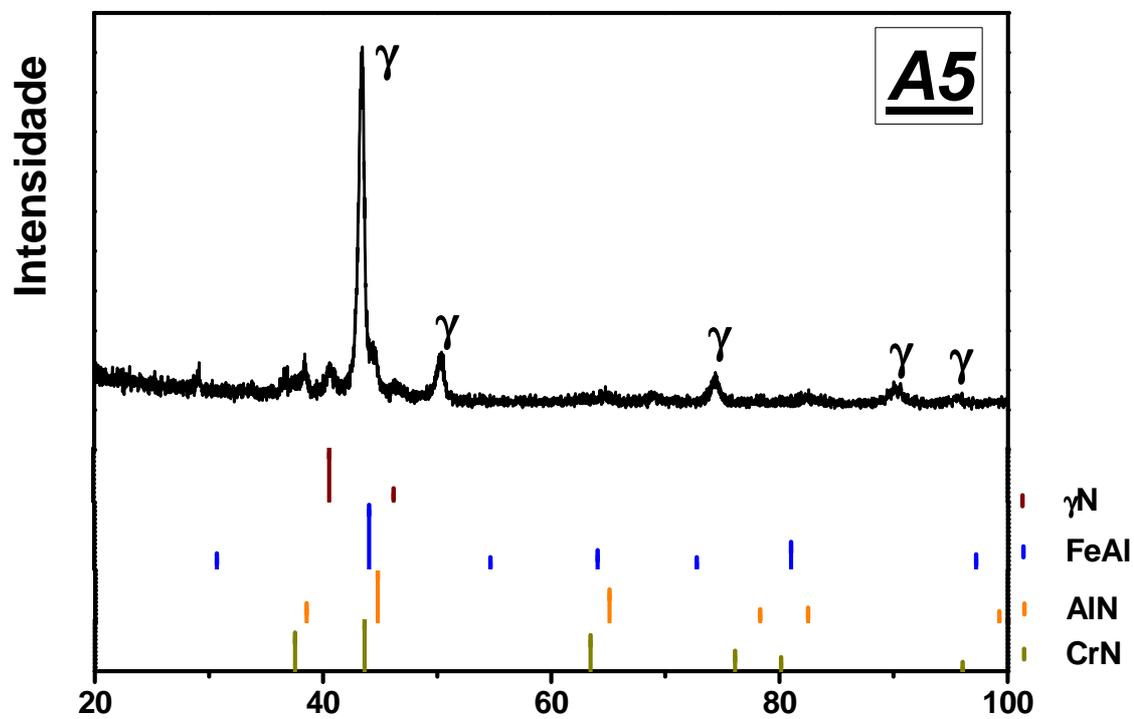
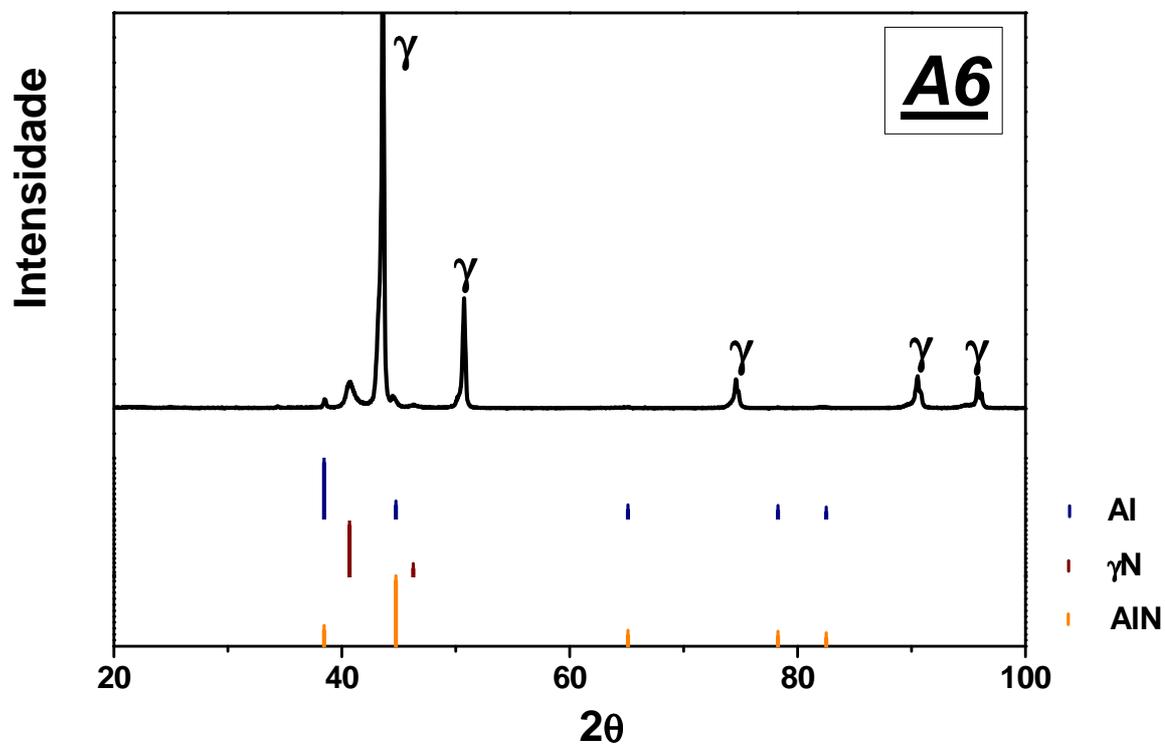
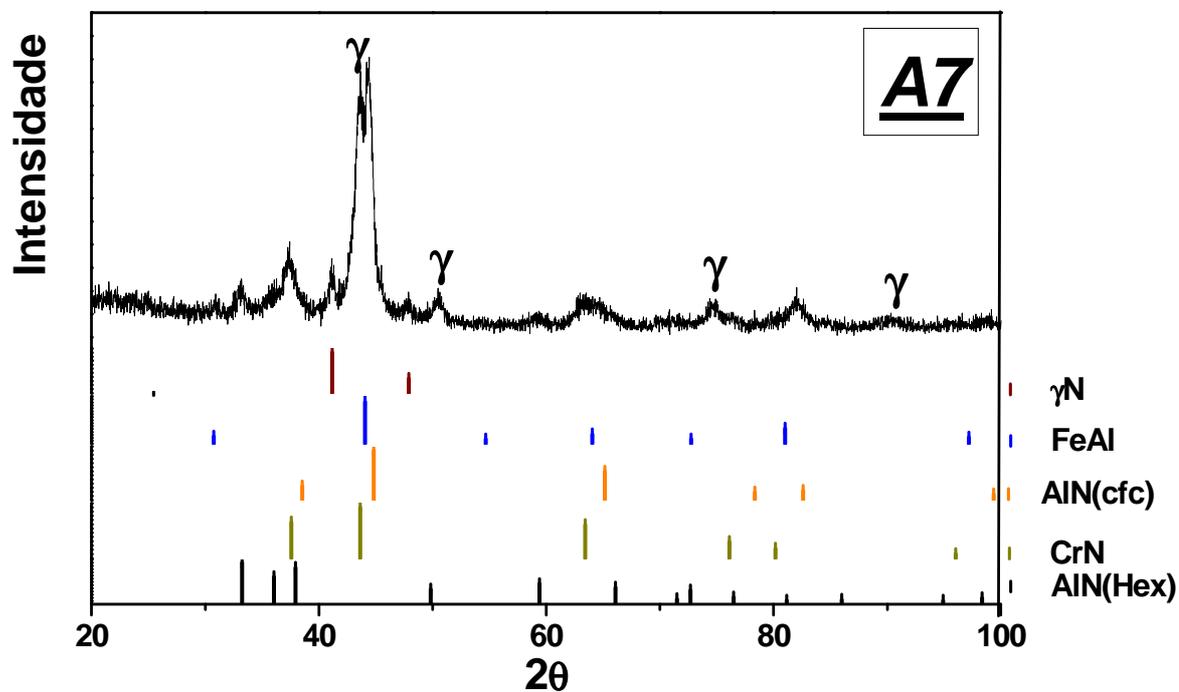


Figura 57 – Difratoograma da amostra nitretada a 400°C/4h, à 5torr com filme de 0,10 $\mu$ m.



*Figura 58 – Difratoograma das amostra nitretada a 400°C/4h, à 5torr com filme de 0,40 $\mu$ m.*

Nas **Figuras 59** e **60** estão apresentados os difratogramas das amostras nitretadas a 575°C/3h e nas **Figuras 61** e **62** os difratogramas das amostras nitretadas a 575°C/4h à pressão de 6,6torr respectivamente. Na **Tabela 8** estão apresentadas as possíveis fases para cada uma das amostras.



**Figura 59** – Difratoograma da amostra nitretada a 575°C/3h, à 6,6torr com filme de 0,10µm.

Nas **Figura 59** e **60** observa-se a presença das fases AlN (cfc), CrN e FeAl em ambas as amostras. Na amostra com filme 0,10µm, **Figura 59**, observa-se também a presença dos picos referentes às fases AlN(Hex.) e  $\gamma_N$ . Na amostra com filme mais espesso, **Figura 60**, observamos a presença da fase  $Fe_2Al_5$ .

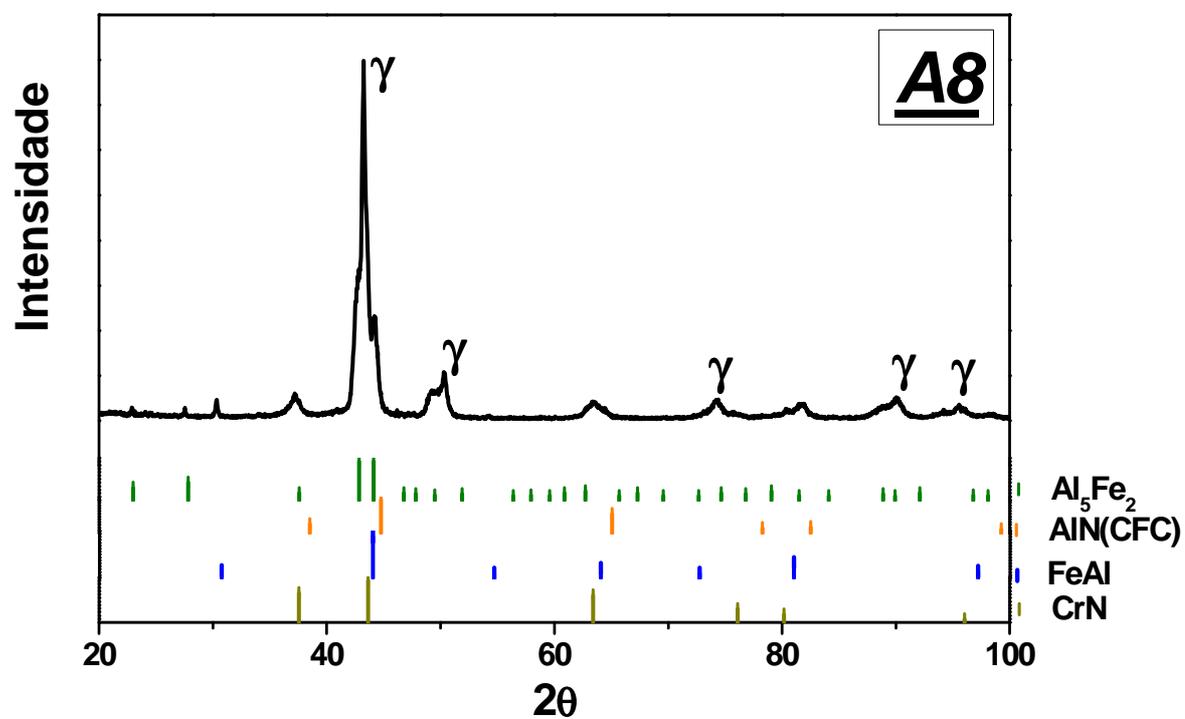


Figura 60 – Difratoograma da amostra nitretada a 575°C/3h, à 6,6torr com filme de 0,40 $\mu\text{m}$ .

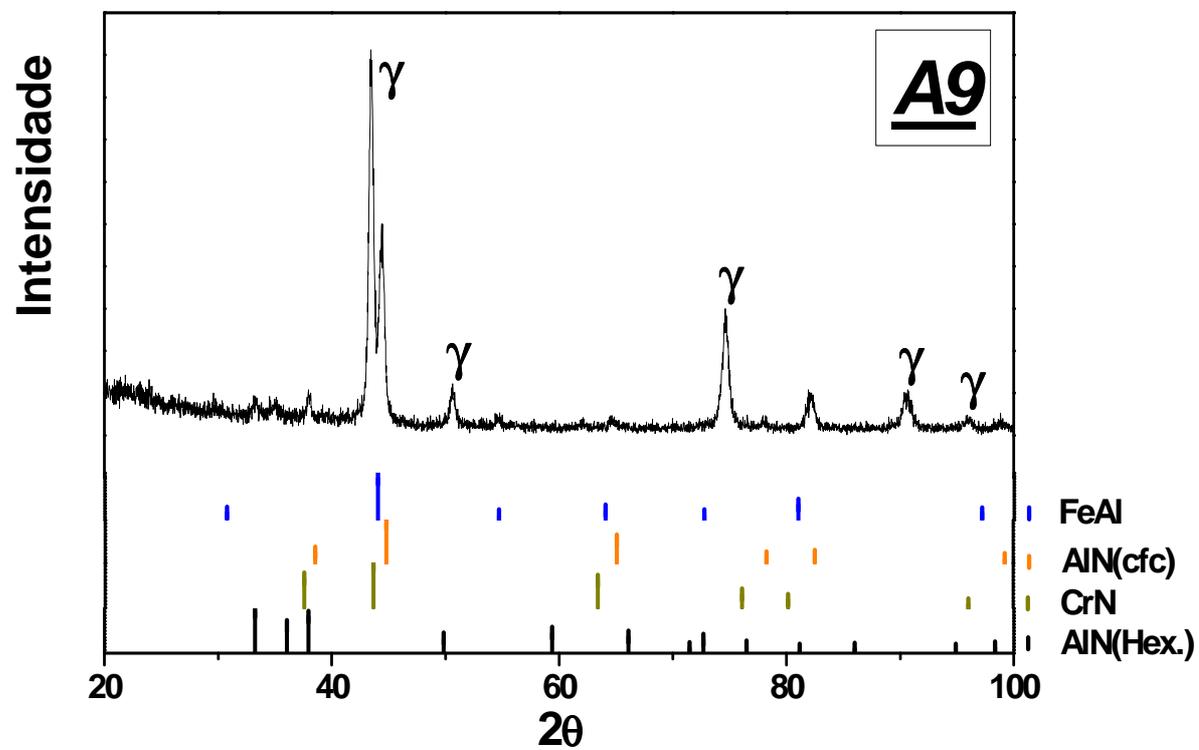
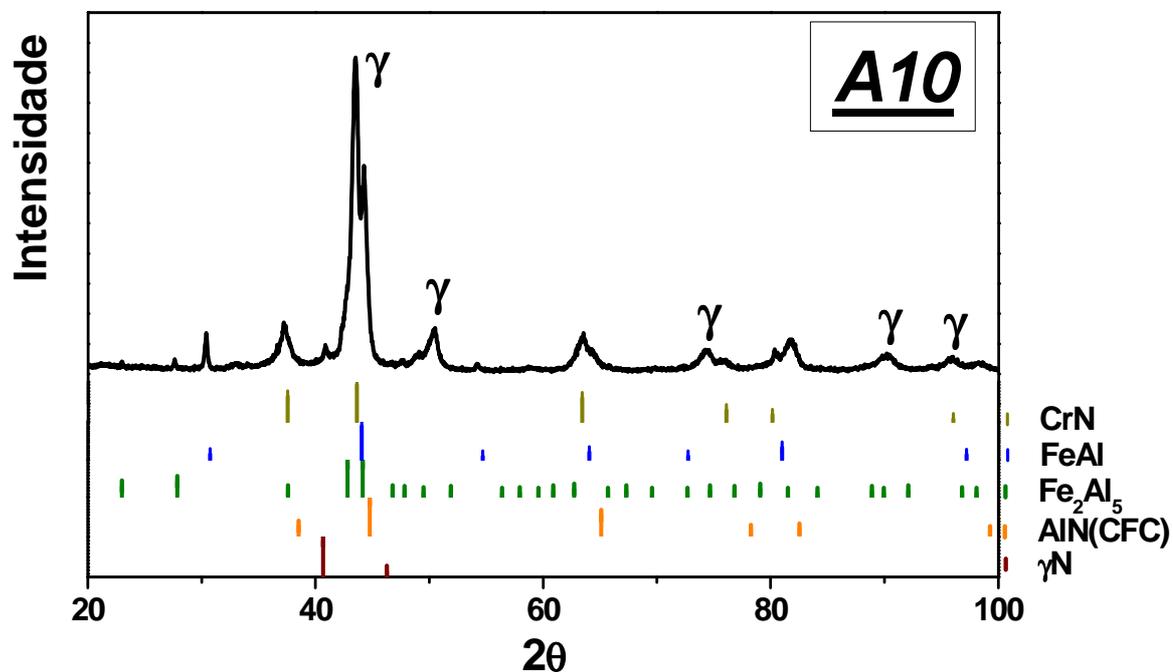


Figura 61 – Difratoograma obtido para a amostra nitretada a 575°C/4h, à 6,6torr com filme de 0,10μm.



**Figura 62** – Difratoograma obtido para a amostra nitretada a 575°C/4h à 6,6torr com filme de 0,40μm.

Nas **Figuras 61** e **62** os difratogramas revelam a presença das fases AlN(cfc), FeAl, CrN para ambas as amostras. A fase AlN hexagonal aparece apenas na amostra com filme de 0,10μm, **Figura 61**. Na amostra com filme de 0,40μm, **Figura 62**, observa-se a presença das fases  $\gamma_N$  e  $Fe_2Al_5$ .

**Tabela 8 – Amostras de AISI 316L recobertas com alumínio e prováveis fases – DRX.**

Amostra	Filme ( $\mu\text{m}$ )	Tempo (h)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Al	$\gamma$	AlN (CFC)	AlN (Hex.)	$\gamma_{\text{N}}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	FeAl	CrN
<b>A1</b>	0,10	---	---	X	X	---	---	---	---	---	---
<b>A2</b>	0,40	---	---	X	X	---	---	---	---	---	---
<b>A3</b>	0,10	3h	400	---	X	X	---	---	---	---	---
<b>A4</b>	0,40			X	X	---	---	---	---	---	---
<b>A5</b>	0,10	4h		---	X	X	---	X	---	X	X
<b>A6</b>	0,40			X	X	X	---	X	---	---	---
<b>A7</b>	0,10	3h	575	---	X	X	X	X	---	X	X
<b>A8</b>	0,40			---	X	X	---	---	X	X	X
<b>A9</b>	0,10	4h		---	X	X	X	---	---	X	X
<b>A10</b>	0,40			---	X	X	---	X	X	X	X

Segundo *Mohamed Sennour e Claude Esnouf (2003) [28]* a formação dos nitretos de alumínio AlN(cfc) e AlN(Hex.), depende da temperatura e do tempo de tratamento. Em seu trabalho, com a liga Fe-Al-N, eles observaram a formação do nitreto AlN(cfc) após tratamento térmico realizado a  $650^{\circ}\text{C}$ , durante 3 horas, enquanto que a fase AlN(Hex.) só foi observada após tratamento térmico realizado a  $700^{\circ}\text{C}$ , durante 5 horas. Este resultado está coerente com o que se observou, uma vez que as amostras nitretadas a  $400^{\circ}\text{C}$  apresentaram somente a formação do nitreto AlN(cfc), enquanto as amostras com filme de  $0,1\mu\text{m}$ , nitretadas a  $575^{\circ}\text{C}$ , apresentaram a formação de nitretos AlN(Hex.).

Observou-se também uma relação entre a espessura do filme e tempo de tratamento, na formação das fases AlN(cfc) e AlN(Hex.). As amostras com filme de  $0,10\mu\text{m}$  nitretadas a  $400^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$  apresentaram a formação da fase AlN(cfc) enquanto que a com filme de  $0,40\mu\text{m}$  não. Já para as amostras nitretadas a  $575^{\circ}\text{C}/3\text{ horas}$  a formação da fase AlN(Hex.) ocorreu somente para a amostra com filme de  $0,10\mu\text{m}$ . Este resultado pode ser um indicativo de que quanto menor o filme de alumínio mais fácil é a sua nitretação.

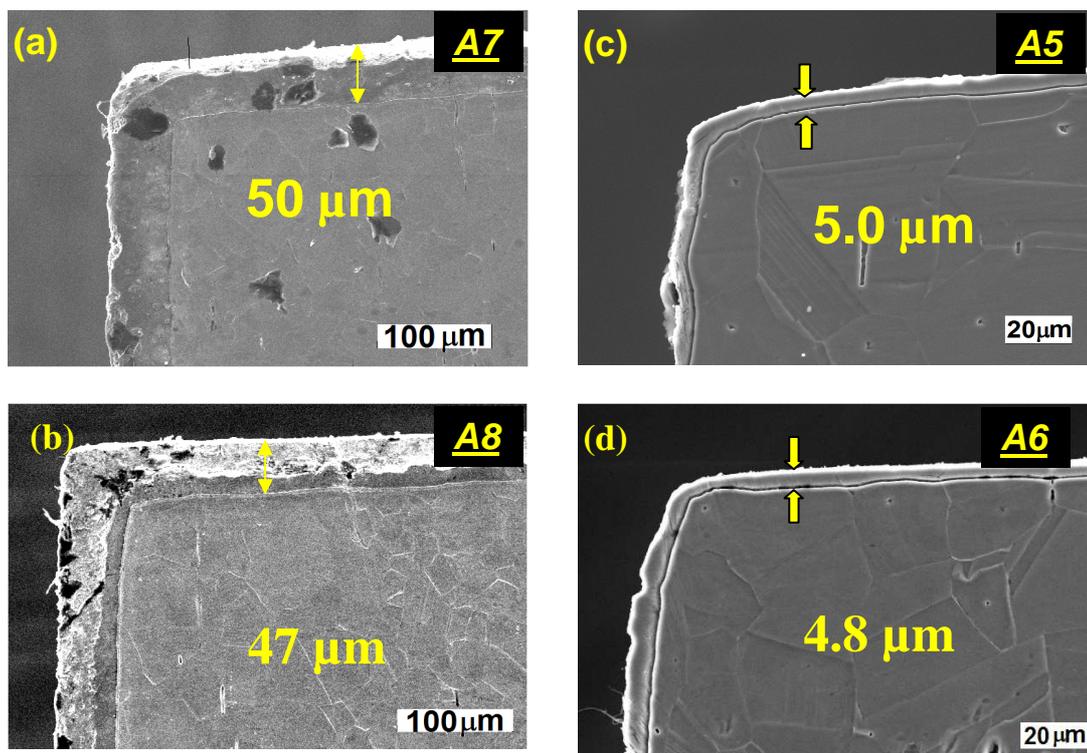
Além destas fases, o tempo de nitretação se mostrou fundamental na formação das fases como CrN e  $\gamma_{\text{N}}$  e do intermetálico FeAl para as amostras nitretadas a  $400^{\circ}\text{C}$ .

Para as amostras nitretadas a 575°C a espessura do filme de alumínio influenciou também na formação do intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , uma vez que esta fase só se observa para as amostras com filme de 0,40 $\mu\text{m}$ .

A fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  está localizada na região rica em alumínio do diagrama de fases do sistema Fe-Al **Figura 9**, indicando que formação desta fase ocorre quando a quantidade de alumínio é maior que a quantidade de ferro em certa região. Esse fato explica o porque esta fase só ser observada para as amostras com filme mais espesso.

#### **4.1.2 - MEDIDAS DE MEV**

Na **Figura 63** estão apresentadas as micrografias de perfil para as amostras nitretadas a 400°C/4h e 575°C/3h. Observou-se que na região da borda não ocorreu desprendimento do filme. Além disso, as amostras nitretadas a temperatura de 575°C/3h apresentaram uma camada dez vezes maior do que a das amostras nitretadas a 400°C/4h, (**Tabela 9**). Este resultado pode ser um indicativo de que a temperatura de nitretação e a pressão de nitretação tem papel importante na espessura da camada nitretada.

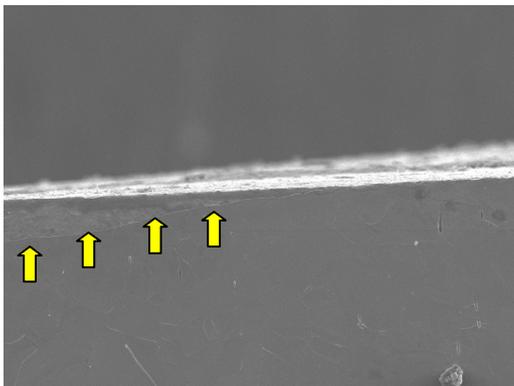


**Figura 63** – Micrografias de perfil das amostras:  
 (a) com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 575°C/3h (**A7**);  
 (b) com filme de 0,40 $\mu$ m nitretada a 575°C/3h (**A8**);  
 (c) com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 400°C/4h (**A5**) e  
 (d) com filme de 0,40 $\mu$ m nitretada a 400°C/4h(**A6**).

**Tabela 9** – Espessuras das camadas de nitretação estudadas.

Amostra	Espessura da camada ( $\mu$ m)
<b>A5</b>	5,0
<b>A6</b>	4,8
<b>A7</b>	50
<b>A8</b>	47

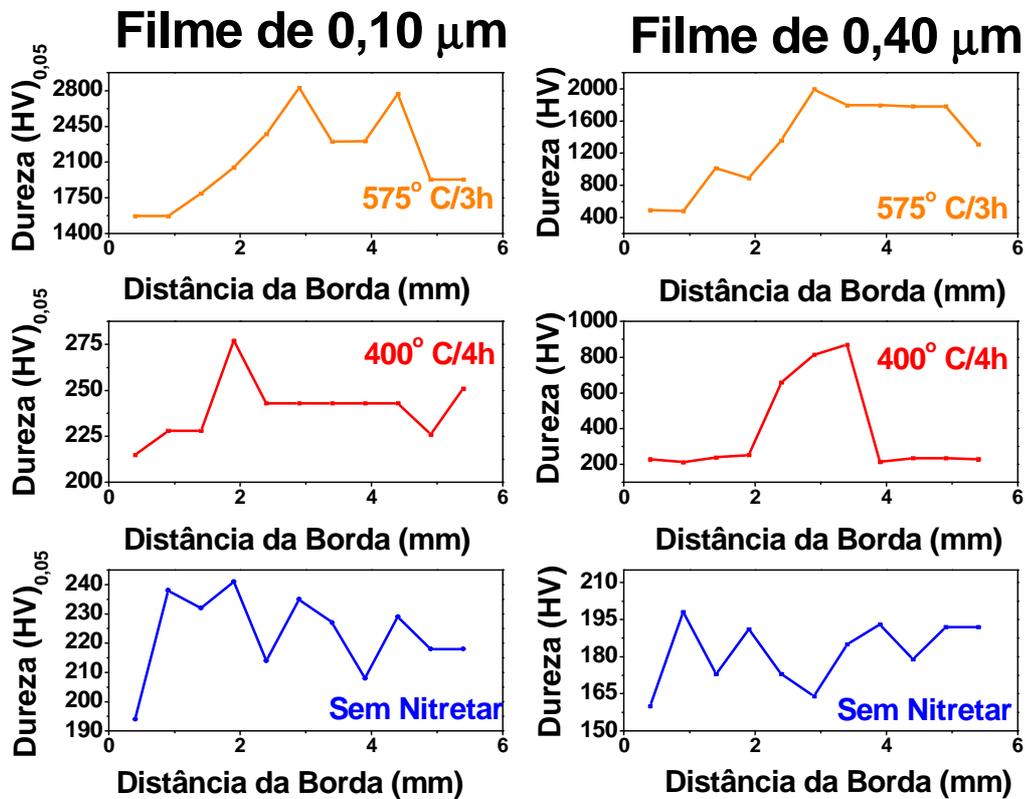
Na **Figura 64** podemos observar que a camada formada na superfície das amostras, além de não ter aderido bem ao substrato não é homogênea com ausência de camada em certas regiões.



**Figura 64** – Micrografia da camada nitretada da amostra com filme de 0,10µm, nitretada a 575°C/3h.

### 4.1.3 - MICRODUREZA VICKERS

As medidas de microdureza foram realizadas na superfície da amostra como mostrado na **Figura 51**. Na **Figura 65** estão apresentadas as medidas de microdureza Vickers para as amostras com filme de Al sem nitretação e nitretadas a 400°C/4h e 575°C/3h. Na média, para as amostras sem nitretação, a amostra com filme de Al de 0,10µm obteve maior valor de microdureza. Este resultado está relacionado à espessura do filme de alumínio depositado sobre a superfície da amostra, ou seja, como a dureza superficial leva em conta a dureza do alumínio e do aço, a amostra com filme mais espesso teve maior contribuição da dureza do alumínio obtendo um valor de dureza médio menor.



**Figura 65** – Medidas comparativas de microdureza Vickers de superfície.

Para as amostras nitretadas a 575°C/3h, como os valores de dureza oscilaram muito, não foi possível encontrar um valor médio. A oscilação nas medidas de dureza confirma a irregularidade da camada observada pelas medidas de MEV, **Figura 64**. No entanto, os maiores valores pontuais foram obtidos para a amostra com filme de 0,1 μm. Isto devido a presença das fases AIN (1400HV [26]) e CrN (1700HV [63]) confirmadas pela análise de raios X.

Para as amostras nitretadas a 400°C/4h, observou-se uma discrepância entre os valores de dureza e as fases observadas pela análise por DRX. A amostra com filme de 0,10μm apresentou a formação das fases AIN e Cr (DRX), porém, sua dureza foi menor do que a da amostra com filme de 0,40μm, que só apresentou a formação da fase AIN.

Este resultado aliado ao desprendimento do filme indica a falta de aderência do filme formado nestas amostras.

Estes resultados permitiram afirmar que:

- É possível formar a fase AlN em filme finos de Al através da nitretação a plasma;
- A aderência do filme pode estar relacionada com a temperatura de nitretação;
- A espessura do filme tem papel fundamental na formação das fases AlN(Hex.), Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>;

## **4.2 - ASTM F138 - MATRIZ B**

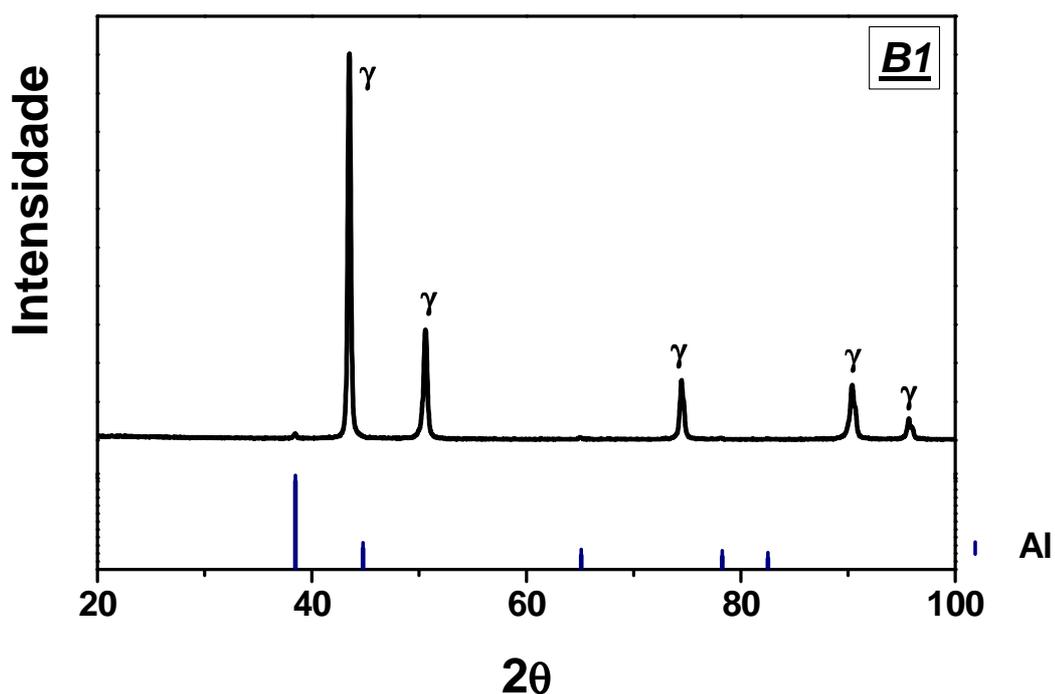
### **Particularidades das Amostras**

Após a deposição a frio as amostras foram nitretadas aos pares para otimizar o tempo de caracterização. Após a nitretação todas as amostras estavam com bom aspecto em relação à sua aparência passando para a caracterização por: DRX, espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), microdureza Vickers, ensaios de corrosão e microscopia eletrônica de varredura de topo. Como as amostras foram produzidas aos pares elas foram separadas em dois grupos. No primeiro grupo foram realizadas medidas de DRX e ensaios de corrosão e MEV, nesta ordem; e no segundo foram realizadas medidas de CEMS e microdureza Vickers. As amostras do primeiro grupo permaneceram intactas até os ensaios de corrosão, medida destrutiva, onde percebemos que o filme mais uma vez não aderiu bem ao substrato. Já o segundo grupo se comportou bem em todas as medidas. Sendo assim, evitou-se influências de uma medida sobre a outra.

### **4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no intervalo de  $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$  com passo de  $0,033^\circ/2s$ . As posições referentes às possíveis fases observadas estão assinaladas abaixo do difratograma e à direita, é feita a sua identificação. Na

**Figura 66** está apresentado o difratograma obtido para a amostra com filme de alumínio sem nitretação.



**Figura 66** - Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10μm sem tratamento.

Na amostra sem tratamento, observa-se apenas os picos da fase  $\gamma$  e Al. A fase  $\gamma$  representa a matriz do aço. Nas **Figuras 67, 68, 69 e 70** estão apresentados os difratogramas das amostras nitretadas, a 430°C/4h nas pressões de 3, 4, 5 e 6torr respectivamente. Na **Tabela 10** estão apresentadas as prováveis fases para cada uma das amostras.

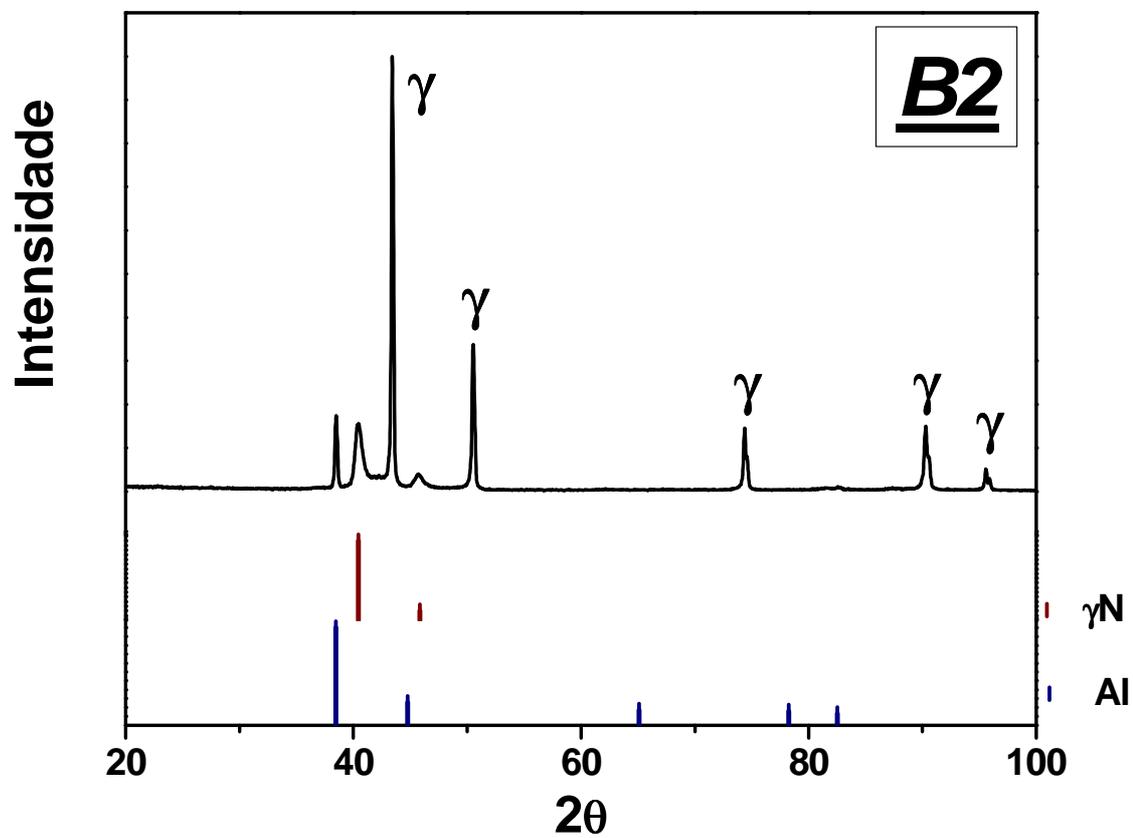


Figura 67 - Difratoograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 3torr.

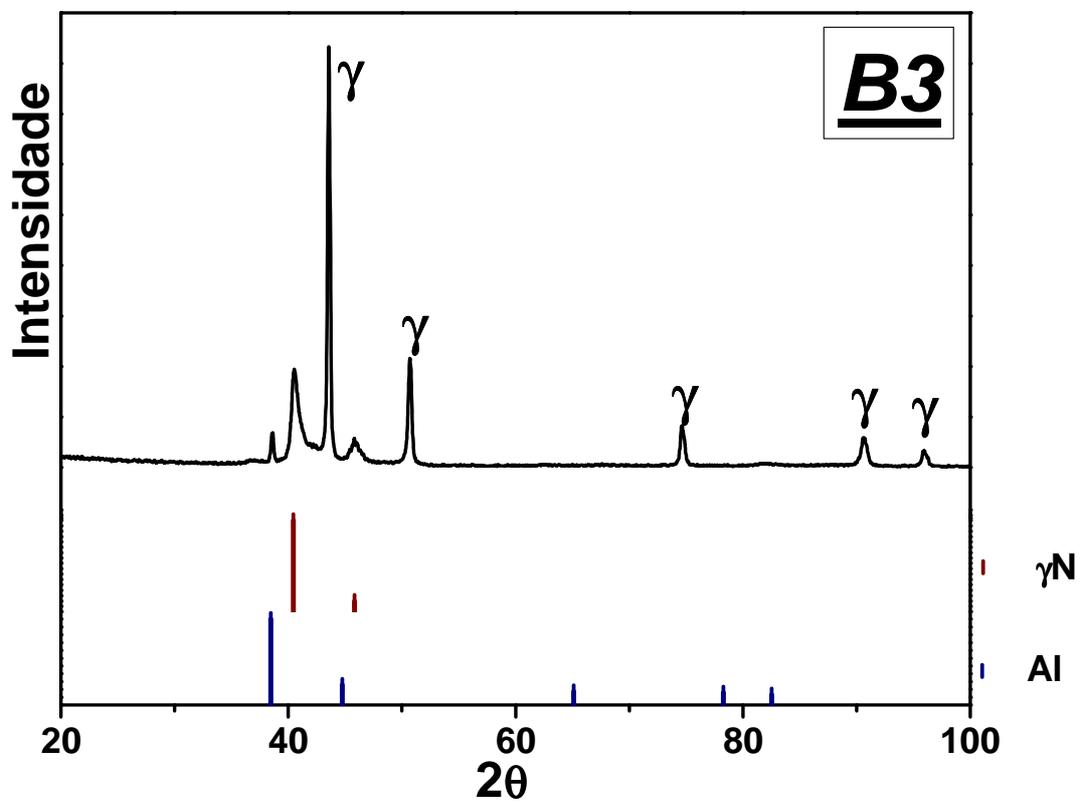


Figura 68 - Difratoograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 4torr.

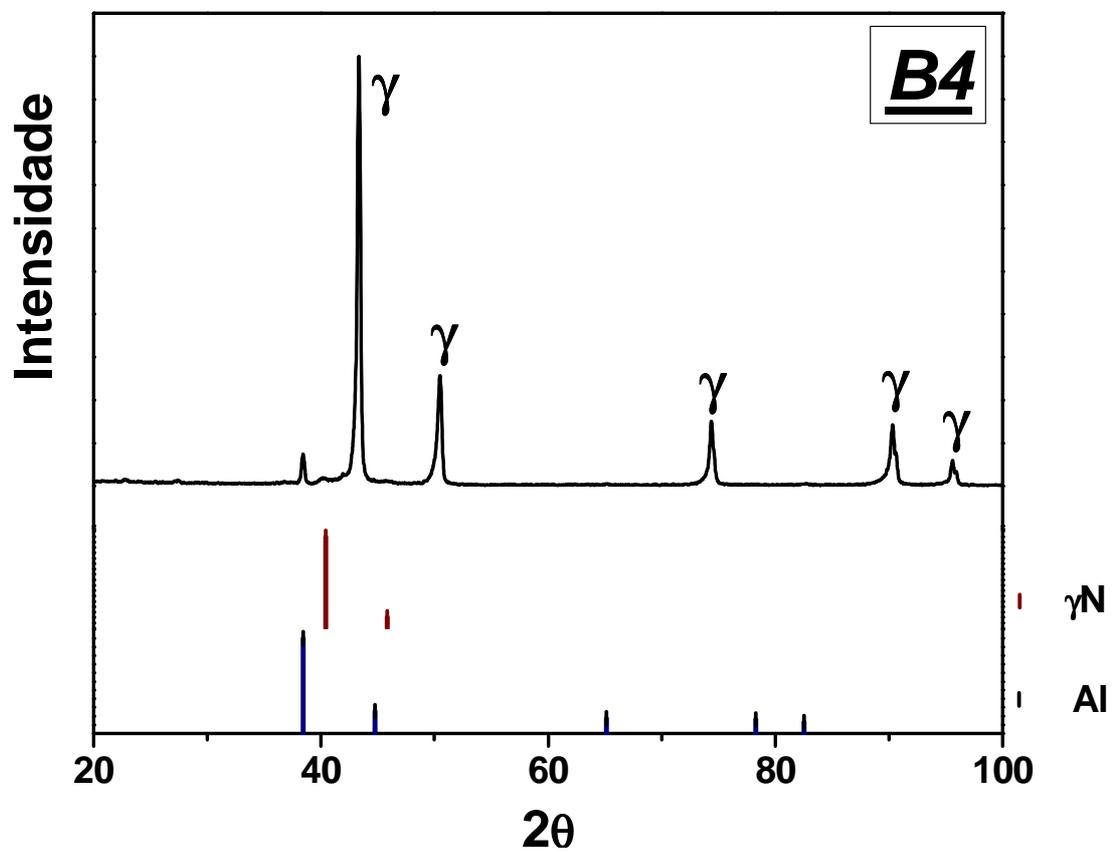


Figura 69 - Difratograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 5torr.

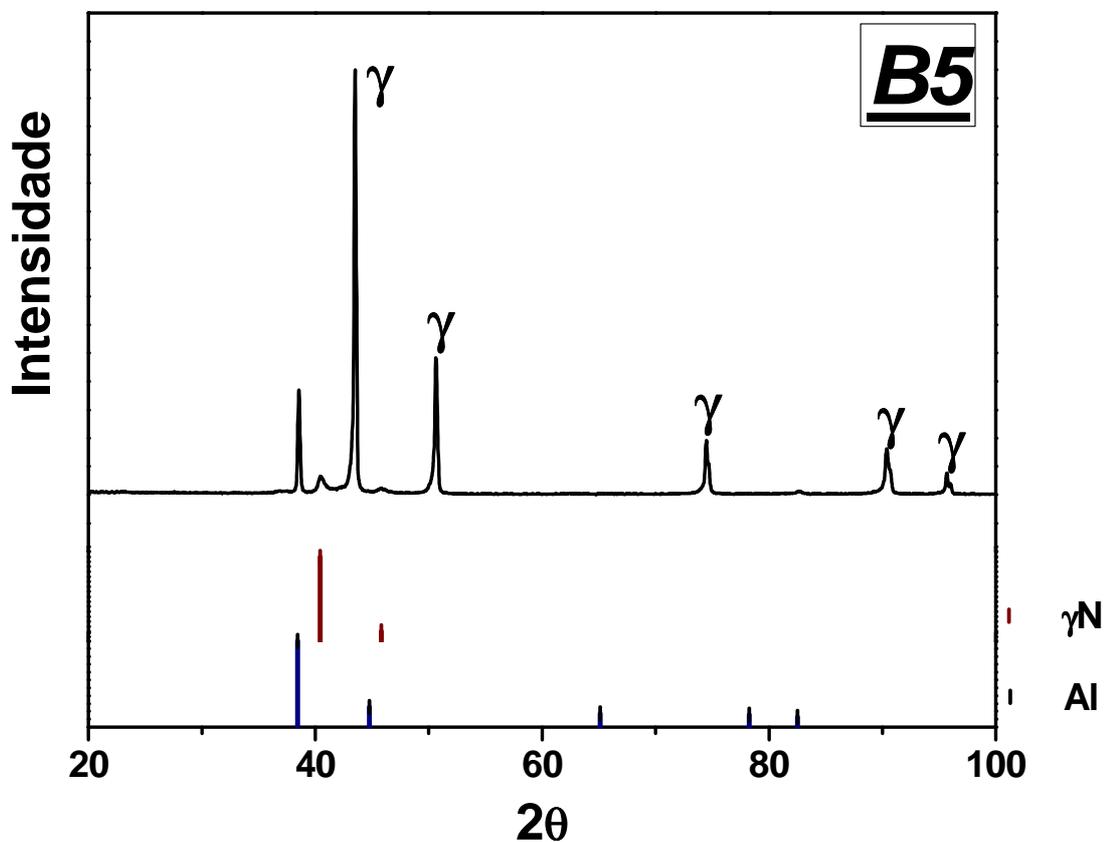


Figura 70 - Difratoograma obtido para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m nitretada a 430°C/4h a pressão de 6torr.

Tabela 10 – Amostras de aço inóx ASTM recobertas com filme de alumínio de 0,10 $\mu$ m e prováveis fases - DRX.

Amostra	Al	$\gamma$	$\gamma_N$
<b><u>B1</u></b>	X	X	---
<b><u>B2</u></b>	X	X	X
<b><u>B3</u></b>	X	X	X
<b><u>B4</u></b>	X	X	X
<b><u>B5</u></b>	X	X	X

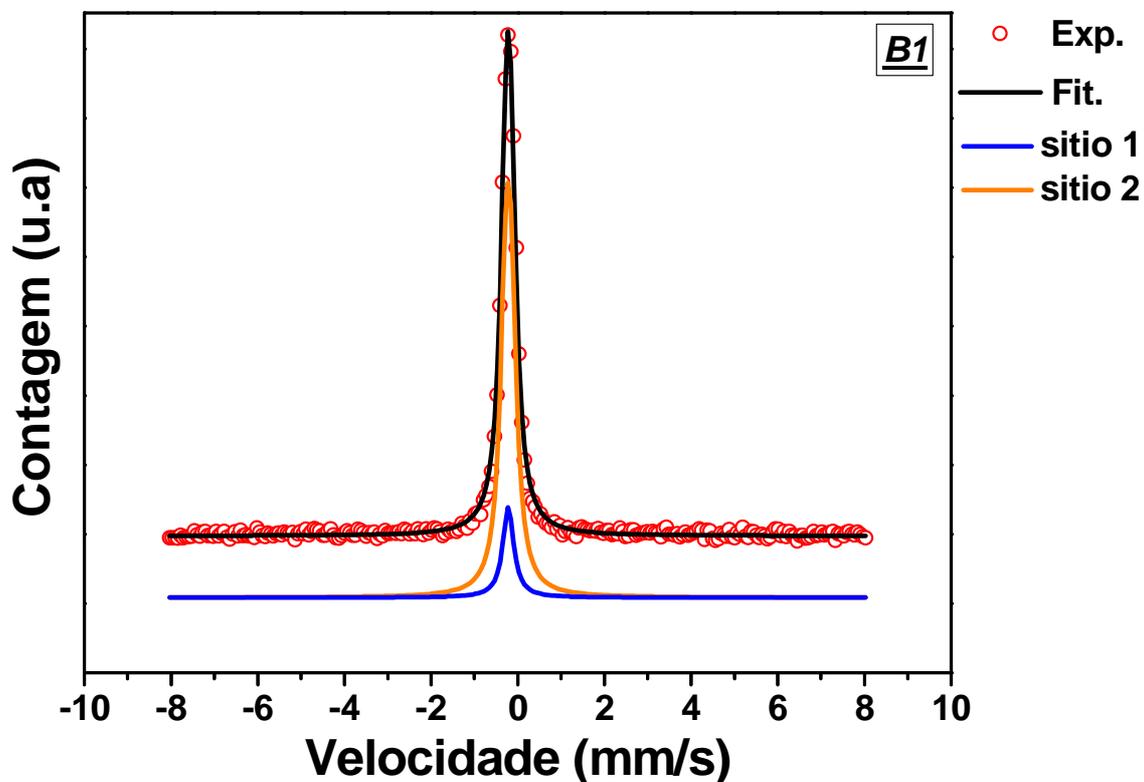
Observou-se a presença das fases  $\gamma$ , Al e  $\gamma_N$  em todas as amostras, indicando que o nitrogênio difundiu para o interior da amostra. Não observamos a formação de nitretos de ferro e alumínio. Comparando os resultados da amostra **B4** com os

resultados obtidos para a amostra **A5** (nitretada sob condições muito próximas) observamos duas discordâncias:

- A ausência da fase CrN - que pode estar relacionada com a composição dos aços das matrizes, uma vez que a amostra **A** possui 19% de Cr e a amostra **B**, 17,24% de Cr (**Tabela 3**). Embora pareça pequena essa diferença, pode ser importante nesse processo de formação de CrN.
- A ausência da fase AlN - não encontramos nenhuma explicação para este resultado na amostra **B5**.

#### 4.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (CEMS)

As áreas percentuais de cada fase foram obtidas levando-se em conta o melhor ajuste. A análise de CEMS para a superfície da amostra **B**, padrão, revelou a presença de dois sítios, na proporção de 15,6% e 84,4%, sendo que o sítio-1 se refere à fase austenita cfc ordenada, representada pelo singlete ( $IS = -0,10 \text{ mm/s}$ ) e o sítio-2, à fase austenita cfc desordenada. Esta distorção ocorre pela interação dos átomos de Fe com os átomos dos elementos de liga vizinhos e é representada pelo dubleto ( $EQ = 0,13 \text{ mm/s}$  e  $IS = -0,08 \text{ mm/s}$ ) [64]. A **Figura 71** apresenta a análise CEMS para a amostra **B1**.



*Figura 71 – Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10 $\mu$ m de Al, sem nitretar. Exp. se refere aos pontos experimentais e Fit. se refere ao ajuste dos pontos.*

A análise CEMS para esta amostra revelou a presença dos mesmos sítios obtidos para a amostra B. As **Figuras 72, 73, 74 e 75** apresentam as análises CEMS obtidas para as amostras nitretadas. Na **Tabela 11** estão apresentados os parâmetros hiperfinos utilizados nos ajustes das amostras B1, B2, B3, B4 e B5, onde o sítio 2 representa a matriz desordenada.

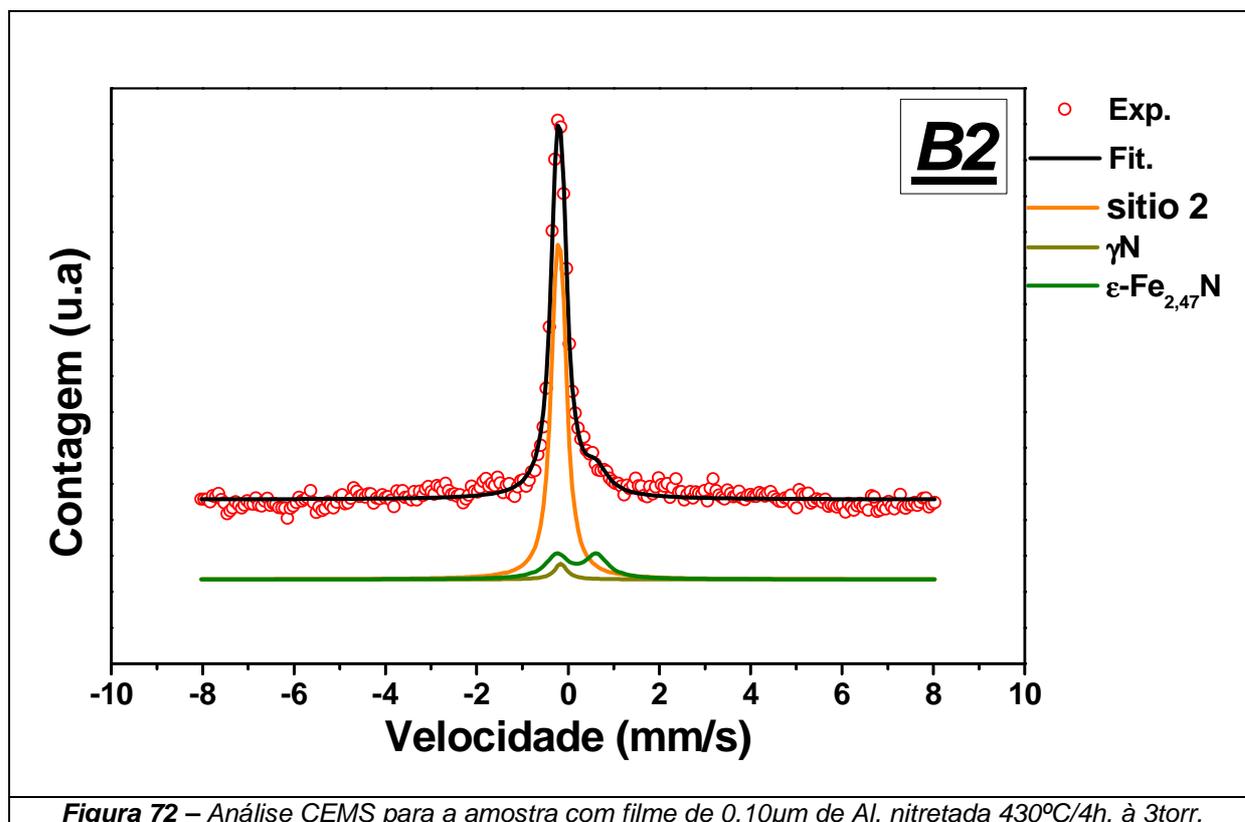
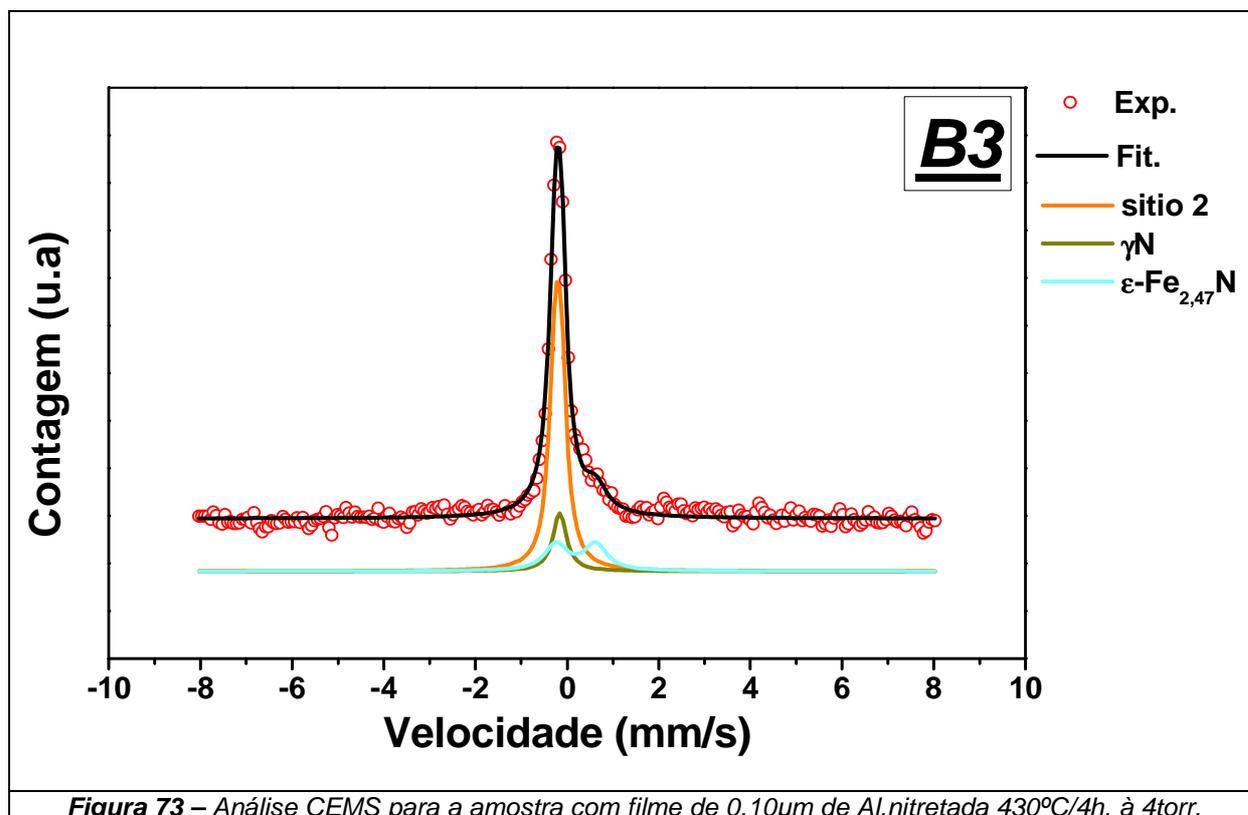
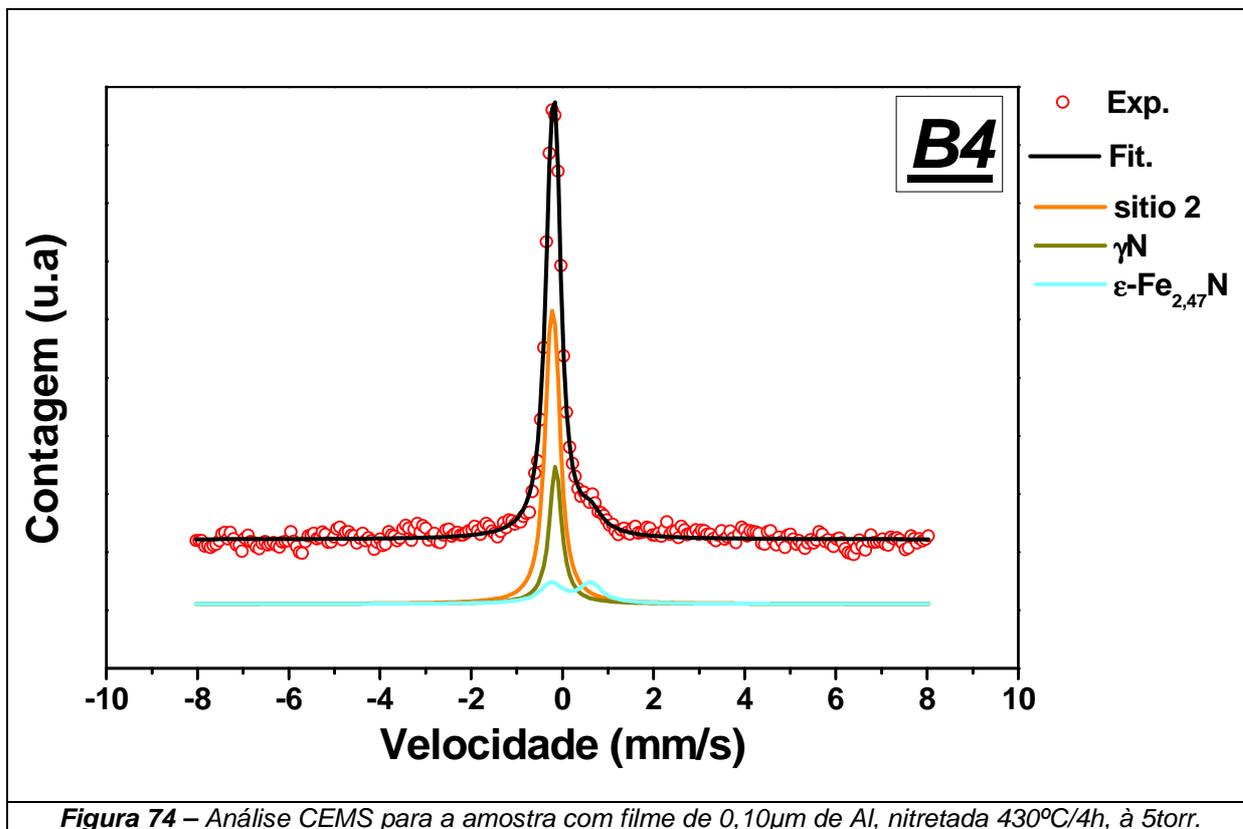
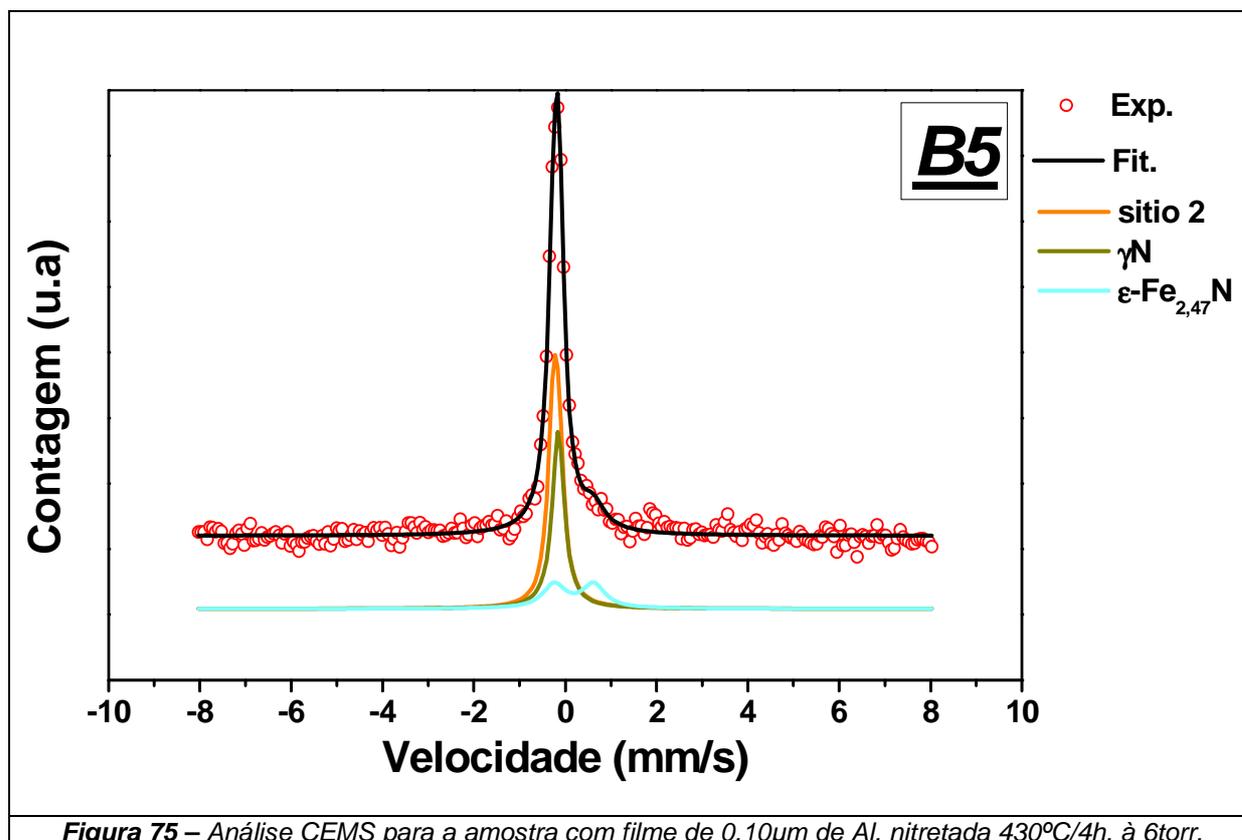


Figura 72 – Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10μm de Al, nitretada 430°C/4h, à 3torr.







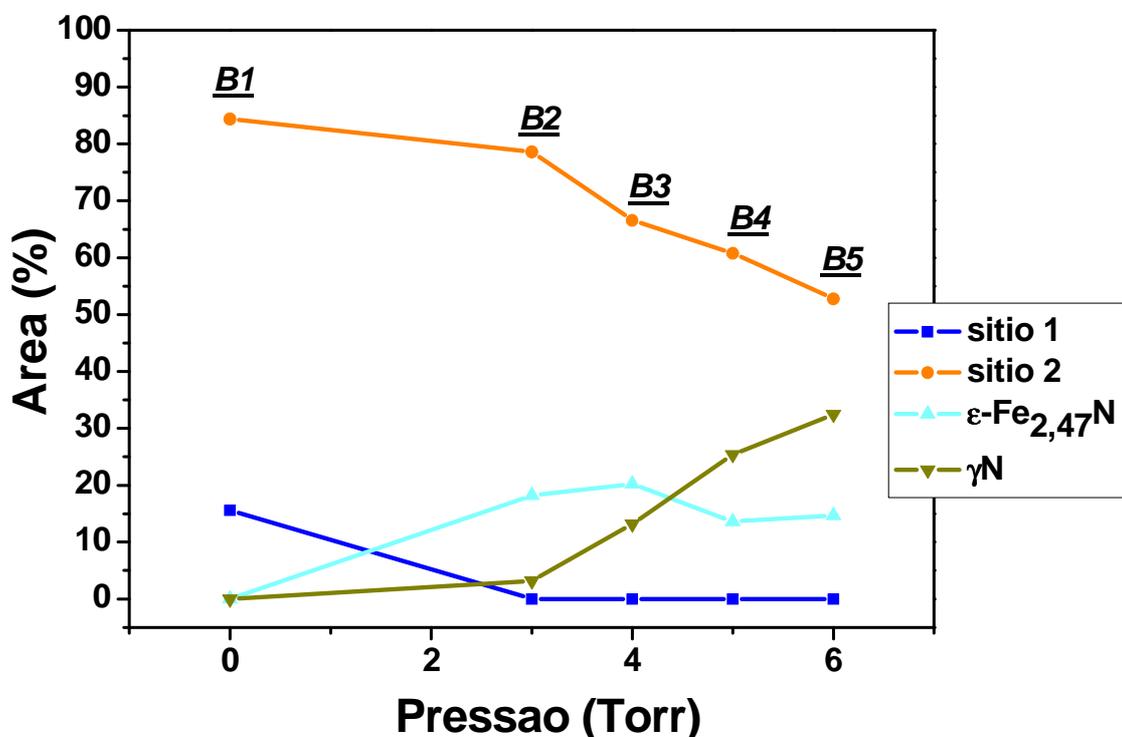
**Figura 75** – Análise CEMS para a amostra com filme de 0,10 $\mu\text{m}$  de Al, nitretada 430°C/4h, à 6torr.

Assim como na análise por DRX, a fase  $\gamma\text{N}$  foi observada em todas as amostras. No entanto, a análise por CEMS revelou também a presença da fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$  para todas as amostras. Esta diferença, entre os resultados, se justifica porque a profundidade observada nestas medidas (da ordem de 0,2 $\mu\text{m}$ ) [44] é menor do que a observada pela difração de raios X (da ordem de 5 $\mu\text{m}$ ), o que indica que nas amostras **B2**, **B3**, **B4** e **B5**, esta fase deve se localizar numa região mais próxima da superfície enquanto que a fase  $\gamma\text{N}$  se difunde desde a superfície até regiões mais internas [66]. Segundo o modelo proposto por Kölbl, discutido na seção 2.1.3, os átomos arrancados da superfície se combinam com as espécies do plasma formando compostos instáveis que dão origem a compostos mais estáveis como  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  próximo da superfície, observado por CEMS.

**Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com  $\delta$  em relação ao ferro metálico. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

Amostra	Fase	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	Ref.
<b>B1</b>	Sítio 1		-0,09	0,31	15,6	64
	Sítio 2	0,13	-0,09	0,31	84,4	64
<b>B2</b>	Sítio 2	0,13	-0,08	0,30	78,6	64
	$\gamma_N$		-0,04	0,32	3,2	65
	$\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$	0,86	0,31	0,60	18,2	64
<b>B3</b>	Sítio 2	0,13	-0,08	0,30	66,6	64
	$\gamma_N$		-0,04	0,35	13,2	65
	$\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$	0,86	0,31	0,60	20,2	64
<b>B4</b>	Sítio 2	0,13	-0,09	0,30	60,8	64
	$\gamma_N$		-0,03	0,31	25,4	65
	$\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$	0,86	0,31	0,60	13,6	64
<b>B5</b>	Sítio 2	0,12	-0,09	0,30	52,8	64
	$\gamma_N$		-0,03	0,32	32,5	65
	$\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$	0,86	0,31	0,60	14,7	64

A **Figura 76** apresenta os valores das porcentagens encontradas de cada fase em função da pressão de nitretação. Em relação à amostra **B1**, não nitretada, observou-se que as amostras **B2**, **B3**, **B4**, **B5** (tratadas a 3, 4, 5 e 6 torr) apresentaram uma diminuição da fase desordenada (sítio-2) e o desaparecimento da fase ordenada (sítio 1), em consequência do surgimento das fases  $\gamma_N$  e  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$ .



**Figura 76** – Variação da porcentagem das fases em relação à pressão de nitretação, nas amostras indicadas.

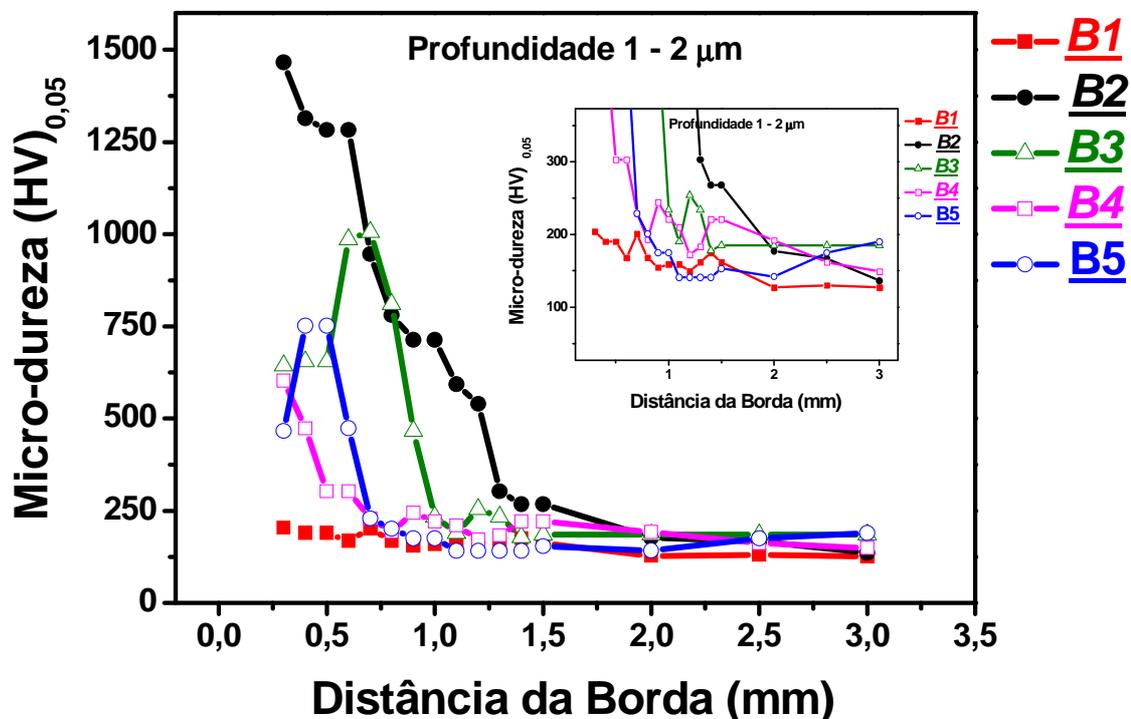
A análise de CEMS revelou que com o aumento da pressão mais nitrogênio difundiu para o interior da amostra, resultado caracterizado pelo aumento na área da fase  $\gamma\text{N}$ . Por outro lado, a área da fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$  diminuiu. Segundo Kölbl fases mais estáveis como a fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$  se formam pelo *sputtering* da superfície, logo, com base nestes resultados pode-se afirmar que, com o aumento da pressão temos uma diminuição no *sputtering* da superfície. Com esta diminuição o número de possíveis espécies que se combinariam com o nitrogênio para formar as fases mais estáveis diminui e mais íons de nitrogênio difundem para o interior da amostra.

Segundo C. Blawert *et al* (1998) [68], o aumento da pressão promove a diminuição no *sputtering* da superfície e o aumento da absorção de nitrogênio pela amostra explicando o que observamos.

### 4.2.3 - MICRODUREZA VICKERS

Todos os ensaios de microdureza Vickers foram realizados a partir da região da borda da amostra e em direção ao centro, **Figura 51**, e são apresentadas na **Figura 77**. Os resultados mostram que todas as amostras nitretadas apresentaram um aumento na dureza superficial, em uma região muito pequena próxima à borda da amostra, em relação à amostra **B1**, sem nitretação. No entanto, percebe-se que à distância de 1,5mm da borda a dureza de todas as amostras tende a dureza da amostra **B1**. Desta forma este “aumento” no valor da dureza torna-se irrelevante considerando que o diâmetro da amostra é de 19mm.

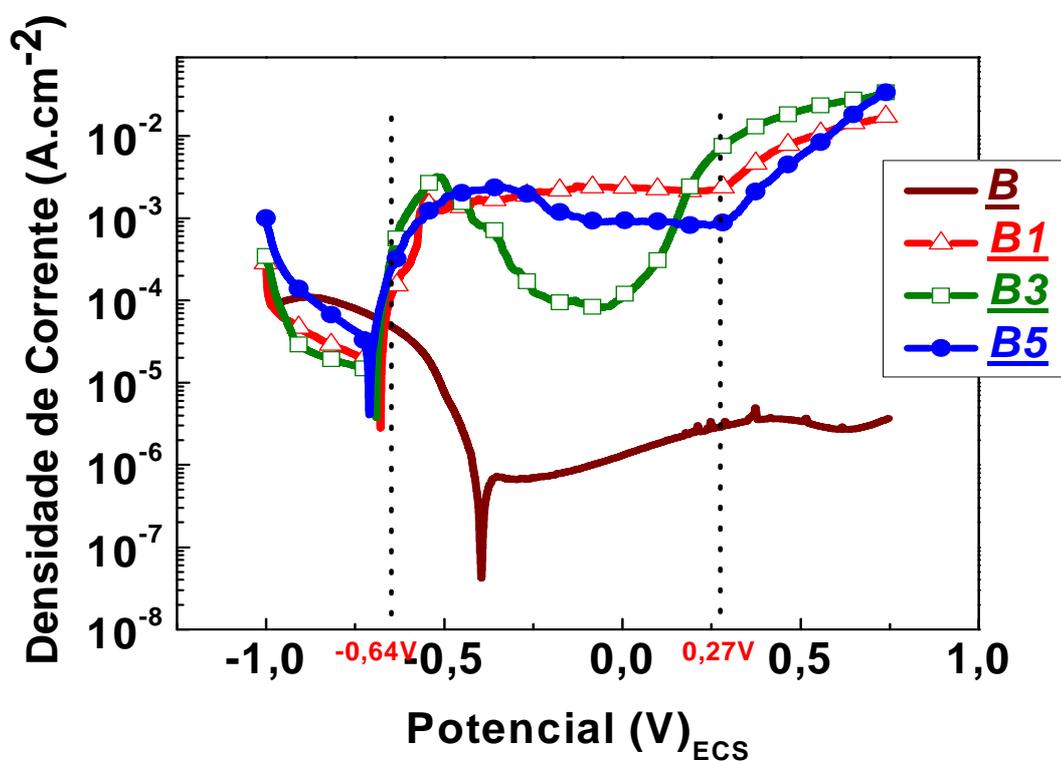
Devido a profundidade das indentações (1-2 $\mu$ m), não se pode relacionar os valores de dureza com as fases observadas por CEMS, cuja penetração é da ordem de 0,2 $\mu$ m. Os resultados de DRX sozinhos também não explicam os valores de dureza da borda. Desta forma, a única explicação para estes valores de dureza é o efeito de borda durante a nitretação. Ou seja, a densidade maior de plasma na região da borda da amostra promoveu modificações distintas em relação às outras regiões da amostra.



**Figura 77** – Medidas de microdureza Vickers para as amostras de ASTM F138 com filme de 0,10µm sem nitretação e nitretadas em diferentes pressões.

#### 4.2.4 – ENSAIOS DE CORROSÃO

As curvas de polarização potenciodinâmicas ou potenciocinéticas das amostras **B**, **B1**, **B3** e **B5** estão apresentadas na **Figura 78**, onde se tem variação contínua do potencial aplicado em função da densidade de corrente. Na **Tabela 12** estão apresentados parâmetros eletroquímicos obtidos para as amostras **B**, **B1**, **B3** e **B5**.



**Figura 78** – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s.

Como discutido na seção 2.7.3.1 podemos observar que a amostra **B** (matriz), apresentou valores menores de densidades de corrente do que as demais amostras, para valores de potencial acima de -0,64V. Dessa forma, as amostras com filme de Al, nitretadas ou não (amostra **B1**), apresentaram um aumento na velocidade de dissolução, caracterizado pela alta densidade de corrente neste intervalo de potencial. Além disso, observamos que no potencial próximo de 0,27V a densidade de corrente aumenta novamente indicando o início da formação do pite demonstrando pior resistência à corrosão para estas amostras.

A provável explicação para este resultado é que, apesar da formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,47</sub>N como observamos na análise por CEMS, o filme de alumínio não aderiu bem ao substrato evidenciado pelas medidas de MEV. Este resultado confirma o que foi observado para as amostras **A** nitretadas a 400°C/4h. A amostra **B3** apresentou valores de densidade de corrente menores na região (entre aproximadamente -0,5 e 0,2V),

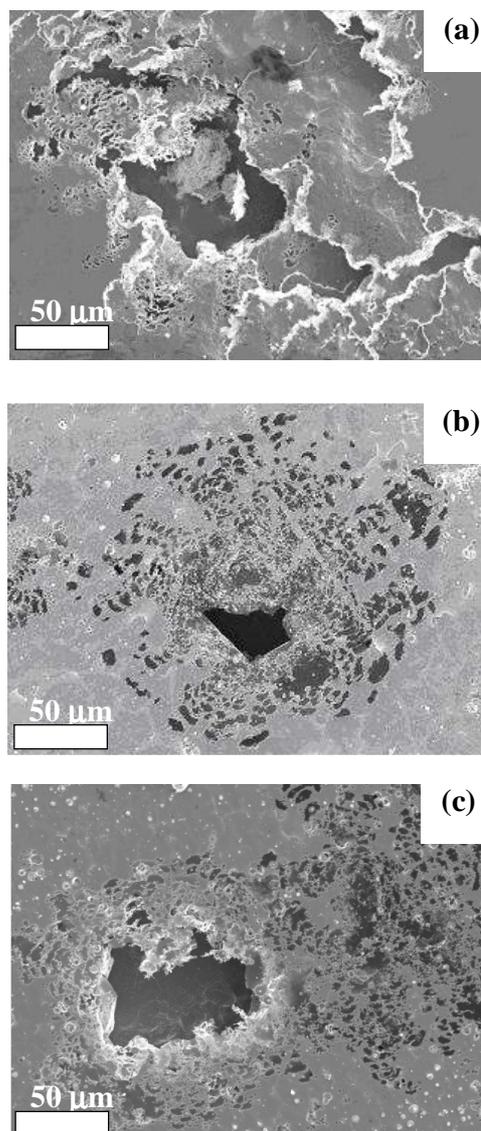
atingindo o menor valor por volta de  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , próximo de  $0,0V_{(ECS)}$ , caracterizando uma maior resistência à corrosão, nesta região de potencial, em relação às outras amostras com filme de alumínio. A diferença de comportamento entre as amostras nitretadas deve ser um indicativo da influência da pressão no processo de nitretação.

**Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras B, B1, B3 e B5. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

Amostra	Potencial (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
<b><u>B</u></b> (Matriz)	E(corr) = -0,395	$3,13 \cdot 10^{-8}$
	E = 0	$1,30 \cdot 10^{-6}$
	E = 0,5	$3,36 \cdot 10^{-6}$
Amostra	Potencial (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
<b><u>B1</u></b>	E(corr) = -0,679	$2,95 \cdot 10^{-7}$
	E = 0	$5,47 \cdot 10^{-4}$
	E = 0,5	$2,08 \cdot 10^{-3}$
Amostra	Potencial (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
<b><u>B3</u></b>	E(corr) = -0,691	$4,37 \cdot 10^{-7}$
	E = 0	$2,59 \cdot 10^{-5}$
	E = 0,5	$4,75 \cdot 10^{-3}$
Amostra	Potencial (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
<b><u>B5</u></b>	E(corr) = -0,679	$5,46 \cdot 10^{-7}$
	E = 0	$2,20 \cdot 10^{-4}$
	E = 0,5	$1,34 \cdot 10^{-3}$

As micrografias mostrando detalhes morfológicos da superfície das amostras depois dos testes de corrosão são apresentadas na **Figura 79**. A aparência morfológica revelou que o filme de Al não aderiu bem ao substrato favorecendo resultados ruins de proteção contra a corrosão.

Podem-se observar drásticas modificações micro estruturais com a formação de pites por toda a superfície da amostra. Para a amostra **B3** (**Figura 79 (b)**), observa-se que o ataque se revelou menos intenso em comparação com as demais micrografias (**Figuras 79 (a)** e **(c)**).



**Figura 79** – Micrografias (MEV) obtidas após os testes de corrosão, das amostras: (a) **B1**, (b) **B3** e (c) **B5**.

Os resultados obtidos para este conjunto de amostras confirmaram que a aderência do filme está relacionada com a temperatura de nitretação, e a formação da fase  $\gamma_N$  ocorre mesmo com a superfície do aço recoberta com filme. Além disso, eles permitiram afirmar que:

- A composição do aço da matriz parece ter papel relevante na formação da fase CrN;

- A fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$  ocorre mesmo em amostras recobertas com filme;
- O efeito de borda promoveu o aumento da dureza na região próxima da borda.

### 4.3 - AISI 304 – MATRIZ C

#### Particularidades das Amostras

Para melhorar a aderência do filme ao substrato o filme destas amostras foi depositado à temperatura de 250°C. A seguir, as amostras, sem defeito aparente, seguiram para a difusão em forno a 750°C/5h. Durante o processo de difusão as amostras foram colocadas em conjuntos de seis no interior do forno, todas com filme da mesma espessura, em atmosfera de Argônio. Depois do processo de difusão as amostras sem irregularidades passaram para a nitretação a plasma, que ocorreu satisfatoriamente. A caracterização das amostras foi realizada por DRX (normal e rasante), espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), microdureza Vickers, ensaios de corrosão e microscopia eletrônica de varredura. As amostras permaneceram intactas até os ensaios de corrosão, medida destrutiva, onde percebemos que o filme aderiu muito bem ao substrato.

#### 4.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

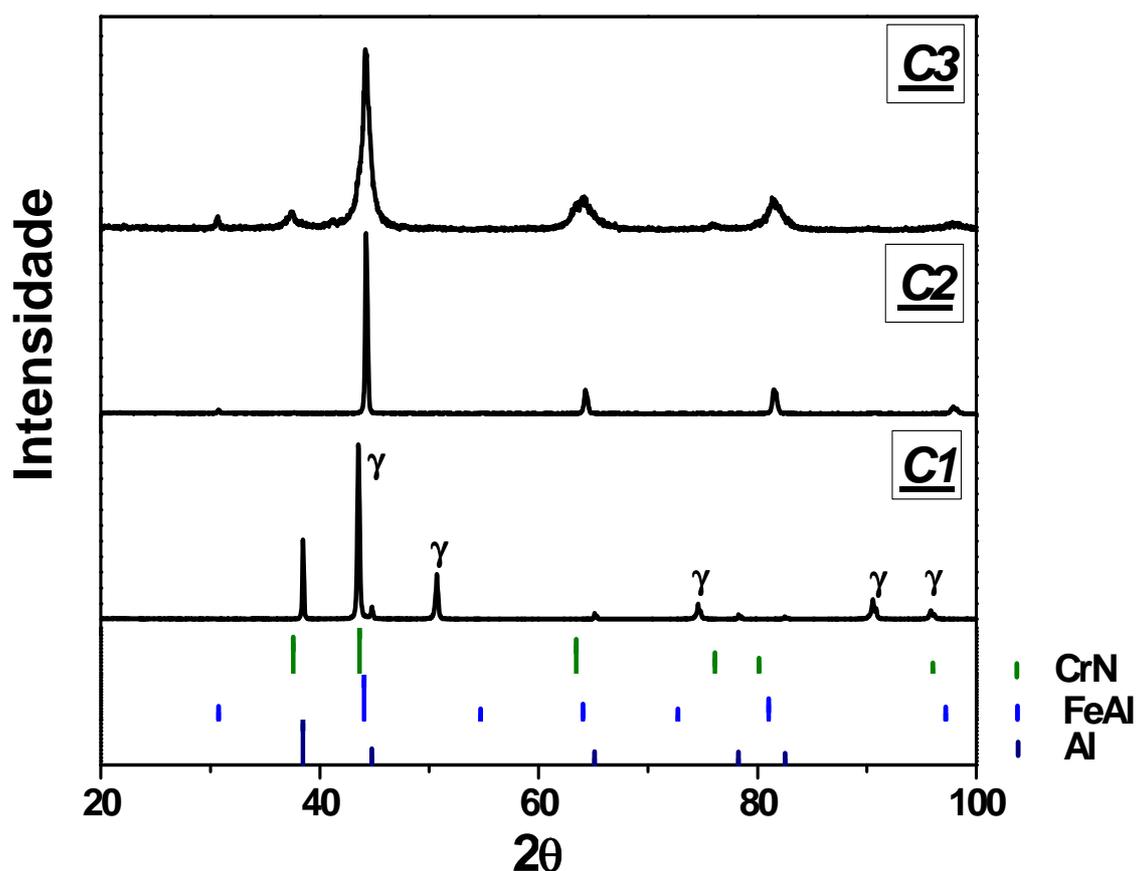
As medidas de difração de raios X foram realizadas no intervalo de  $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$  com passo de  $0,033^\circ/2s$  para incidência normal. Foram realizadas medidas em ângulo rasante, de  $2,5^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ/s$ . As medidas foram realizadas em todas as etapas do tratamento, ou seja, amostras só com filme de Al (**C1**, **C4** e **C7**), amostras com filme após difusão (**C2**, **C5** e **C8**), e por fim, as amostras com filme após difusão e nitretação (**C3**, **C6**, **C9**, **C10**, **C11**). Esta metodologia foi escolhida para um melhor entendimento do processo.

Na **Figura 80** estão apresentados os difratogramas obtidos em ângulo normal (profundidade de  $\approx 5\mu\text{m}$ ) e na **Figura 81** os difratogramas obtidos em ângulo rasante

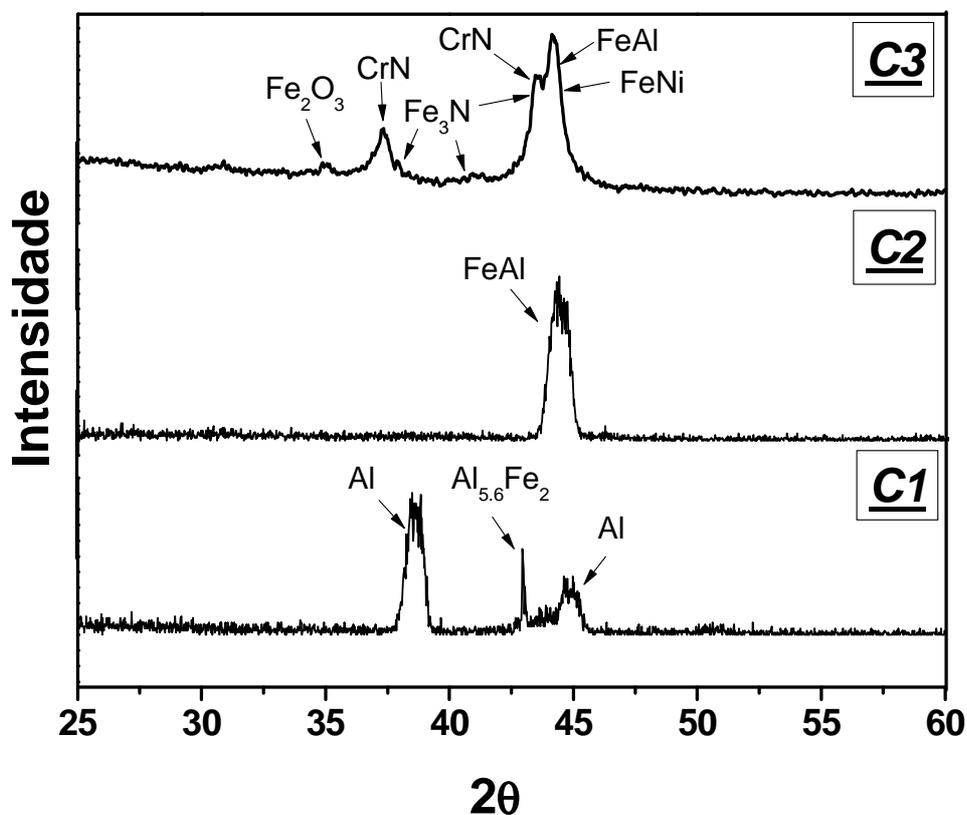
(profundidade de  $\approx 0,5\mu\text{m}$ ) para as amostras com filme de  $0,5\mu\text{m}$ , bem como as fases formadas.

Na **Figura 80**, a amostra **C1** apresentou os picos correspondentes ao alumínio e a fase  $\gamma$ , referente matriz do aço. Na **Figura 81** observamos outro pico em  $42^\circ$  que faz referência ao intermetálico  $\text{Al}_{5,6}\text{Fe}_2$ . A presença deste intermetálico aliada a presença do intermetálico  $\text{FeAl}$  confirma a difusão do alumínio na matriz.

O difratograma da **Figura 75** para a amostra **C3** revelou a presença das fases  $\text{FeAl}$  e  $\text{CrN}$  confirmados pelo difratograma da **Figura 76** que também revelou a presença das fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{N}$ .



**Figura 80** – Difratogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de  $0,5\mu\text{m}$ .



**Figura 81** – Difratomogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 0,5 $\mu$ m.

Na **Figura 82** estão apresentados os difratogramas obtidos em ângulo normal e na **Figura 83** os difratogramas obtidos em ângulo rasante, para as amostras com filme de 1,0 $\mu$ m, bem como as fases formadas. Pode-se observar que para a amostra **C4** ambos os difratogramas apresentaram somente picos referentes a fase  $\gamma$  e ao alumínio.

Comparando com o resultado obtido para a amostra **C1**, pode-se dizer que a não observação do intermetálico Al<sub>5,6</sub>Fe<sub>2</sub> nesta amostra pode estar relacionada com a espessura do filme de alumínio depositado. A diferença entre as espessuras dos filmes faz com que a região de interação dos raios X seja diferente revelando informações diferentes. Este resultado pode ser um indicativo de que o intermetálico formado está localizado na interface entre o filme e a matriz, uma vez que a espessura do filme da amostra **C1** é da ordem da profundidade de penetração dos raios X (rasante).

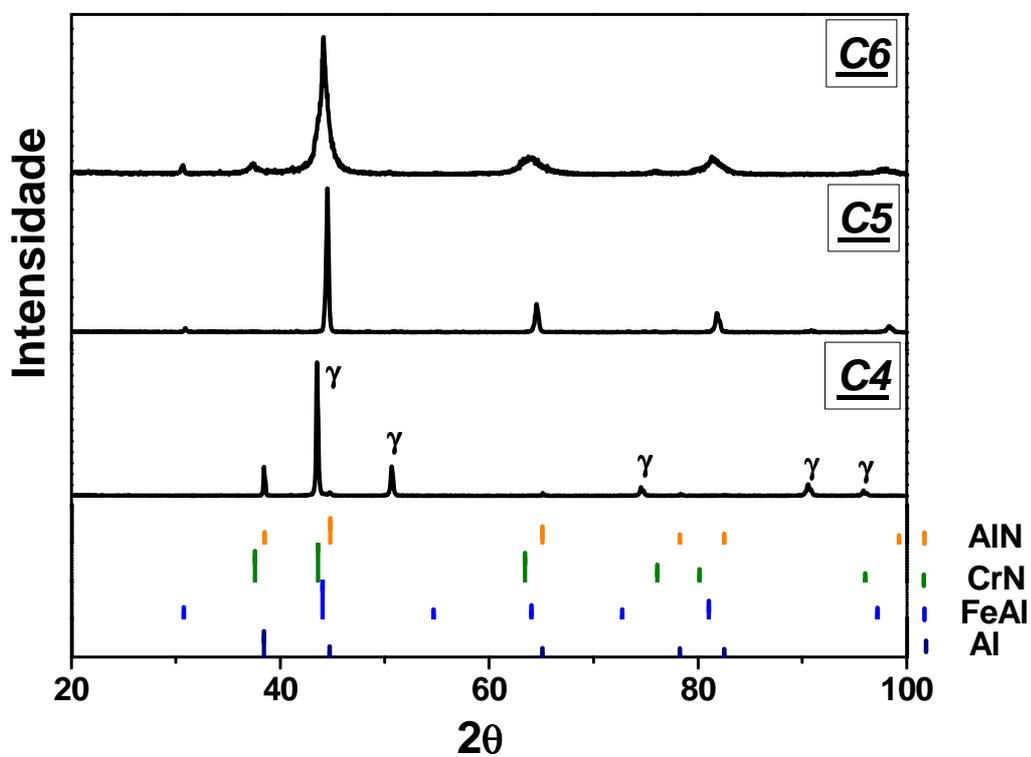


Figura 82 – Difratogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de  $1,0\mu\text{m}$ .

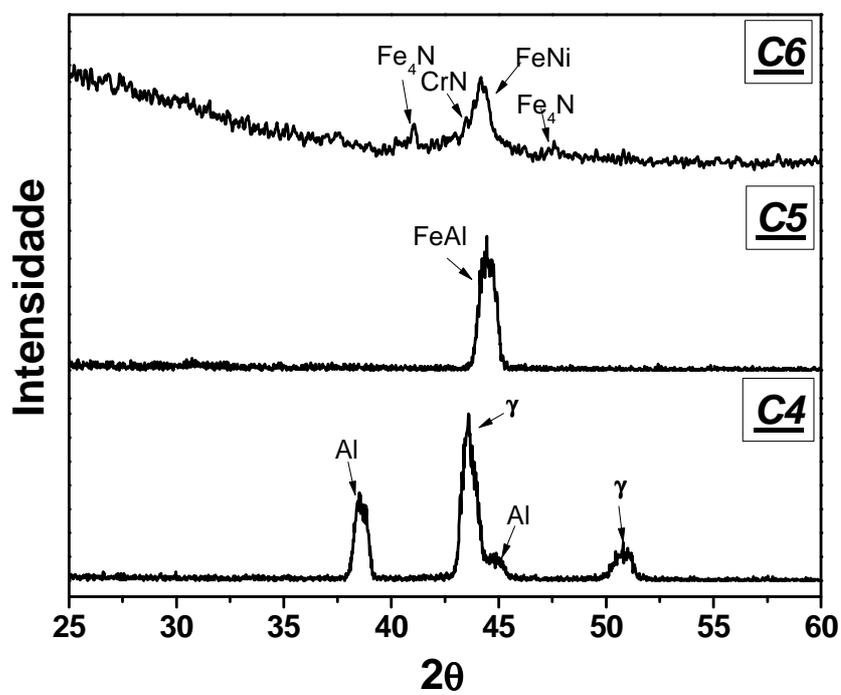


Figura 83 – Difratogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de  $1,0\mu\text{m}$ .

Para a amostra **C5**, nos difratogramas das **Figuras 82 e 83** observou-se apenas picos referentes ao intermetálico FeAl. Na **Figura 82**, amostra **C6**, observou-se a presença das fases CrN e FeAl, confirmadas pelo difratograma da **Figura 83**, que também revelou a presença da fase Fe<sub>4</sub>N.

Na **Figura 84** estão apresentados os difratogramas obtidos em ângulo normal e na **Figura 85**, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 2,0µm, bem como as fases formadas. Os difratogramas da amostra **C7** revelaram a presença dos picos referentes a matriz e ao alumínio.

Para a amostra **C8**, difratograma da **Figura 84**, observou-se apenas picos referentes ao intermetálico FeAl, já no difratograma da **Figura 85** observou-se apenas picos referentes ao alumínio. Este resultado é um indicativo de que o intermetálico FeAl é formado a uma profundidade maior. Além disso, a presença de alumínio na região mais próxima da superfície indica que nem todo o alumínio difundiu na superfície do substrato.

No difratograma da **Figura 84** para a amostra **C9** observou-se picos referentes à fase FeAl e CrN, já no difratograma da **Figura 85** observou-se a presença das fases Fe<sub>2</sub>N, CrN. Os difratogramas da **Figura 84** para as amostras **C10** e **C11** são muito semelhantes e revelaram a presença das fases FeAl, CrN e AlN(Hex.). Já nos difratogramas da **Figura 85** observou-se as fases CrN, Fe<sub>3</sub>N e AlN (cfc) para a amostra **C10** e as fases AlN hexagonal *wurtzita*, CrN, Fe<sub>3</sub>N e AlN(cfc) para a amostra **C11**.

As únicas amostras que apresentaram a formação da fase AlN foram as amostras **C10** e **C11**. Este resultado pode ser um indicativo de que a formação da fase Al está ligada a espessura do filme de Al.

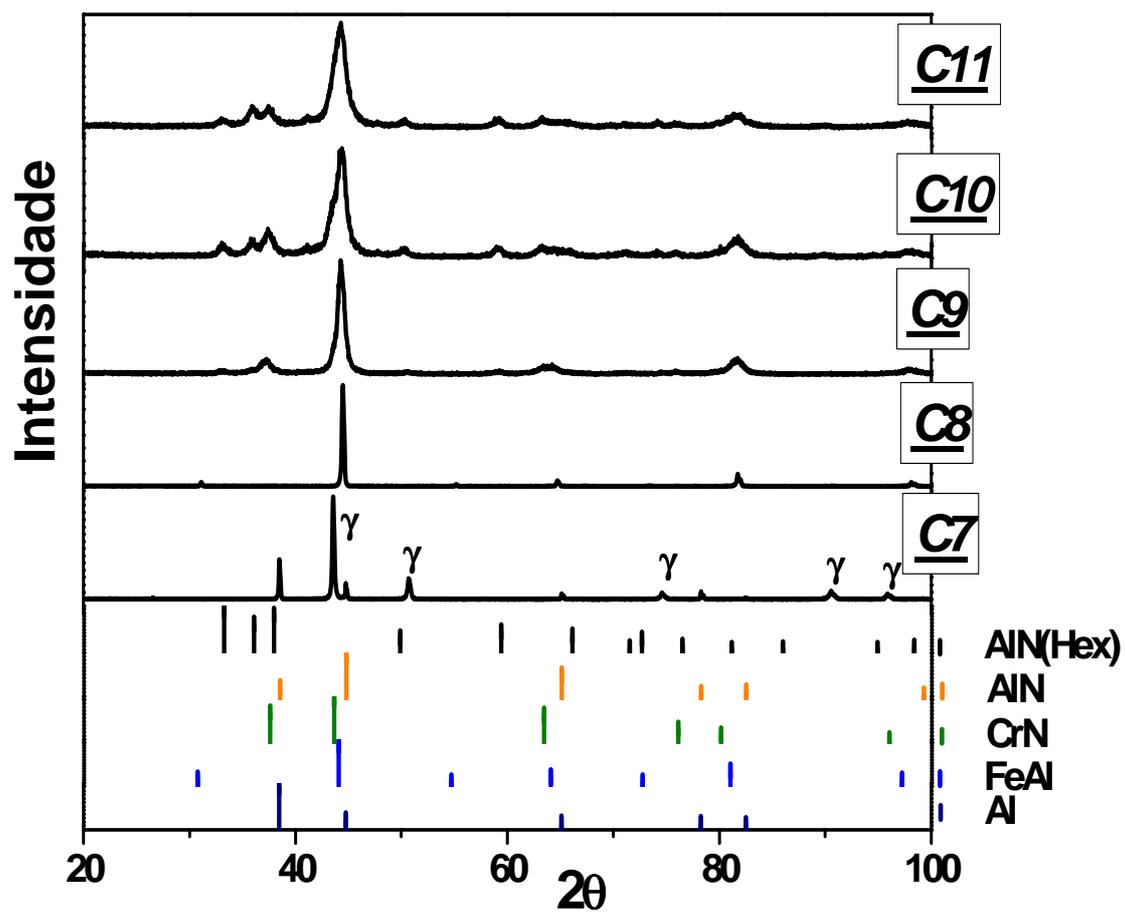
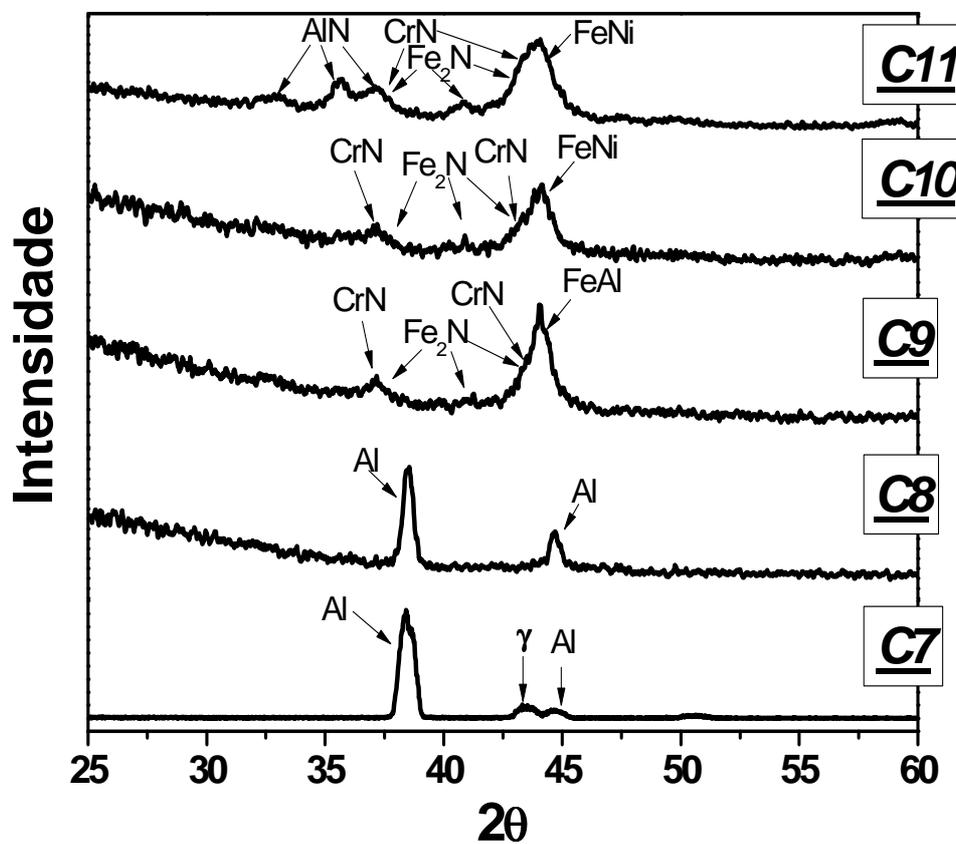


Figura 84 – Difratomogramas obtidos, em ângulo normal, para as amostras com filme de 2,0 $\mu$ m.



*Figura 85 – Difractogramas obtidos, em ângulo rasante, para as amostras com filme de 0,50 $\mu$ m.*

A **Tabela 13** apresenta um quadro resumido das fases observadas pelas análises de DRX (ângulo normal e rasante) para as amostras do conjunto **C**.

Tabela 13 – Amostras de aço inoxidável AISI 304 recobertas com filme de alumínio e prováveis fases além da fase  $\gamma$  - DRX.

Amostra	Inc.	Al <sub>5,6</sub> Fe <sub>2</sub>	Al	FeAl	FeNi	AlN(Hex.)	CrN	Fe <sub>2-4</sub> N	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>C1</b>	Normal		X						
	Rasante	X	X						
<b>C2</b>	Normal			X					
	Rasante			X					
<b>C3</b>	Normal			X	X		X		
	Rasante			X			X	X	X
<b>C4</b>	Normal		X						
	Rasante		X						
<b>C5</b>	Normal			X					
	Rasante			X					
<b>C6</b>	Normal			X	X		X		
	Rasante			X			X	X	
<b>C7</b>	Normal		X						
	Rasante		X						
<b>C8</b>	Normal			X					
	Rasante		X						
<b>C9</b>	Normal						X		
	Rasante				X		X	X	
<b>C10</b>	Normal					X	X		
	Rasante				X		X	X	
<b>C11</b>	Normal					X	X		
	Rasante					X	X	X	

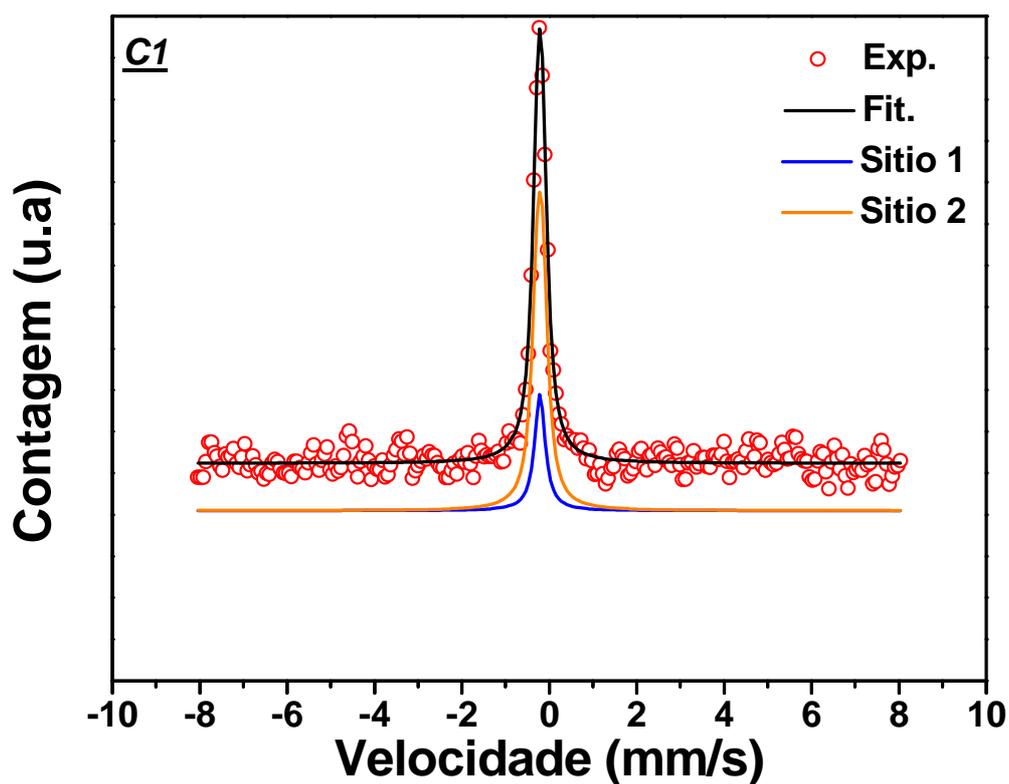
#### 4.3.2 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A análise por CEMS, assim como a por DRX, foi realizada em todas as etapas do tratamento, ou seja, amostras só com filme de Al (**C1**, **C4** e **C7**), amostras com filme após difusão (**C2**, **C5** e **C8**) e por fim as amostras com filme após difusão e nitretação (**C3**, **C6**, **C9**, **C10**, **C11**). Esta metodologia foi escolhida para um melhor entendimento do processo.

As áreas percentuais de cada fase foram obtidas levando-se em conta o melhor ajuste. A análise de CEMS para a superfície da amostra **C**, padrão, revelou a presença de dois sítios, na proporção de 11 % e 89 %, sendo que o sítio 1 se refere à fase austenita cfc ordenada (cfc), representada pelo singlete (IS=-0, 09mm/s) e o sítio 2, à

fase austenita cfc desordenada (cfcd) representada pelo dubleto (EQ = 0,13mm/s e IS = -0,09mm/s) [57].

Nas **Figuras 86, 87 e 88** estão apresentados os espectros Mössbauer para as amostras **C1, C4 e C7**, com filme de alumínio de 0,5; 1,0; e 2,0 $\mu$ m, respectivamente, sem difusão e nitreção. Na **Tabela 14** estão apresentados os parâmetros Mössbauer obtidos nos ajustes. As análises *CEMS* revelaram a presença dos mesmos sítios obtidos no ajuste da amostra padrão **C**, no entanto, observou-se uma diminuição na concentração do sítio 2 (cfcd) que pode ser um indicativo da interação de átomos de alumínio com a matriz.



**Figura 86** - Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 0,50 $\mu$ m sem tratamento **C1**.

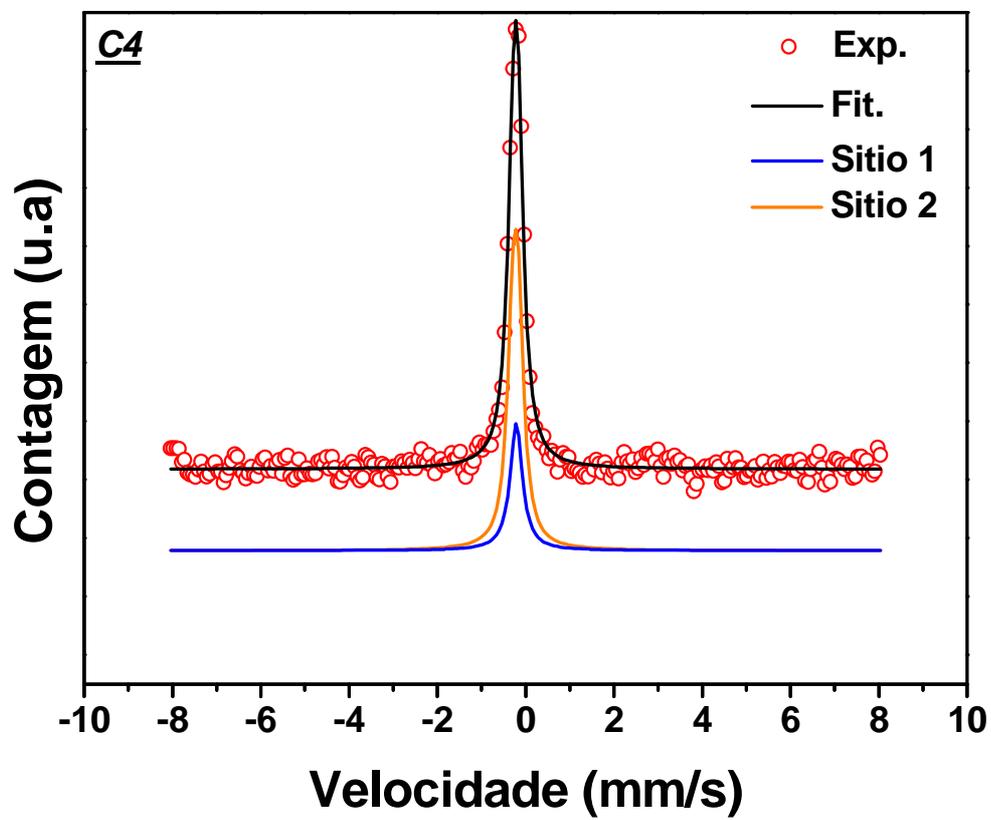


Figura 87 – Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 1,00 $\mu$ m sem tratamento **C4**.

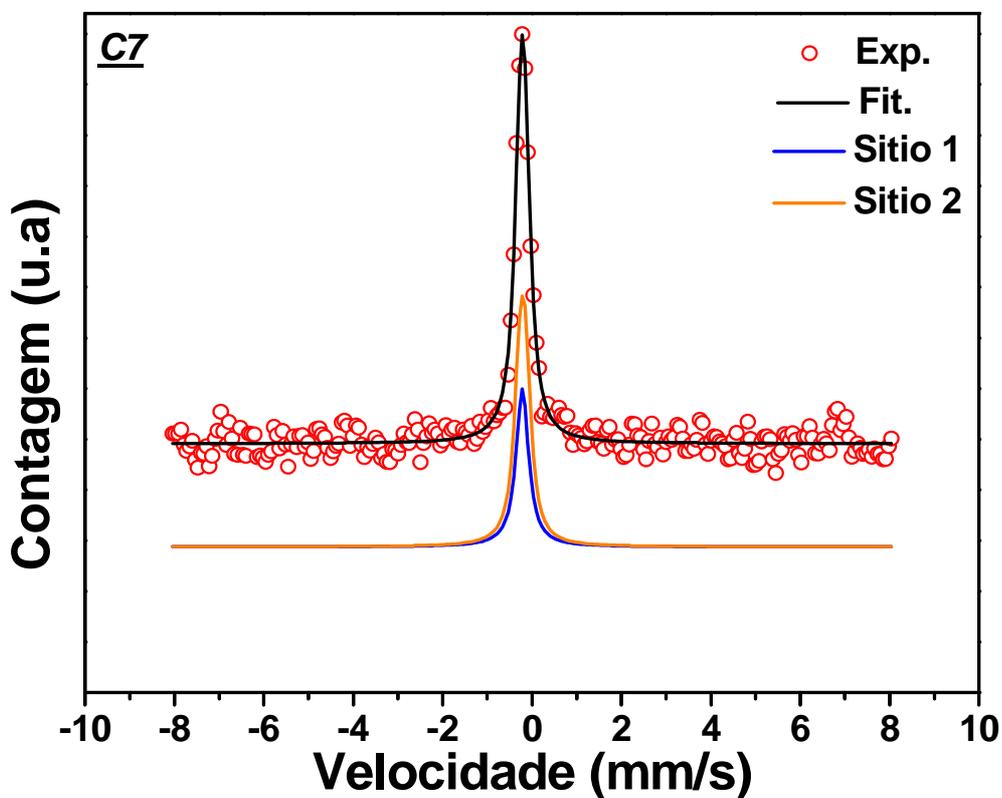


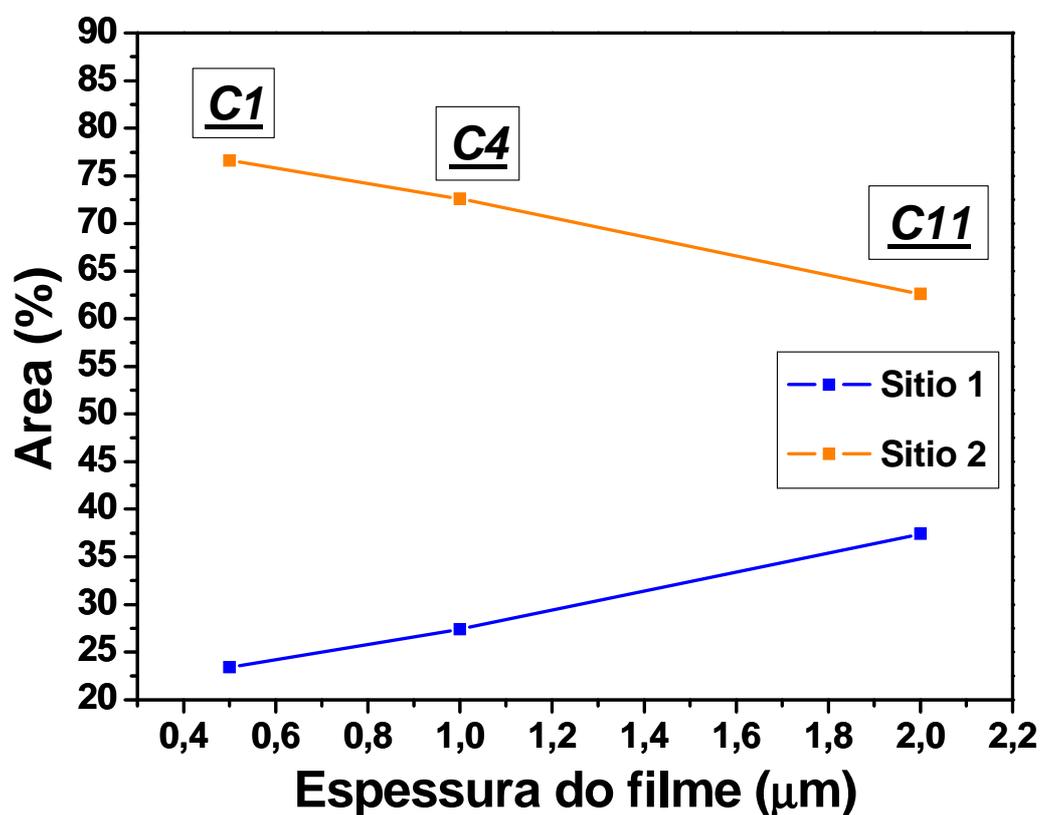
Figura 88 – Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00 $\mu$ m sem tratamento C7.

Tabela 14 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com  $\delta$  em relação ao ferro metálico. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .

Amostra	Fase	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	Ref.
<u>C1</u>	Sítio 1	---	-0,09	0,29	23,4	64
	Sítio 2	0,13	-0,09	0,29	76,6	64
<u>C4</u>	Sítio 1	---	-0,09	0,33	27,4	64
	Sítio 2	0,13	-0,10	0,29	72,6	64
<u>C7</u>	Sítio 1	---	-0,09	0,30	62,6	64
	Sítio 2	0,13	-0,09	0,33	37,4	64

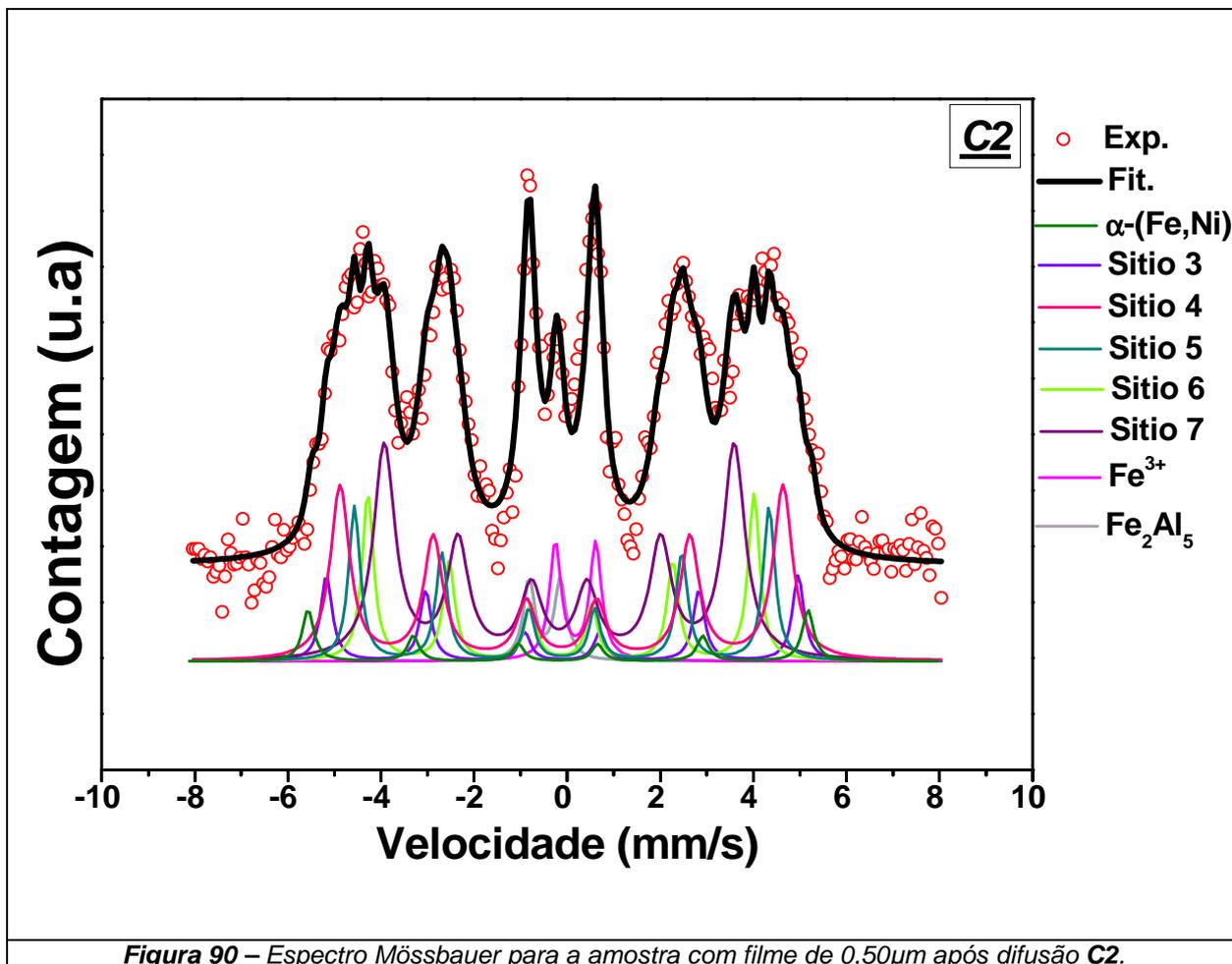
Na Figura 89 está apresentado o comportamento da concentração das fases em função da espessura do filme depositado. Observou-se que a medida que a espessura do filme aumenta a concentração da fase austenita desordenada diminui. Este fato

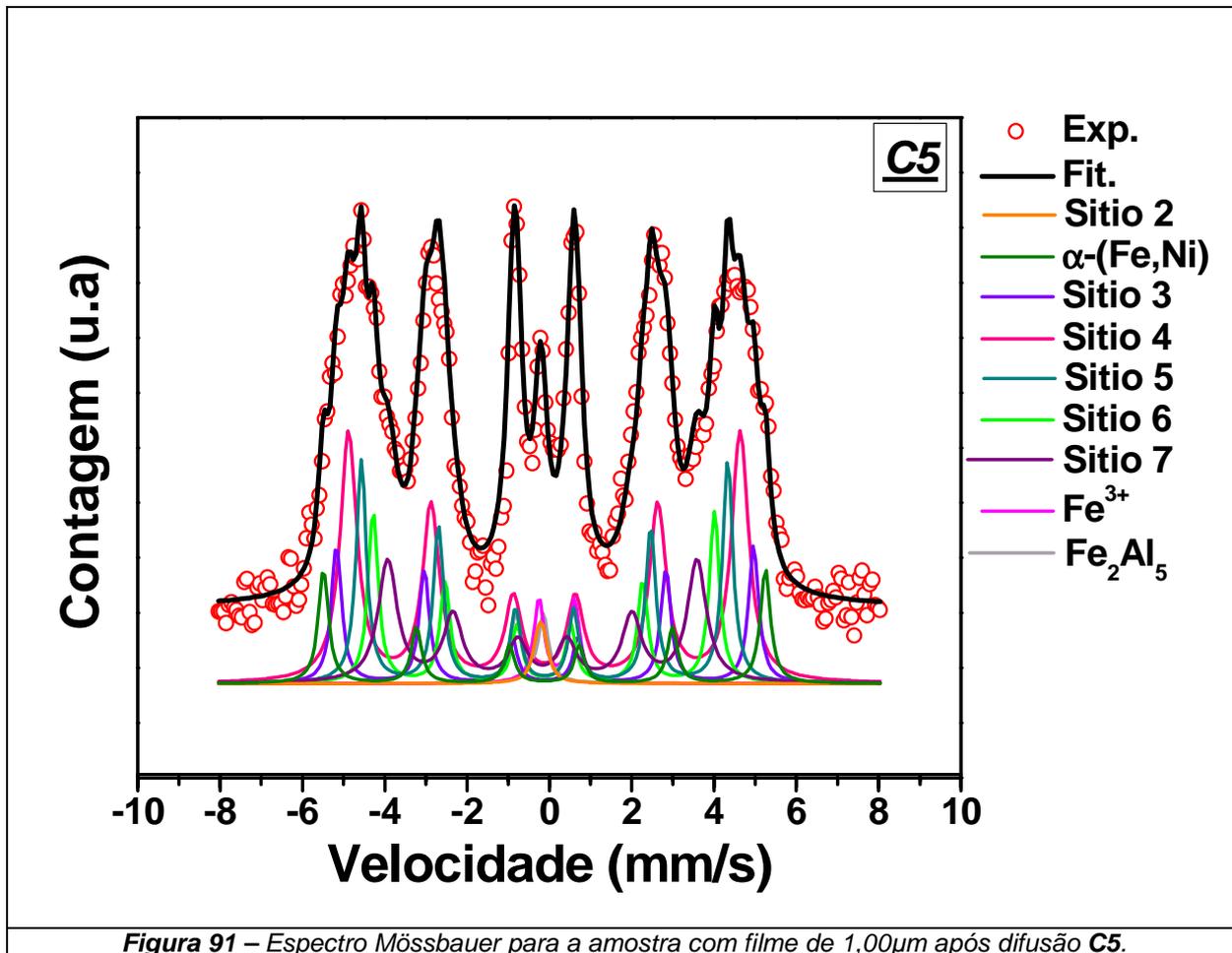
associado a profundidade de interação da radiação  $\gamma$ , que diminui com o aumento da espessura do filme, é um indicativo da ordenação da estrutura na superfície.



*Figura 89 – Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.*

Nas **Figuras 90, 91 e 92** estão apresentados os espectros Mössbauer para as amostras **C2**, **C5** e **C8**, com filme de alumínio de 0,5; 1,0; e 2,0 $\mu\text{m}$ , respectivamente, após difusão em forno. Na **Tabela 15** estão apresentados os parâmetros obtidos em seus ajustes.





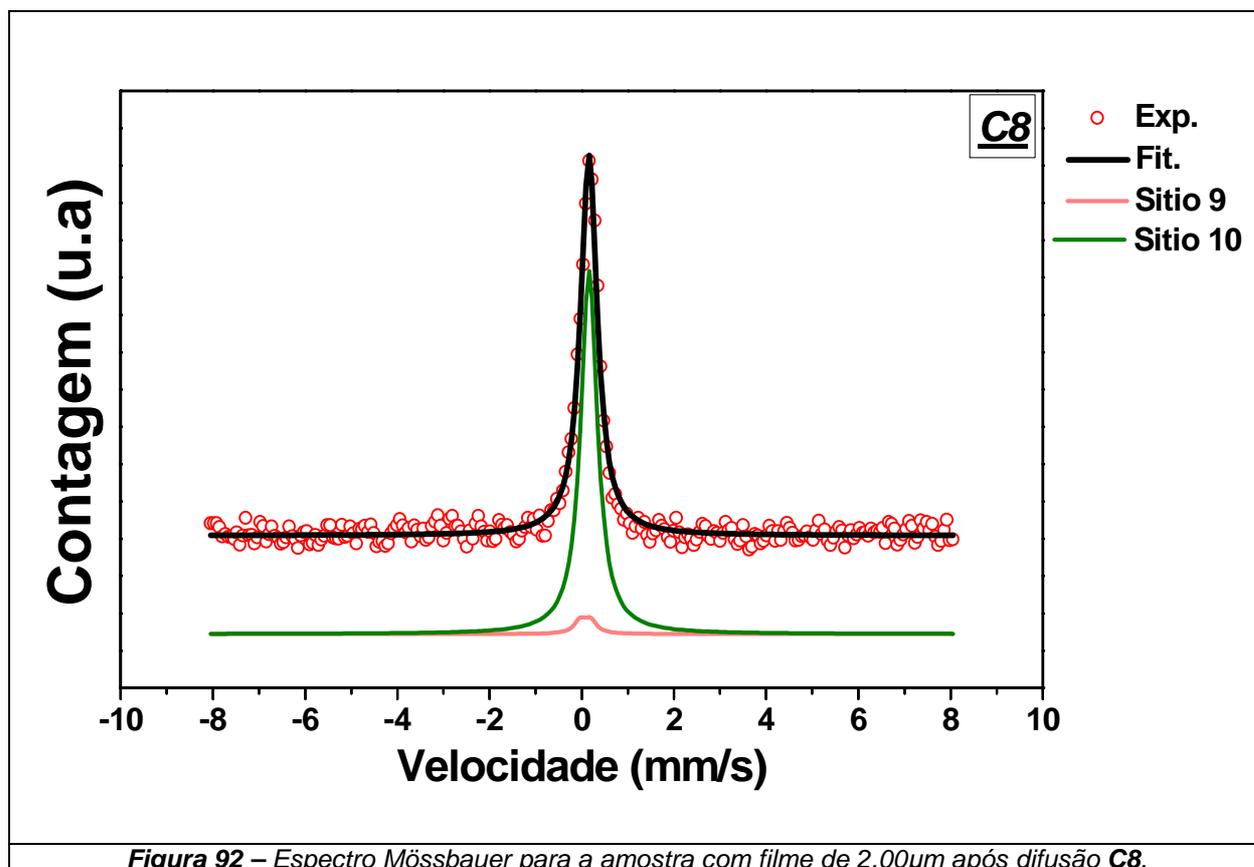


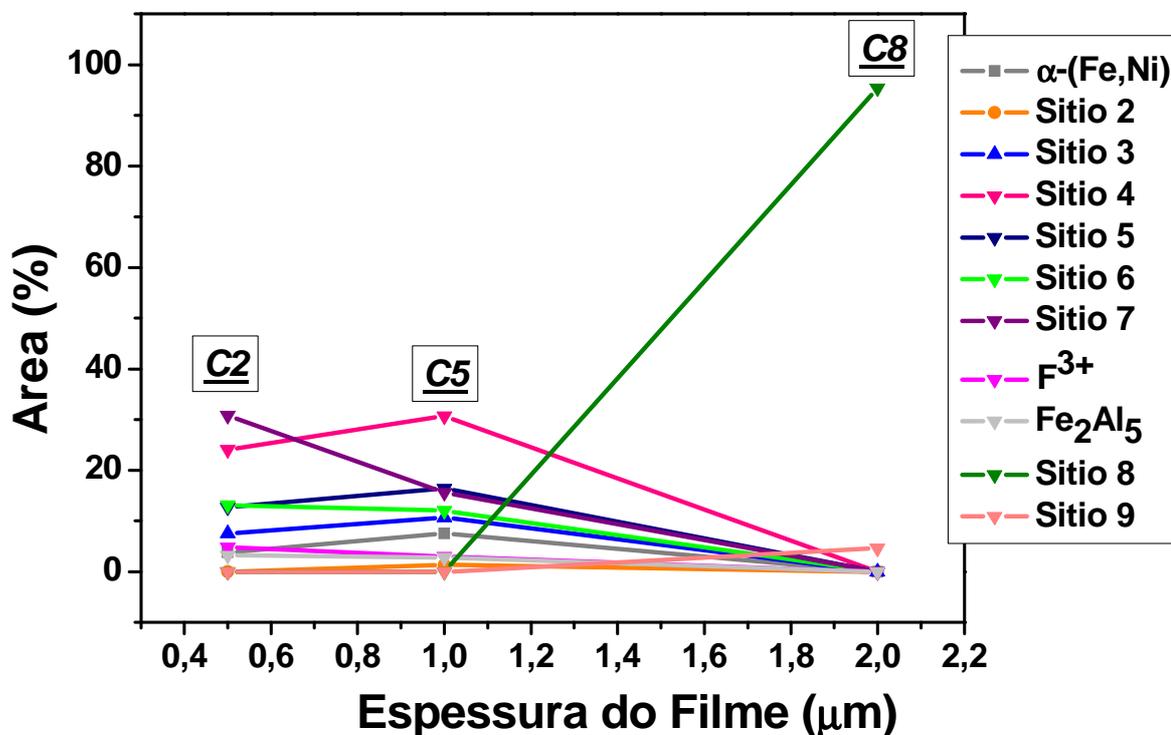
Figura 92 – Espectro Mössbauer para a amostra com filme de 2,00 $\mu$ m após difusão **C8**.

**Tabela 15 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com  $\delta$  em relação ao ferro metálico. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

Amostra	Fase	Heff (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	Ref.
<b><u>C2</u></b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	333,52	---	0,03	0,30	3,8	6
	Sítio 3	314,77	---	0,02	0,30	7,5	71
	Sítio 4	295,49	---	0	0,50	24,1	71
	Sítio 5	276,62	---	0,01	0,30	12,7	71
	Sítio 6	257,61	---	-0,01	0,30	13,1	71
	Sítio 7	233,36	---	-0,05		30,8	71
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,86	0,17	0,50	4,8	72
	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	---	0,67	-0,47	0,30	3,2	73
<b><u>C5</u></b>	Sítio 2	---	0,13	-0,10	0,30	1,3	64
	$\alpha$ -(Fe,Ni)	333,52	---	0,03	0,30	7,5	6
	Sítio 3	314,77	---	0,02	0,30	10,7	71
	Sítio 4	295,49	---	0	0,50	30,7	71
	Sítio 5	276,62	---	0,01	0,30	16,4	71
	Sítio 6	257,61	---	-0,01	0,30	12,0	71
	Sítio 7	233,36	---	-0,05	0,56	15,6	71
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,86	0,17	0,50	3,0	72
	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	---	0,67	-0,47	0,30	2,8	73
<b><u>C8</u></b>	Sítio 8	---	---	0,28	0,43	95,4	74
	Sítio 9	---	0,23	0,20	0,30	4,6	74

A **Figura 93** apresenta o comportamento das composições das fases em relação à espessura do filme.

As análises CEMS das amostras **C2** e **C5** revelaram a presença da fase  $\alpha$ -(Fe-Ni) com estrutura cristalina ccc e dos sítios 3, 4, 5, 6 e 7. A presença dos sextetos (sítios 4, 5, 6 e 7) segundo F Cardellini *et al* (1998) [71] correspondem aos átomos de Fe ocupando diferentes posições de uma estrutura bcc rodeados por (1, 2, 3 e 4, respectivamente) átomos de Al como vizinhos mais próximos. Já o sítio 3 pode corresponder a uma interação com outras impurezas presentes na matriz.



**Figura 93** – Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.

A fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , rica em alumínio, presente somente em aproximadamente 3% da superfície é um indicativo de que a maior parte do filme difundiu na matriz. Além disso, o caráter magnético de cerca de 85% da superfície das amostras indica que a maioria dos átomos presentes, nesta região, é de ferro. Este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que acima de  $450^\circ\text{C}$  espera-se a formação de uma solução sólida rica em ferro na região de interface [70].

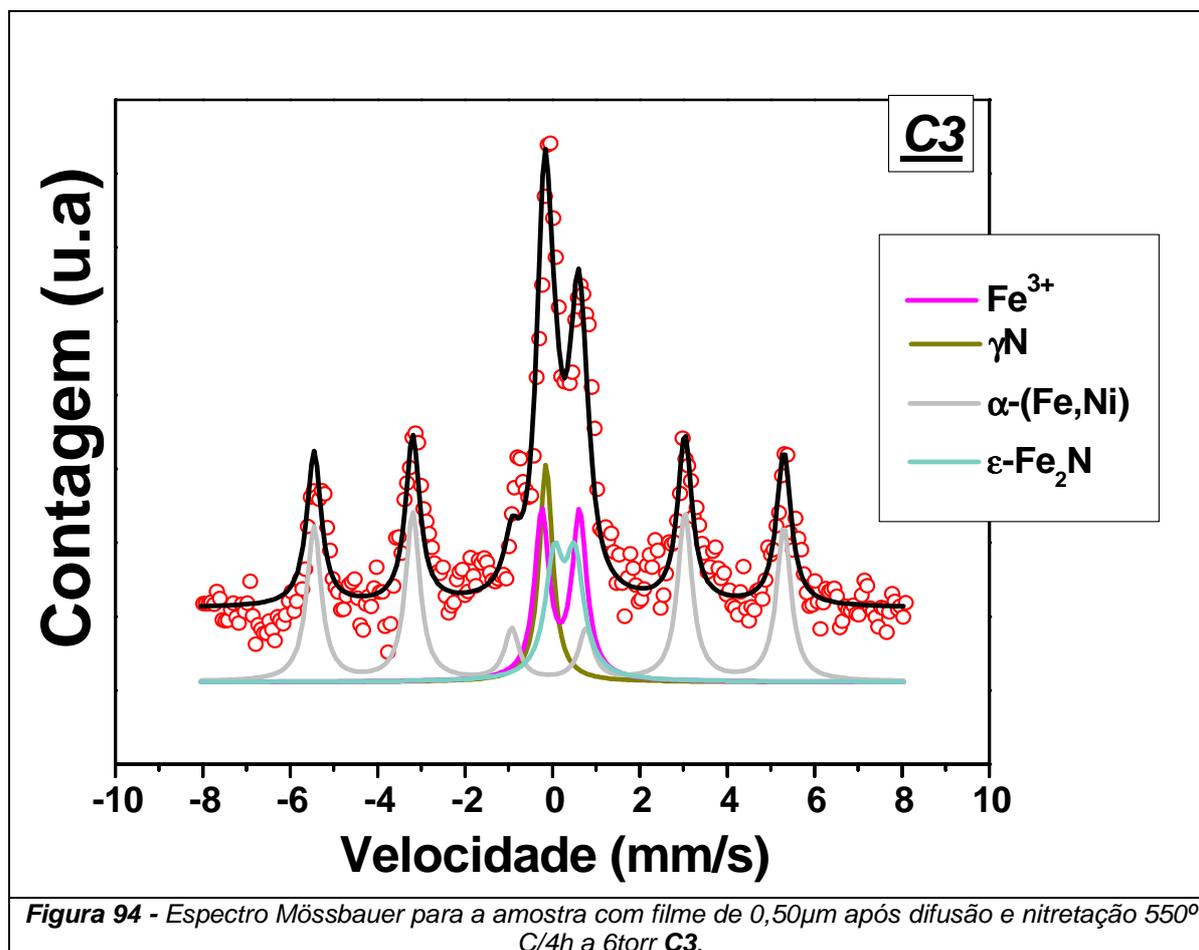
A presença da Fase  $\text{Fe}^{3+}$  indica a formação de óxidos de  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  provenientes da interação dos átomos de ferro com o óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente no filme de alumínio. A presença de 1,3% do sítio 2 na amostra **C5** é um indicativo de que a espessura do filme sobre a superfície da amostra é menor em comparação com a amostra **C2**.

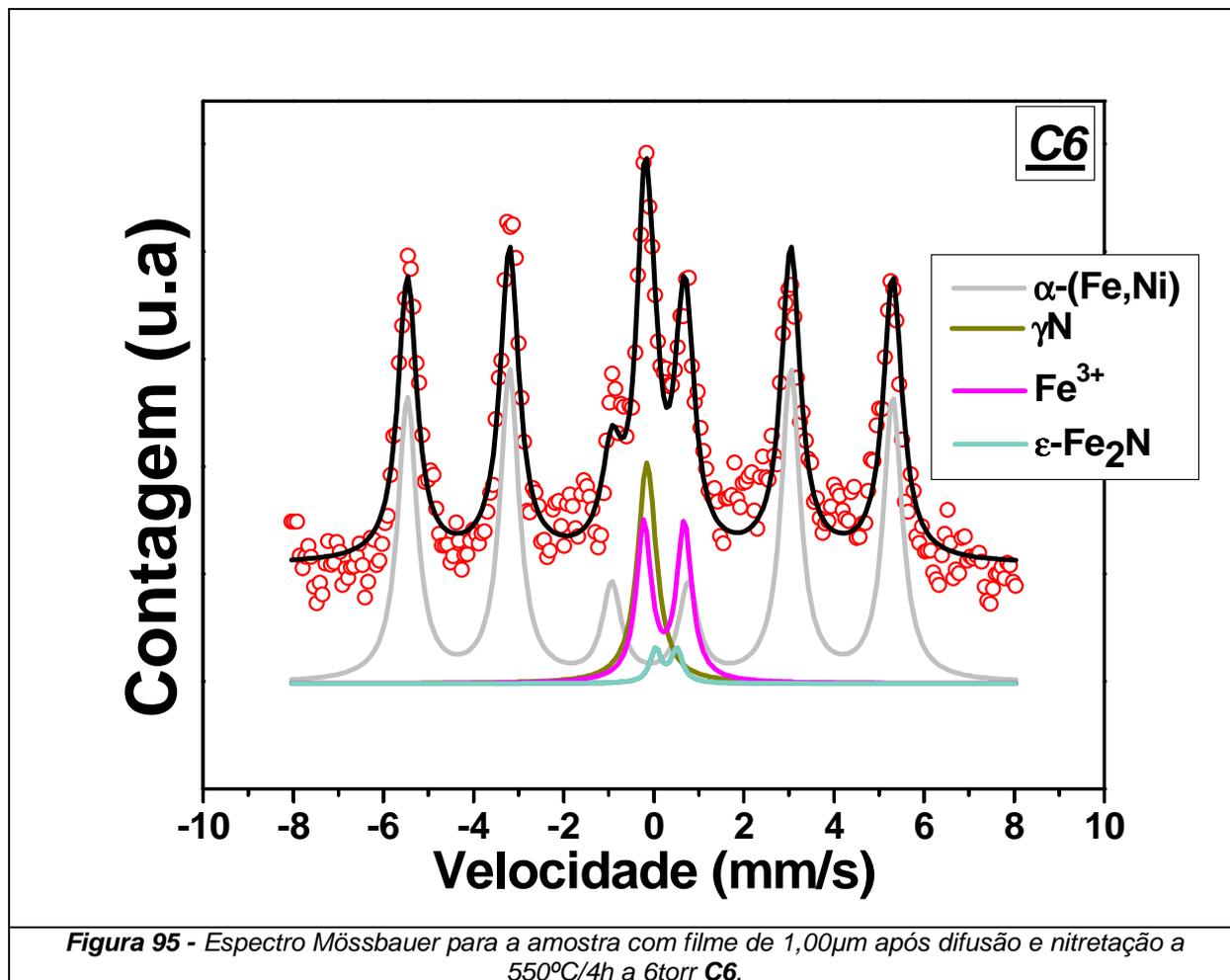
Para a amostra **C8** os ajustes indicaram a presença de dois sítios, o primeiro, sítio 8, corresponde a um singletto com composição de 95,4% e deslocamento isomérico

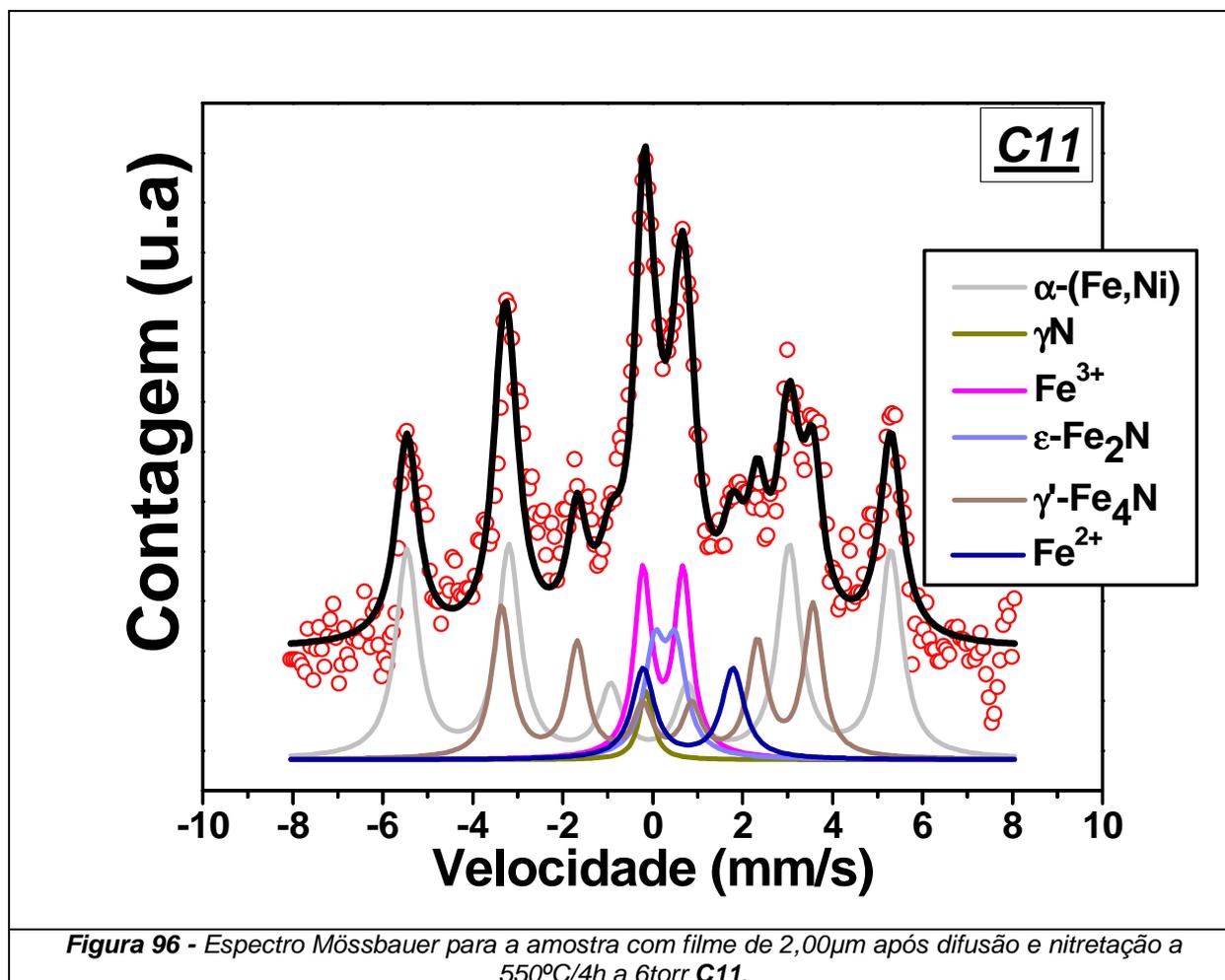
( $\delta$ ) de 0,28mm/s e o segundo, sítio 9, corresponde a um dubleto com composição de 4,6%, deslocamento isomérico ( $\delta$ ) de 0,20mm/s e um momento de quadrupolo (EQ) de 0,28mm/s. Na literatura esses parâmetros correspondem a átomos de ferro na fase  $\beta$ 2FeAl em posições ordenadas e em posições defeituosas, respectivamente [74]. Este resultado indica a formação da fase FeAl em uma estrutura ordenada.

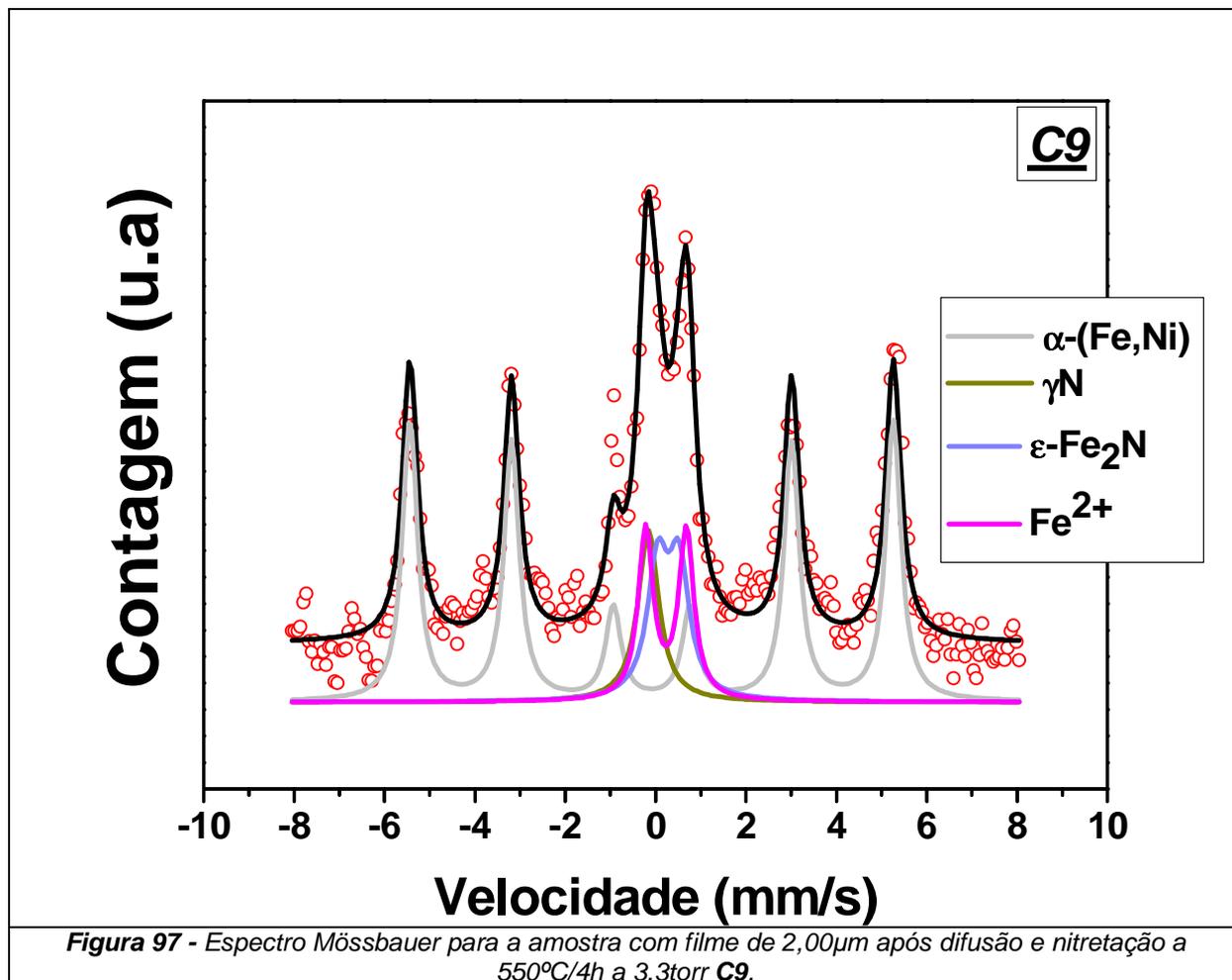
A análise por DRX em ângulo normal revelou a presença da fase FeAl (ccc) para as amostras **C2**, **C5** e **C8**, no entanto, a análise em ângulo rasante indicou a formação da fase FeAl somente para as amostras **C2** e **C5** e a presença de Al na amostra **C8**. Esta discrepância entre os resultados pode ser explicada pelo fato de que a técnica de análise por CEMS não percebe o alumínio sem interação com átomos de ferro, já a técnica de DRX percebe, logo pode se dizer que ambas as fases coexistem na superfície da amostra. Este resultado evidencia que a superfície da amostra **C8** é rica em alumínio.

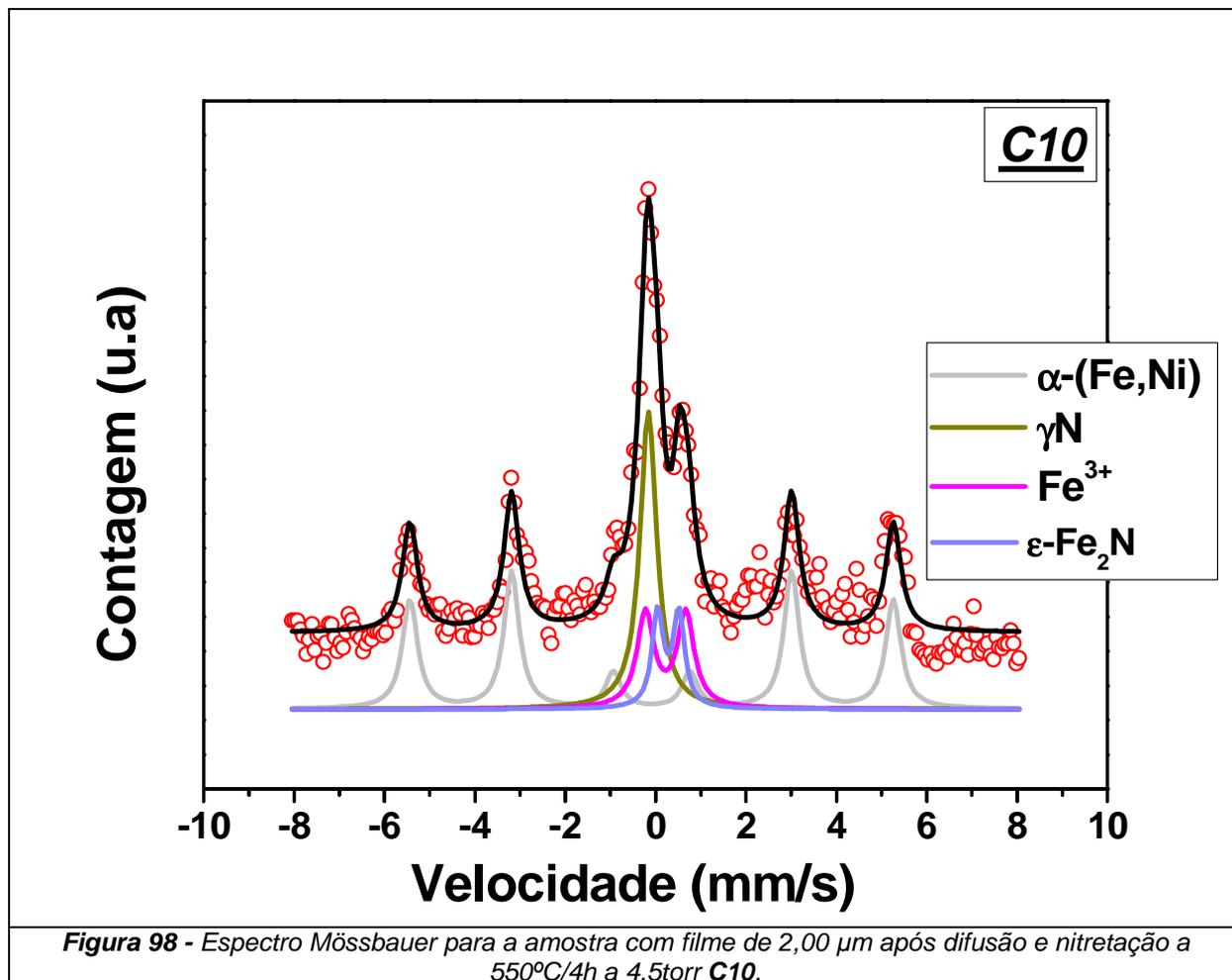
Nas **Figuras 94, 95, 96, 97 e 98** estão apresentados os espectros Mössbauer para as amostras, nitretadas à 550°C/4h à pressão de 6torr, **C3**, **C6** e **C11** e à pressões de 3,3 e 4,5torr **C9** e **C10** respectivamente. Na **Tabela 16** estão apresentados os parâmetros utilizados nos ajustes.











**Tabela 16 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com  $\delta$  em relação ao ferro metálico. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

Amostra	Fase	Heff (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	Ref.
<b>C3</b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	334	---	0,03	0,40	47,8	6
	$\gamma_N$	---	---	-0,02	0,36	12,8	63
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	---	0,47	0,40	0,50	18,2	63
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,86	0,31	0,40	21,2	70
<b>C6</b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	334	---	0,04	0,50	73,1	6
	$\gamma_N$	---	---	-0,03	0,50	11,6	63
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	---	0,47	0,40	0,30	2,1	63
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,90	0,35	0,50	13,2	70
<b>C9</b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	332	---	0,04	0,40	57,9	6
	$\gamma_N$	---	---	-0,04	0,55	10,8	63
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	---	0,47	0,40	0,55	16,0	63
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,90	0,35	0,50	15,3	70
<b>C10</b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	332	---	0,04	0,40	45,4	6
	$\gamma_N$	---	---	-0,03	0,45	26,4	63
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	---	0,47	0,40	0,3	11,3	63
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,89	0,36	0,45	16,9	70
<b>C11</b>	$\alpha$ -(Fe,Ni)	334	---	0,04	0,6	44,3	6
	$\gamma_N$	---	---	-0,03	0,37	2,0	63
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	---	0,47	0,40	0,55	8,6	63
	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	215	-0,22	0,33	0,50	24,0	73
	Fe <sup>3+</sup>	---	0,89	0,34	0,46	12,9	70
	Fe <sup>2+</sup>	---	2,00	0,79	0,6	8,2	70

Na **Figura 99** está apresentado o comportamento das composições das fases obtidas na análise CEMS em função da espessura do filme.

A análise por CEMS de todas as amostras revelou a presença da fase  $\alpha$ -(Fe,Ni) indicando a ausência de Cr e de Al próximo ao ferro. A ausência do Cr é devido à formação do CrN presente na superfície da amostra, confirmada pela análise por DRX (**Tabela 13**), a ausência do Al, provavelmente é ocasionada tanto pela sua difusão para o interior da amostra, uma vez que, em temperaturas acima de 500°C sua difusão é

acelerada, como pela formação de óxidos ( $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ ) representados pelas fases  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, observou-se uma ordenação na estrutura que pode ser um indicativo da segregação do alumínio próximo à superfície. A hipótese da difusão do alumínio é reforçada pela análise de DRX (profundidade  $\approx 5\mu\text{m}$ ) que revelou a presença da fase  $\text{FeAl}$  para todas as amostras. A maior concentração da fase  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  para a amostra **C6** indica uma maior ausência de Al e Cr. Este resultado pode estar relacionado com a possível presença do **sítio 2**, como observado na amostra **C5** (após difusão – pré nitretação). Como o limite de solubilidade da estrutura fcc é alto, mais alumínio pode ser difundido. A fase  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  presente em todas as amostras está coerente com a análise por DRX e com os resultados obtidos para as amostras **B** nitretadas.

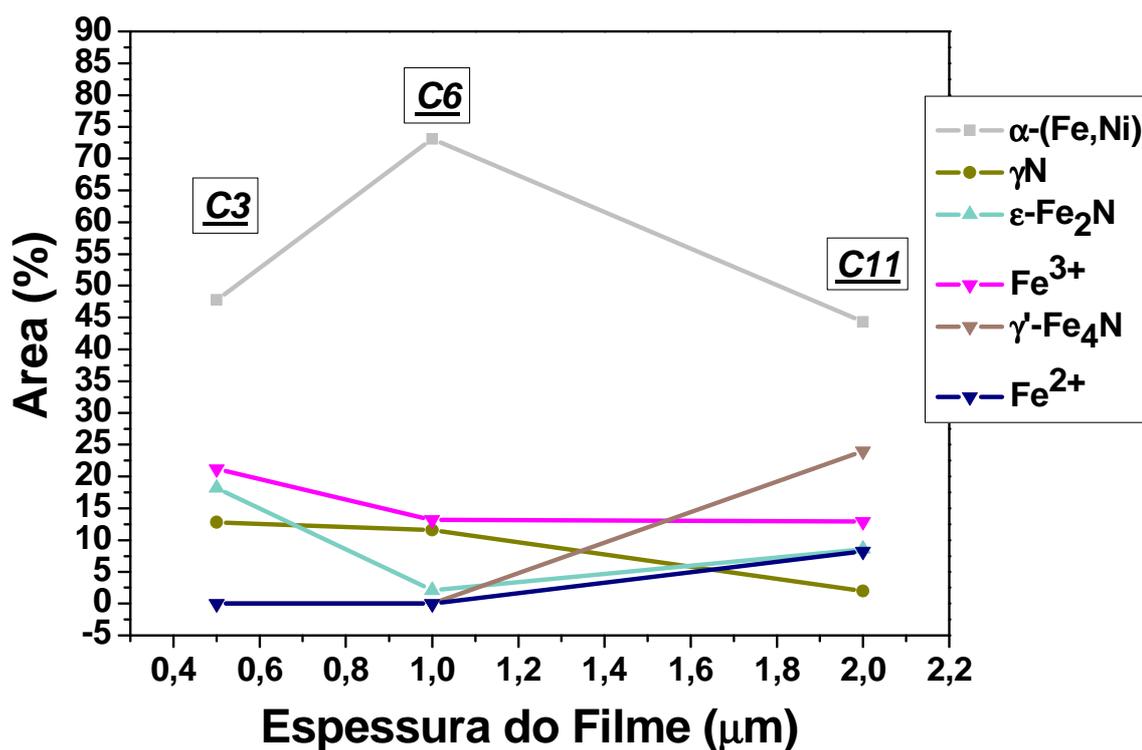
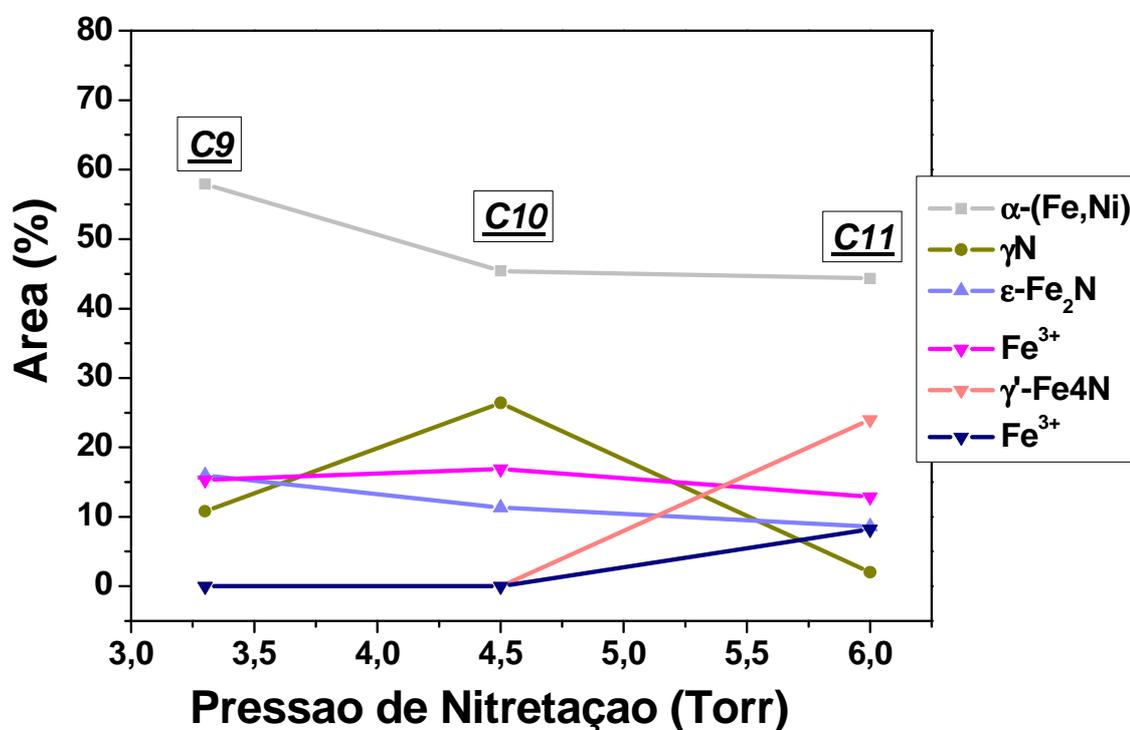


Figura 99 - Comportamento da área percentual de cada fase em função da espessura do filme.

A presença da fase  $\gamma_N$  indica a difusão do nitrogênio na matriz do aço, como podemos observar na **Figura 99**, a difusão do nitrogênio para o interior da amostra **C11** foi prejudicada. A presença da fase  $Fe_4N$  confirma esta hipótese.

Na **Figura 100** está apresentado o comportamento das composições das fases em função da pressão de nitretação para as amostras com filme de  $2,00\mu m$  (**C9**, **C10** e **C11**).



**Figura 100** - Comportamento da área percentual de cada fase em função da pressão de nitretação.

Observa-se que a concentração da fase  $\epsilon-Fe_2N$  diminui com o aumento da pressão. Este resultado é semelhante ao observado para o conjunto de amostras da seção 4.2 exceto pela diminuição da composição da fase  $\gamma_N$  para a amostra nitretada à pressão de 6 torr. Este resultado associado à análise por DRX (ângulo rasante) pode ser um indicativo de que a diminuição da composição da fase  $\gamma_N$  está associada à formação da fase  $AlN$  presente na amostra **C11** e ausente nas demais. Este resultado confirma, o

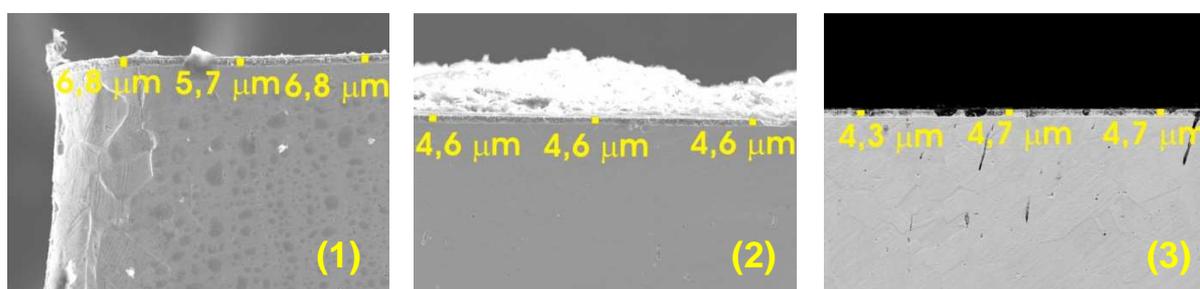
que foi visto na seção 4.1, que a pressão de nitretação tem influência sobre a formação da fase AlN.

### 4.3.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

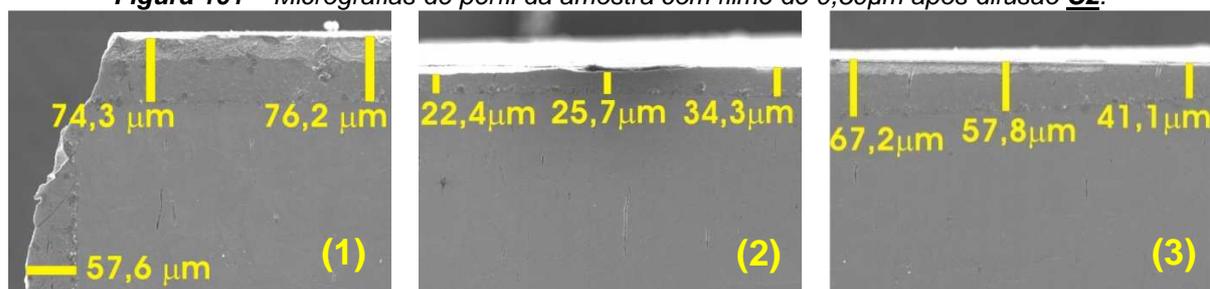
As micrografias foram realizadas nas regiões da borda (1), entre a borda e o centro (2) e no centro (3), das amostras conforme a **Figura 49**.

Na **Figura 101**, amostra **C2**, podemos observar que após o tratamento em forno o alumínio difundiu para o interior da matriz formando uma camada com valor médio de 5.2 $\mu\text{m}$  em toda a superfície da amostra. Segundo as análises de DRX e CEMS esta camada é formada basicamente pela fase FeAl rica em ferro.

Na **Figura 102** nas micrografias da amostra **C3**, observa-se a presença de uma camada superficial irregular com valores que variaram entre 74 e 22 $\mu\text{m}$ .



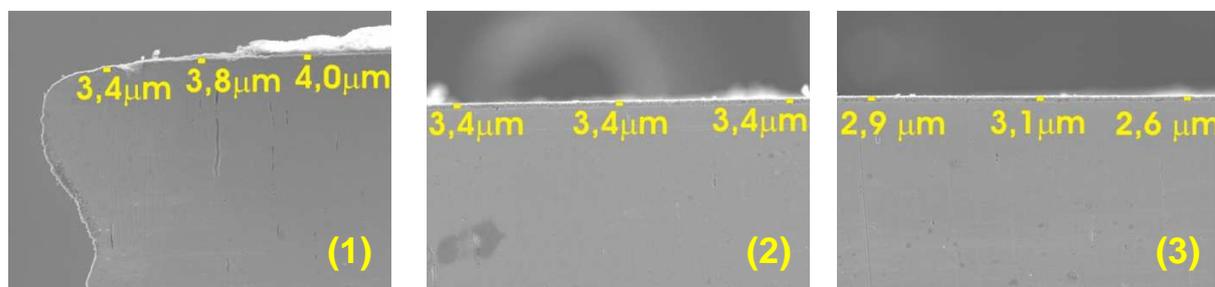
**Figura 101** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 0,50 $\mu\text{m}$  após difusão **C2**.



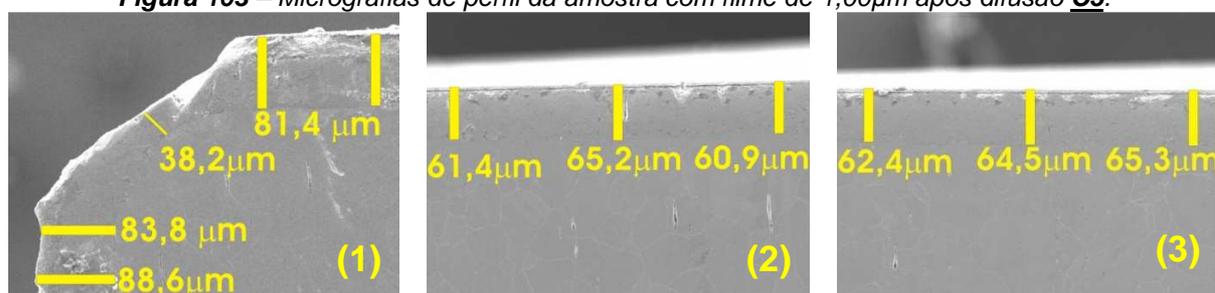
**Figura 102** – Micrografias de perfil da amostra 0,50 $\mu\text{m}$  após difusão e nitretação a 550 $^{\circ}\text{C}/4\text{h}$  a 6torr **C3**.

Na **Figura 103** estão apresentadas as micrografias da amostra **C5**, que indica que após a difusão em forno, o filme de alumínio difundiu para o interior da amostra formando uma camada de aproximadamente 3 $\mu\text{m}$ . Este resultado também está de

acordo com a análise por CEMS, que indicou que a espessura do filme é menor que a espessura depositada.



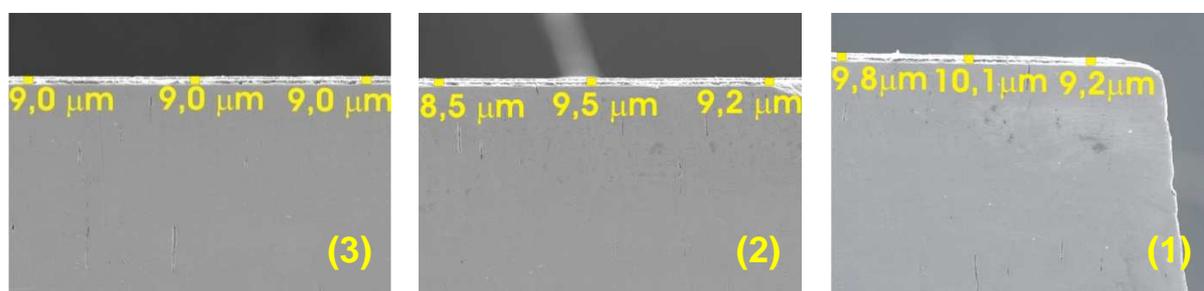
**Figura 103** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 1,00µm após difusão **C5**.



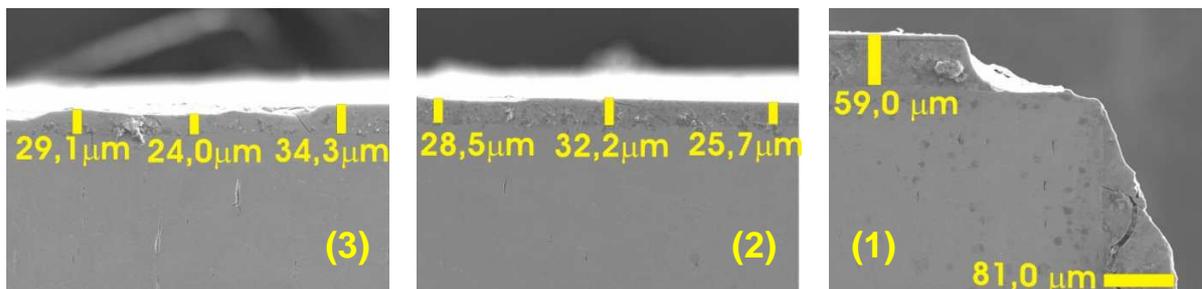
**Figura 104** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 1,00µm após difusão e nitretação a 550°C/4h a 6torr **C6**.

Na **Figura 104**, observamos um aumento significativo na espessura da camada.

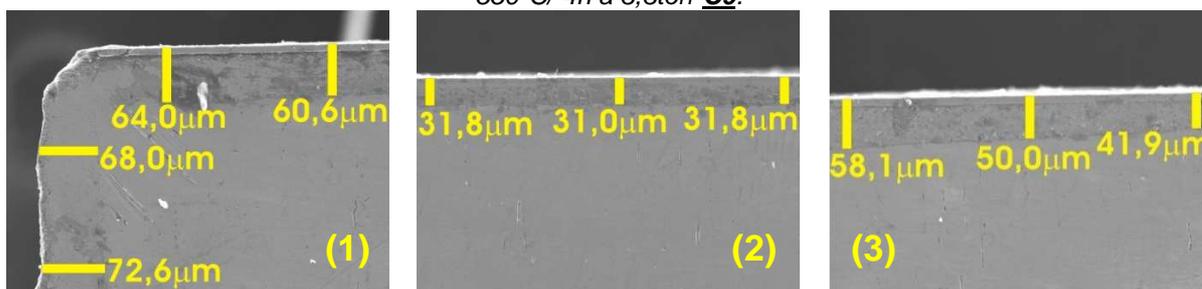
Nas **Figuras 105, 106, 107 e 108**, estão apresentadas as micrografias para as amostras com filme de 2,0µm. Para a amostra **C8**, observa-se uma camada de aproximadamente 9,0 µm correspondente ao alumínio difundido na amostra.



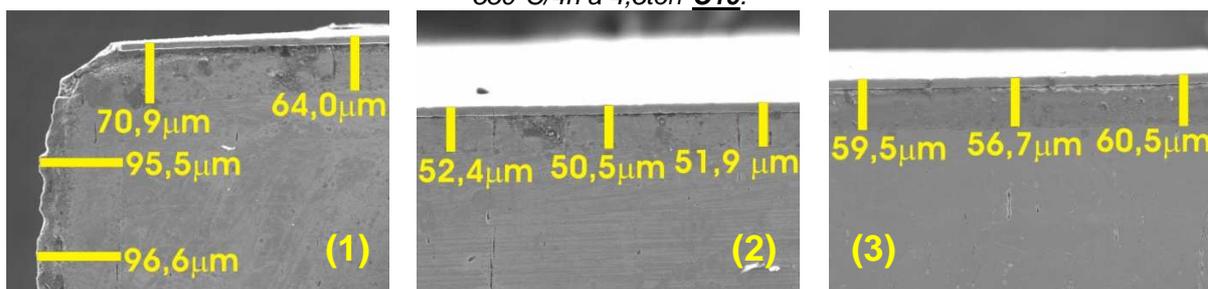
**Figura 105** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00µm após a difusão **C8**.



**Figura 106** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00μm após a difusão e nitretação a 550°C/ 4h a 3,3torr **C9**.



**Figura 107** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00μm após difusão e nitretação a 550°C/4h a 4,5torr **C10**.



**Figura 108** – Micrografias de perfil da amostra com filme de 2,00μm após a difusão e a nitretação a 550°C/4h a 6torr **C11**.

Nas Figuras 106, 106 e 108, observa-se que a espessura da camada aumentou em função da pressão de nitretação. Este resultado é um indicativo de que o aumento da pressão aumenta a difusão do nitrogênio para o interior da amostra [67].

#### 4.3.3 – MICRODUREZA VICKERS

Na Figura 109 à direita estão apresentadas as medidas de microdureza Vickers de todas as amostras e à esquerda as amostras separadas por ordem de valores: superior – alta dureza; inferior - baixa dureza.

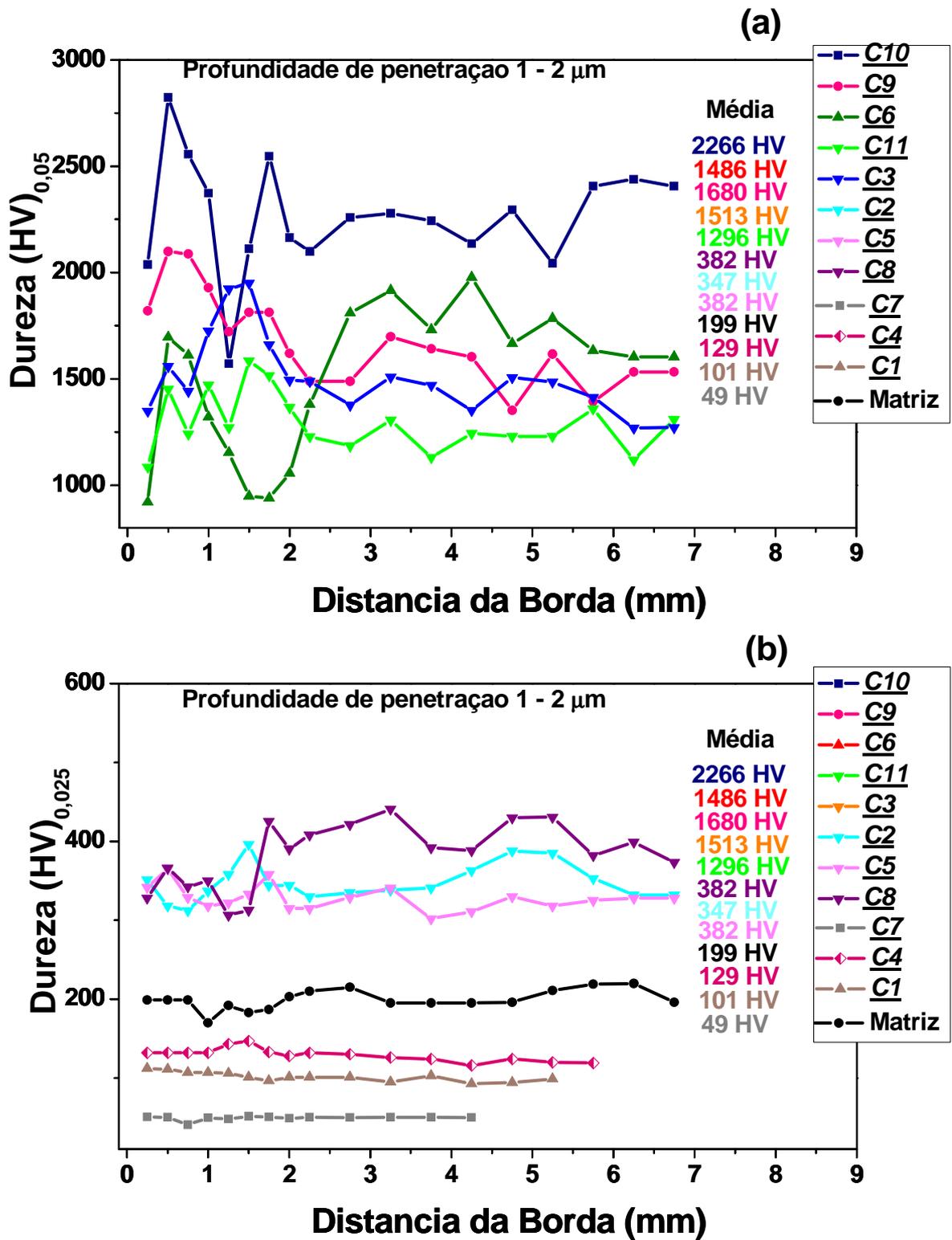


Figura 109 - Medidas de microdureza Vickers de topo. (a) após difusão e nitretação. (b) sem tratamento, matriz e após difusão.

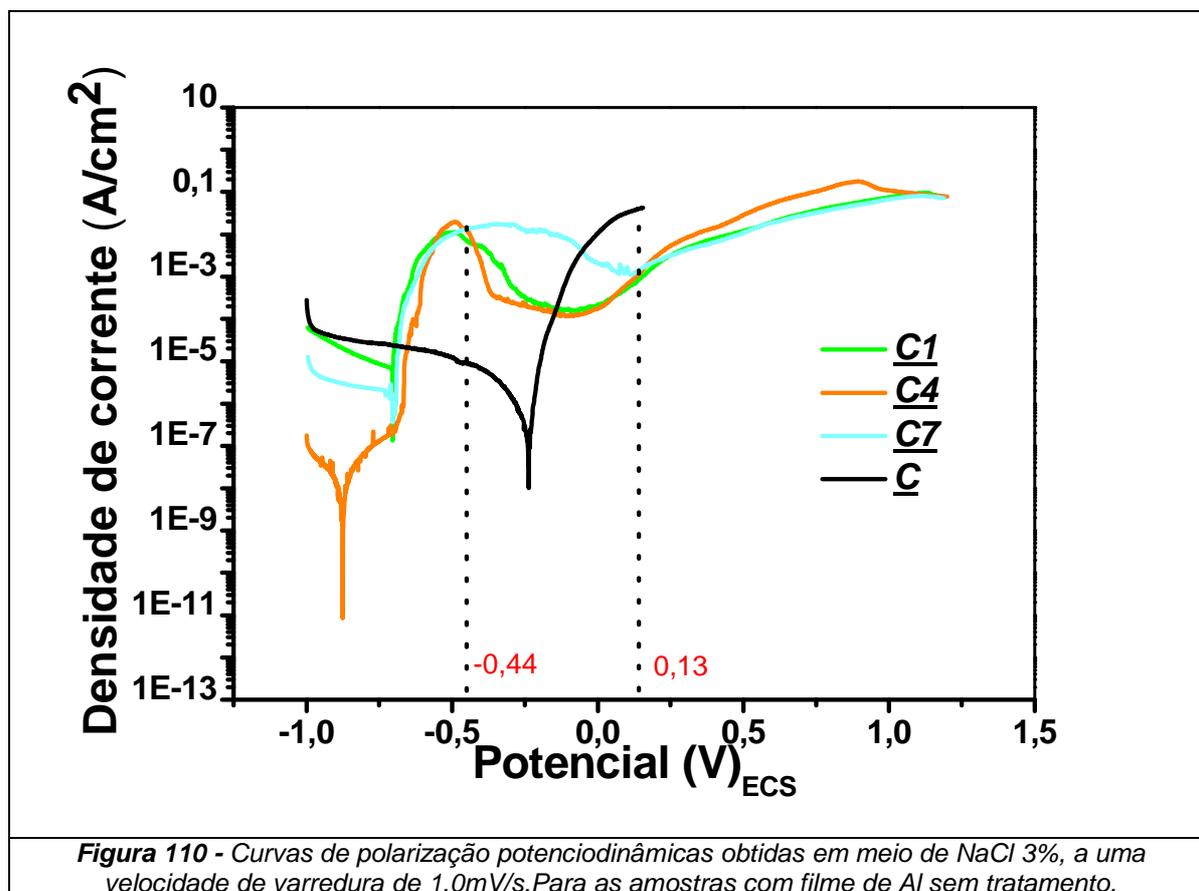
Observa-se que todas as amostras nitretadas obtiveram valores superiores de dureza, em relação às amostras sem nitretação. A pequena oscilação relativa entre os valores nos permitiu calcular a dureza média das amostras. Este aumento na dureza se deve principalmente a formação dos compostos como: AlN, CrN,  $\gamma_N$ , que apresentam valores de dureza acima de 1000HV. Além disso, as medidas de MEV revelaram a formação de camadas de compostos com valores elevados. A amostra que obteve o melhor resultado foi a amostra com filme de alumínio de 2,0 $\mu$ m, após difusão e nitretação a temperatura de 550°C/4h à pressão de 4,5torr, **C10**, cuja camada de compostos atingiu valores entre 50 e 60 $\mu$ m, **Figura 107**. Este resultado indica que não é somente a espessura da camada que influencia na dureza superficial, mas também os compostos formados.

As amostras com filme de alumínio pré difusão, **C1**, **C4** e **C7**, apresentaram os menores valores de dureza. Isto ocorre porque a indentação passa pelo filme de alumínio chegando até a matriz, desta forma, quanto maior a espessura do filme, menor a dureza. No entanto, observou-se que a dureza média da amostra **C4**, com filme de 1,0 $\mu$ m, foi maior que a dureza da amostra com filme de 0,5 $\mu$ m, **C2**. Esta discrepância no resultado pode ser um indicativo de que a espessura do filme obtido é menor do que a quantidade de alumínio medido (medidor de espessura) confirmando o que foi observado pela análise CEMS **C5**. Esta falha na amostra não pode ser observada durante o processo de produção.

Para as amostras com filme de alumínio pós difusão, **C2**, **C5** e **C8**, a dureza média observada confirma a presença da fase FeAl observada pelas análises de DRX e CEMS, uma vez que a dureza desta fase varia entre 374 e 436HV [76].

#### 4.3.4 – ENSAIOS DE CORROSÃO

As curvas de polarização potenciodinâmicas ou potenciocinéticas das amostras **C**, **C1**, **C4** e **C7** estão apresentadas na **Figura 110**, onde se tem variação contínua do potencial da amostra em função da densidade de corrente.



Na **Tabela 17** estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos. Observamos que todas as amostras recobertas com filme de alumínio apresentaram valores de potencial de corrosão, entre -0,87 e -0,70V, inferiores ao da amostra sem filme, **C** (matriz). Isto porque o potencial de corrosão do alumínio puro descrito na literatura, presente na superfície, fica próximo de -1,0V [77]. Observamos também a ausência da região de passivação, seção 2.7.3.1, para a **C**, indicando a rápida formação de pites. As amostras recobertas com alumínio, apesar da alta densidade de corrente, apresentaram uma região de passivação entre os valores de potencial de -0,44V até 0,13V, resistindo por mais tempo à formação dos pites. A amostra **C4** apresentou valores de densidade de corrente muito inferiores ao da amostra **C**. Em termos práticos podemos dizer que o baixo valor de potencial de corrosão indica um início rápido da corrosão, já a baixa densidade de corrente descreve uma corrosão

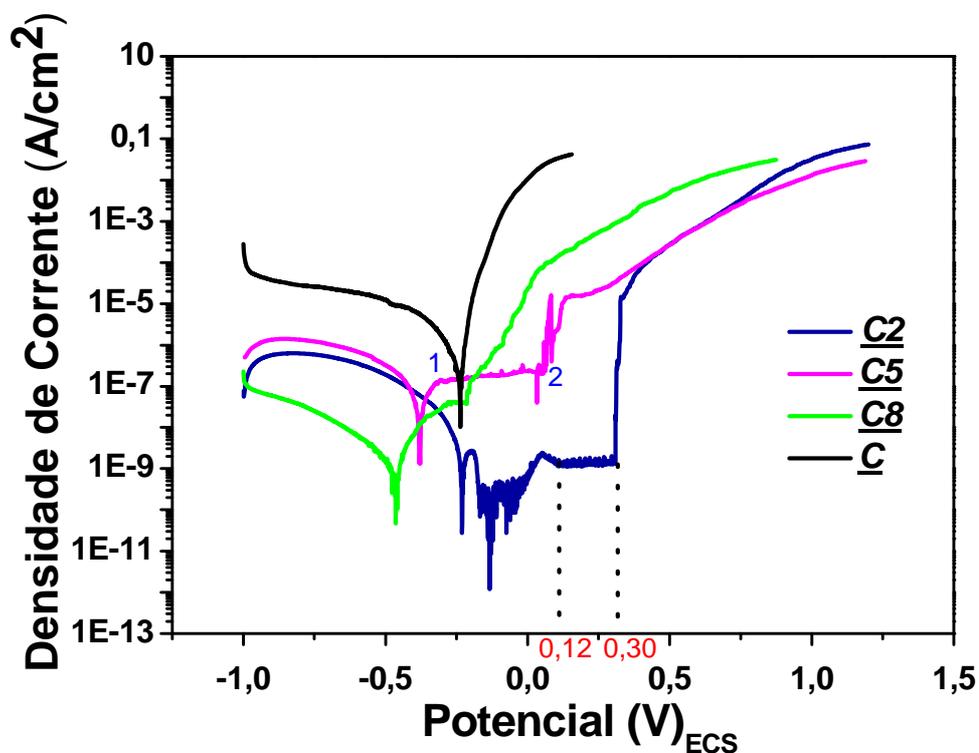
lenta, indicando assim, uma melhor resistência a corrosão, neste caso, para a amostra **C4**.

O fato das outras amostras (**C1** e **C7**), com filme de alumínio, não terem apresentados valores de densidade de corrente semelhantes ao observado para a amostra **C4** pode ser um indicativo da presença de algumas impurezas e ou defeitos na superfície do filme.

**Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras C, C1, C4 e C7. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C(Matriz)</u></b>	E(corr) = -0,24	$1,02 \cdot 10^{-8}$
	E = 0	$3,34 \cdot 10^{-3}$
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C1</u></b>	E(corr) = -0,70	$1,35 \cdot 10^{-7}$
	E = 0	$2,20 \cdot 10^{-4}$
	E = 0,5	$1,19 \cdot 10^{-2}$
	E = 1,0	$7,50 \cdot 10^{-2}$
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C4</u></b>	E(corr) = -0,87	$8,39 \cdot 10^{-12}$
	E = 0	$1,77 \cdot 10^{-4}$
	E = 0,5	$2,86 \cdot 10^{-2}$
	E = 1,0	$1,08 \cdot 10^{-1}$
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C7</u></b>	E(corr) = -0,69	$5,43 \cdot 10^{-7}$
	E = 0	$2,04 \cdot 10^{-3}$
	E = 0,5	$1,08 \cdot 10^{-2}$
	E = 1,0	$6,70 \cdot 10^{-2}$

Na **Figura 111** estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras, **C2**, **C5** e **C8**, com filme pós difusão.



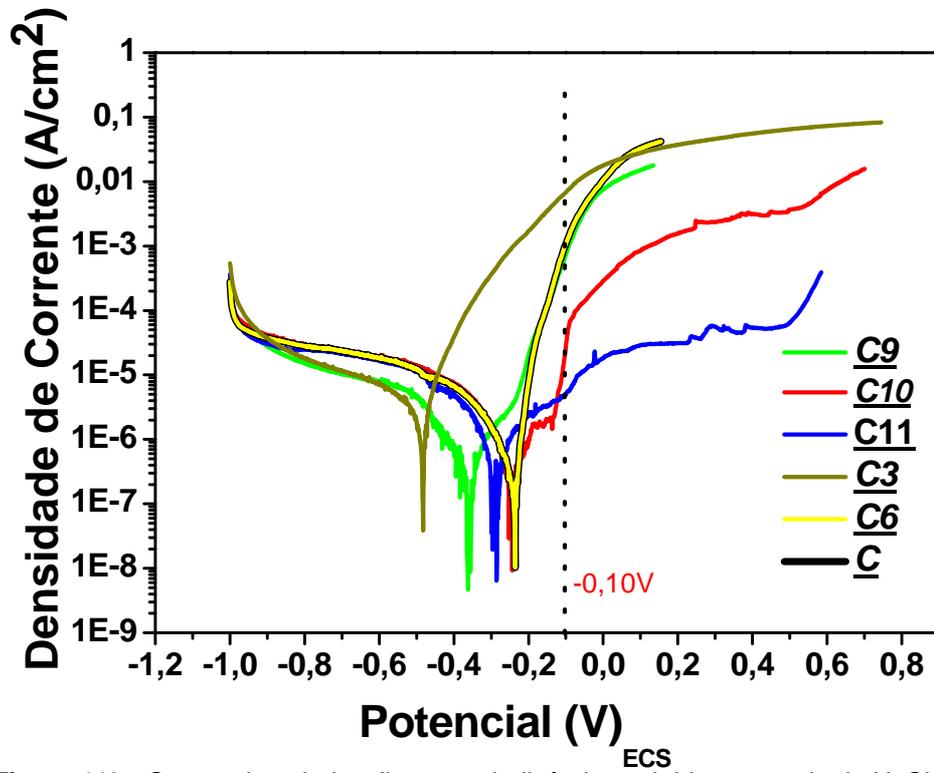
**Figura 111** - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s. Para as amostras com fillme de Al após difusão.

Na **Tabela 18** estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos. Todas as amostras apresentaram melhor desempenho na resistência à corrosão em relação a matriz (**C**). Este resultado deve ser consequência da formação do intermetálico FeAl, observado pelas técnicas de DRX e CEMS. No entanto, o melhor resultado foi obtido para a amostra **C2**, uma vez que esta amostra obteve o maior valor de potencial de corrosão **Tabela 18**. Além disso, observou-se uma baixa densidade de corrente entre os valores de potencial de 0,12 e 0,30V caracterizando uma resistência maior a formação de pites, nesta região, em comparação com as demais amostras. Já a amostra **C8** apresentou o menor valor de potencial de corrosão, **Tabela 18**, devido a presença do Al, observado pela análise por DRX (ângulo rasante). A amostra **C5** apresentou o segundo maior valor de potencial de corrosão devido a presença, em menor quantidade, da fase FeAl observada pela análise por CEMS.

**Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras C2, C5, e C8. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .**

<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C2</u></b>	E(corr) = -0,13	$1,19 \cdot 10^{-12}$
	E = 0	$6,50 \cdot 10^{-10}$
	E = 0,5	$2,72 \cdot 10^{-4}$
	E = 1,0	$3,19 \cdot 10^{-2}$
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C5</u></b>	E(corr) = -0,38	$1,37 \cdot 10^{-9}$
	E = 0	$2,34 \cdot 10^{-7}$
	E = 0,5	$2,69 \cdot 10^{-4}$
	E = 1,0	$1,32 \cdot 10^{-2}$
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C8</u></b>	E(corr) = -0,46	$4,67 \cdot 10^{-11}$
	E = 0	$2,27 \cdot 10^{-5}$
	E = 0,5	$4,89 \cdot 10^{-3}$
	E = 1,0	

Na **Figura 112** estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras, **C3**, **C6**, **C9**, **C10** e **C11** com filme pós difusão e nitretação e na **Tabela 19** estão os parâmetros eletroquímicos obtidos.



**Figura 112** - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0mV/s. Para as amostras com filme de Al após a difusão e nitreção.

**Tabela 19 - Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras C3, C6, C9, C10 e C11. Erros típicos de  $\pm 3$  %.**

<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C3</u></b>	E(corr) = -0,48	$3,88 \cdot 10^{-8}$
	E = 0	$1,78 \cdot 10^{-2}$
	E = 0,5	$6,50 \cdot 10^{-2}$
	E = 1,0	
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C6</u></b>	E(corr) = -0,23	$1,02 \cdot 10^{-8}$
	E = 0	$1,06 \cdot 10^{-2}$
	E = 0,5	
	E = 1,0	
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C9</u></b>	E(corr) = -0,36	$4,72 \cdot 10^{-9}$
	E = 0	$7,60 \cdot 10^{-3}$
	E = 0,5	
	E = 1,0	
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C10</u></b>	E(corr) = -0,46	$9,27 \cdot 10^{-9}$
	E = 0	$2,89 \cdot 10^{-4}$
	E = 0,5	$3,66 \cdot 10^{-3}$
	E = 1,0	
<b>Amostra</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>j (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b><u>C11</u></b>	E(corr) = -0,28	$6,44 \cdot 10^{-9}$
	E = 0	$1,81 \cdot 10^{-5}$
	E = 0,5	$6,58 \cdot 10^{-5}$
	E = 1,0	

Podemos observar que as amostras C6, C9, C10, C11 apresentaram valores de potencial de corrosão e densidade de corrente próximos ao valor obtido para a amostra sem tratamento, **Tabela 19**. A amostra C3 apresentou o valor mais baixo para o potencial de corrosão que associado à alta densidade de corrente, **Tabela 19**, em comparação com as outras amostras, garantiu o pior desempenho em relação a corrosão. Na região de potencial próxima à -0,10V observamos uma diminuição da densidade de corrente para as amostras C9, C10 e C11, indicando uma melhor resistência a corrosão, nesta região de potencial, para a amostra C11.

Comparando este resultado com aqueles que foram observados nas análises por DRX e CEMS, pode-se afirmar que a melhor resistência à corrosão da amostra C11 se

deve, em parte, pela presença da fase AlN (DRX) e em parte pela presença de óxido de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CEMS).

Os resultados obtidos para este conjunto de amostras permitiu afirmar que:

- A formação da fase AlN, através da nitretação a plasma, depende da espessura do filme de Al;
- A formação da fase AlN(Hex), além de depender da temperatura, depende da pressão de nitretação;
- A aderência do filme tem papel fundamental na resistência a corrosão;
- É possível aumentar a dureza do aço inoxidável recoberto com filme de alumínio mantendo sua resistência à corrosão utilizando a nitretação a plasma.

#### **4.4 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS**

Na **Tabela 20** está um resumo dos principais resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 20 - Resumo dos Resultados.

Matriz	Cód.	Filme (µm)	Difusão	Nitretação (80% $H_2$ -20% $N_2$ )	Fases Observadas	Dureza (HV)	Resistência à Corrosão
AISI 316L <b>A</b>	<b>A1</b>	0,1	----	----	$\gamma$ , Al	----	----
	<b>A2</b>	0,1	----	----	$\gamma$ , Al	----	----
	<b>A5</b>	0,1	----	400°C/4h - 5torr	$\gamma$ , $\gamma_N$ , FeAl, AlN, CrN	----	----
	<b>A6</b>	0,4	----	400°C/4h - 5torr	$\gamma$ , Al, $\gamma_N$ , AlN	----	----
	<b>A7</b>	0,1	----	575°C/3h 6,6torr	$\gamma$ , FeAl, CrN $\gamma_N$ , AlN(cfc), AlN(Hex.)	----	----
	<b>A8</b>	0,4	----	575°C/3h 6,6torr	$\gamma$ , FeAl, $\gamma_N$ , AlN(cfc), CrN, $Al_5Fe_2$	----	----
ASTM F138 <b>B</b>	<b>B1</b>	0,1	----	----	$\gamma$ , Al	----	Inferior à matriz
	<b>B2</b>	0,1	----	430°C/4h 3torr	$\gamma$ , Al, $\gamma_N$ , $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$	----	----
	<b>B3</b>	0,1	----	430°C/4h 4torr	$\gamma$ , Al, $\gamma_N$ , $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$	----	Inferior à matriz
	<b>B4</b>	0,1	----	430°C/4h 5torr	$\gamma$ , Al, $\gamma_N$ , $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$	----	----
	<b>B5</b>	0,1	----	430°C/4h 6torr	$\gamma$ , Al, $\gamma_N$ , $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$	----	Inferior à matriz
AISI 304 <b>C</b>	<b>C1</b>	0,5	----	----	$\gamma$ , Al	101	Inferior à matriz
	<b>C2</b>	0,5	750°C/5h Argônio	----	FeAl, $Fe_2Al_5$	347	Superior à matriz
	<b>C3</b>	0,5	750°C/5h Argônio	550°C/4h 6torr	FeAl, CrN, $\epsilon$ - $Fe_{2-4}N$ , $Fe_2O_3$ , $\gamma_N$ , $\alpha$ -(Fe,Ni)	1513	Inferior à matriz
	<b>C4</b>	1,0	----	----	$\gamma$ , Al	129	Superior à matriz
	<b>C5</b>	1,0	750°C/5h Argônio	----	FeAl, $Fe_2Al_5$	382	Superior à matriz
	<b>C6</b>	1,0	750°C/5h Argônio	550°C/4h 6torr	FeAl, CrN, $\epsilon$ - $Fe_{2-4}N$ , $\gamma_N$ , $\alpha$ -(Fe,Ni), $Fe^{2+}$	1486	Próximo à matriz
	<b>C7</b>	2,0	----	----	$\gamma$ , Al	49	Inferior à matriz
	<b>C8</b>	2,0	750°C/5h Argônio	----	FeAl, Al	382	Superior à matriz
	<b>C9</b>	2,0	750°C/5h Argônio	550°C/4h 3,3torr	FeNi, CrN, $\epsilon$ - $Fe_{2-4}N$ , $\gamma_N$ , $Fe^{2+}$	1680	Superior à matriz e em potencial acima de 0,0V
	<b>C10</b>	2,0	750°C/5h Argônio	550°C/4h 4,5torr	FeNi, CrN, $\epsilon$ - $Fe_{2-4}N$ , $Fe^{2+}$ , AlN, $\gamma_N$ ,	2266	Superior à matriz em potencial acima de 0,0V
	<b>C11</b>	2,0	750°C/5h Argônio	550°C/4h 6torr	FeNi, CrN, $Fe^{2+}$ , $\epsilon$ - $Fe_{2-4}N$ , $\gamma_N$ , AlN, $F^{3+}$ , $\gamma$ - $Fe_4N$	1296	Superior à matriz em potencial acima de 0,0V

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO

O Aço inoxidável tem um importante papel tecnológico e seu estudo tem envolvido relevante parte dos pesquisadores em geral. Os elementos de liga como Cr e Ni, entre outros, tem a finalidade de conferir ao aço propriedades específicas, dependendo da utilização a que se destinam. A empregabilidade do aço vai desde a construção de utensílios do dia a dia até a construção de equipamentos sofisticados.

Apesar da grande aplicabilidade, os aços inoxidáveis apresentam valores de dureza limitados, 217HV (316L) e 129HV (304) [78]. Além disso, sua resistência à corrosão, sob condições extremas de temperatura e desgaste, é baixa. Com o intuito de melhorar estas propriedades, várias técnicas são empregadas. O recobrimento com filme fino é uma delas. Entre os tipos de filmes destacamos o filme de Al que apresenta boa resistência a corrosão e o filme de AlN que apresenta dureza de 1400HV e também boa resistência a corrosão.

Os procedimentos adotados neste trabalho tiveram o objetivo de melhorar a dureza ou a resistência à corrosão, ou ambas as propriedades simultaneamente, e nos permitiram obter os resultados comparativos apresentados na **Tabela 20**.

Os resultados obtidos a partir das amostras de **aço inoxidável AISI 316L (A)** recobertas com filme de alumínio, seguidas de nitretação a plasma, indicaram uma melhora pontual e oscilante na dureza superficial das amostras nitretadas a 575°C/3h. Isto porque, como mostram as análises por DRX, ocorreu a formação de fases como CrN e AlN, porém muito irregular como mostram as medidas de MEV. Além disso, confirmaram a possibilidade da formação da fase AlN em filme finos de Al através da nitretação a plasma e a falta de aderência do filme obtido a temperatura de 400°C/4h. Observamos também que a formação da fase AlN(Hex), além de depender da

temperatura, pode depender da pressão de nitretação e que a espessura do filme tem papel fundamental na formação das fases  $\text{AlN}(\text{Hex.})$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{FeAl}$ .

Para as amostras produzidas à partir do  **aço inoxidável ASTM F138 (B)**, observou-se que, o efeito de borda durante o processo de nitretação promoveu o aumento da dureza na região muito próxima da borda. A composição da matriz parece ter influência sobre a formação do  $\text{CrN}$ . Observou-se também que a formação da fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$  ocorreu mesmo na superfície coberta por alumínio. As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para estas amostras revelaram uma diminuição na resistência à corrosão em relação à amostra sem tratamento. Isto porque a aderência do filme ao substrato não foi satisfatória.

No caso das amostras de  **aço inoxidável AISI 304**, com dureza média de 199 HV para a matriz, após o recobrimento com filme de alumínio e difusão, conseguiu-se valores próximos a 382HV, característico da fase  $\text{FeAl}$  confirmado pelas análises por DRX e CEMS. As amostras recobertas com filme, após difusão e nitretação, apresentaram valores de dureza de até 2266HV (**C10**). Isto devido a presença de fases como  $\text{AlN}$  e  $\text{CrN}$ , confirmadas pelas análises de DRX e CEMS e pelos elevados valores de espessura das camadas de compostos observadas pelas medidas de MEV. Além disso, os resultados permitiram observar que a formação do  $\text{AlN}(\text{Hex.})$  tem relação direta com a espessura do filme depositado.

As curvas de polarização potenciodinâmicas revelaram que as amostras recobertas com filme de alumínio apresentaram um baixo valor de potencial de corrosão, característico do  $\text{Al}$  presente na superfície. No entanto, este potencial associado à baixa densidade de corrente garantiu melhor resistência à corrosão para a amostra **C4** em comparação com a matriz. Já para as amostras recobertas com filme após difusão observou-se uma melhor resistência à corrosão, em comparação com a matriz, para todas as amostras. Isto devido a presença da fase  $\text{FeAl}$  observada em todas as amostras pelas análises de DRX e CEMS. Para o conjunto de amostras recobertas com filme após difusão e nitretação as curvas de polarização potenciodinâmicas revelaram um comportamento muito próximo ao da matriz para a

região de potencial abaixo de 0,0V. Para valores acima de 0,0V observamos uma diminuição na densidade de corrente das amostras **C9**, **C10** e **C11**. Isto devido a presença da fase AlN confirmada pelas análises de DRX e CEMS. Em comparação com as amostras com filme sem difusão e com difusão, observou-se uma perda na resistência à corrosão para as amostras nitretadas. No entanto, se observados os valores de dureza obtidos, percebe-se que as amostras nitretadas apresentaram o melhor conjunto de propriedades.

Assim, com a realização deste trabalho de pesquisa, contribuiu-se com o desenvolvimento de uma sistemática que se mostrou eficiente na formação do AlN na superfície do aço inoxidável, proporcionando aumento da dureza superficial, sem que este perdesse suas características de resistência à corrosão. Uma interessante sugestão para futuros trabalhos é explorar mais a fundo a deposição de filme à quente, variando diferentes parâmetros como temperatura na deposição e espessura do filme, procurando a otimização simultânea das das várias propriedades das amostras preparadas.

# REFERÊNCIAS

- [1] Lula R. A., **Stainless Steel**, American Society For Metals, 1986.
- [2] Tebecherani P. T. C., **Aços inoxidáveis**. 27 p. Disponível em: [http://www.pipesystem.com.br/Artigos\\_Tecnicos/Aco\\_Inox/aco\\_inox.html](http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/aco_inox.html), Acesso Nov. 2009.
- [3] Mingolo N. et. al. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, V. 201, p. 4215, 2006.
- [4] de Sousa S. D. et. al. Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures. **Surface and Coatings Technology**, V. 184, p.176, 2004.
- [5] Lepiński C. M. et. al. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, V. 489, p. 201, 2008.
- [6] Gontijo L. C. et. al. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering, A** V. 431, p. 315, 2006.
- [7] Czerwiec T. et. al. Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results. **Surface and Coatings Technology**, V. 108/109, p. 182, 1998.
- [8] Kamachi U. M. et. al. Corrosion behavior of intermetallic aluminide coatings on nitrogen-containing austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, V. 46, p. 2867, 2004.
- [9] Ensinger W. et. al. Are coatings produced by ion-beam-assisted deposition superior? A comparison of chemical and mechanical properties of steel coated using different deposition techniques. **Surface and Coatings Technology**, V.51, p. 217, 1992.
- [10] Hume-Rothery W. **Estrutura das Ligas de Ferro – Introdução Elementar**. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1968.
- [11] Scherr L. **O que é aço?**. ed. da Universidade de São Paulo, 1977.
- [12] Borba, Elenice Cavichioli. E. **Estudo experimental da nitretação em ligas Fe-C e nitrocementação no ferro puro por plasma**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia

Mecânica) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

[13] Silva A. L. C.; Mei P. R. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Sumaré, 1988 (Eletrometal S. A. Metais Especiais).

[14] Silva A. L. C.; Mei P. R. **Tecnologia dos aços**. Universidade Estadual de Campinas, 1981.

[15] Dillom, C.P. Corrosion Resistance of Stainless Steels. 1. ed. New York: CRC Press, 1995. 384 p. (Série: Corrosion Technology, 9).

[16] Quast M.; Mayr P.; Stock H. R. **Plasma Monitoring of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys**. Surface and Coatngs Technology – vol 120-121, pp 244-249, 1999.

[17] Shim K.Y. et. al. The properties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques. **Surface and Coatings Technology**, V. 131, p 345, 2000.

[18] ASM Handbook, Vol. 2, "Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals", Eds: D.L. Olson et al., **ASM International**, Dec1993.

[19] Wernick S.; Pinner R.; Sheasby P.G. **The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys**, vol 1 – British Library Cataloguing in Publication Data – 1987.

[20] Gredelj S. et. al. Interaction of aluminium with stainless steel during plasma nitriding., **Applied Surface Science**, V. 193, p. 189, 2002.

[21] Gredelj S. et. Al. Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy, **Applied Surface Science**, vol 174, pp 240-250, 2001.

[22] Tlebizova T.et. al. Mechanism of diffusional transport during ion nitriding of aluminium, **Applied Physics Letters**, V. 76, n. 11, 2000.

- [23] Hatch J. E.. **Aluminium and aluminium properties and physical metallurgy**, American Society For Metals – Metals Park, Ohio pp 1994.
- [24] Raynor G. V.; Rivlin. G. **Phase equilibria in iron ternary alloys**, The Institute of Metals, Book 406, 1988.
- [25] Massalski T. B. **Binary alloy phase diagrams**, V. 2, 2a ed, 1990.
- [26] Sabina Gredelj et all – Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy, **Applied surface science** V.174, p. 240, 2001.
- [27] Massardier V. et al., Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel, **Materials Science Engineering**, A355. p.299, 2003.
- [28] Sennour M., et. al., Contribution of advanced microscopy techniques to nanoprecipitates characterization: case of AlN precipitation in low-carbon steel, **Acta Materialia** V. 51, p. 943, 2003.
- [29] Alves JR. C., **Nitretação a Plasma – Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001. 122 p. Disponível em: <http://www.labplasma.ct.ufrn.br/index.php?id=5> ≥. Acesso em: Nov. 2008.
- [30] Kovacs V. W. L. **Comercial and economic trends in ion nitriding**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2., Cincinnati, 1989. Anais, proceeding Materials Park, ASM International, 1989. 262 p.
- [31] da Silva, S. L. R., **Nitretação, Oxidação e Oxi-nitretação de Titânio e de Ti6Al4V através da imersão em plasma**, Tese de doutorado apresentada ao PG-CIMAT UFRGS, para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 143 pp, 2001.
- [32] Chapman, B., **Glow discharge process – sputtering and plasma etching**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

- [33] Kaufman, H.R. et. al., Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering, **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 725, 1982.
- [34] Helman H., Cetlin P. R. **Fundamentos da Conformação Mecânica dos Materiais**, Editora Guanabara Dois S. A. Rio de Janeiro, RJ, 1983.
- [35] Gold'danskii, V. I., **The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry**, 1. ed. Van Nostrand Applied Science Library., 1966.
- [36] Whertheim, G. K., **Mössbauer Effect: Principles and Applications**, 1. ed. New York, Academic Press Inc., 1964.
- [37] Silva Maria, T. X., **Aplicação do efeito Mössbauer: análise de amostras de basalto**, Porto Alegre, 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [38] Basso R. L. O., **Espectroscopia mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma**, São Carlos, 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [39] Rechenberg, R. H.. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**, Notas de Curso.
- [40] Mössbauer R. L., The discovery of the Mössbauer effect – **hyperfine Interactions** V. 126. p.1 (2006).
- [41] Bancroft, G. M., **Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists**, John Wiley and Sons, Inc., New York., 1973.
- [42] Ovchinnikov V. V., Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys – Cambridge International Science Publishing, Moscow, 2002.
- [43] FLEWITT, P. E. J.; WILD, R. K.. **Physical methods for materials characterization**, Bristol, Institute of Physics Pub., 1994.

- [44] Rogalski M. S. and Bibicu I., CEMS, CXMS, and Transmission Mossbauer Investigation of the RF Isochronal Annealing of  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  Glass, Phys. Stat. Sol. (b) V. 195, p.531, 1996.
- [45] Barbosa L., **Técnicas de detecção** – Notas de Aula – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Disponível em: [http://www.cbpf.br/~lsd/Curso\\_Detectores.pdf](http://www.cbpf.br/~lsd/Curso_Detectores.pdf). Acesso em: Junho 2008.
- [46] Wilkinson P. G., Johnston L. H., The absorption spectra of methane, carbon dioxide, water vapor, and ethylene in the vacuum ultraviolet, **The Journal of Chemical Physics**, V. 18, p. 190, 1950.
- [47] Miola E. J., **Espectroscopia e difração de raios-x aplicadas ao estudo de ferro e aço nitretados por plasma**, São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – São Carlos.
- [48] Bleicher, L.; Sasaki M. J., Introdução à difração de raios-x em cristais”, Universidade Federal do Ceará, 2000.
- [49] Tipler, P. A., **Física moderna: mecânica quântica, relatividade e a estrutura da matéria, Física para cientistas e engenheiros**, v.3, 4a edição, Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 1999.
- [50] Vlack V. L., **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**, Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- [51] Benassi C. L., **Caracterização microestrutural de ligas de alumínio de aplicação aeroespacial soldadas a laser**, São Carlos, 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [52] Campos M., **Investigação por Espectroscopia Mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado** – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – SP. 126p. (2009).

- [53] Gentil, V. et. al. **Curso de Corrosão**.
- [54] Gastos com corrosão. Disponível em: [www.corrosioncost.com](http://www.corrosioncost.com). Acesso em fev. 2010.
- [55] Gentil, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 453 p.
- [56] Malik, A.U. et. al. The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. **Corrosion Science**, V. 33, n. 11, p. 1809, 1992.
- [57] Szklarska-Smialowska, Z., **Pitting corrosion of metals**. Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986.
- [58] Jones, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 572 p.
- [59] Bockris, J.O'M.; Khan, S.U.M. **Surface electrochemistry: a molecular level approach**. 1 ed. New York: Plenum Press, 1993. 1014 p.
- [60] Faldini, S. B. **Notas de, Eletroquímica**. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2003. 40 p. Apostila. Disponível em: <http://meusite.mackenzie.com.br/soniafal/disciplinas/fq2/eletro/eletro.html>. Acesso em: Fev. 2010.
- [61] Shinji T. et. al., Surface modification of SKD61 die steel by forming of an Al thin film, heating, quenching and nitriding, **J Japan Inst. Metals**, V. 63, n. 2, p.145, 1999.
- [62] Sabina G. et. al., Inductively coupled plasma nitriding of aluminium, **Applied Surface Science**, V. 199, p. 183, 2002.
- [63] Aouadi S. M. et. al., Growth and characterization of Cr<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings, **Surface and Coatings Technology**, V.140. p.269, 2001.
- [64] Olzon-Dionysio M. et. al., Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitride AISI 316L stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, V 202, p. 3607, 2008.

- [65] Jiràsková, Y. et. al. Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 234, n. 3, p. 477, 2001.
- [66] Anishik V. M. et. al., *Vacuum Surface Engineering*, Surface Instrumentation & Vacuum Technology V. 78, p. 589, 2005;
- [65] Blawet C.et. al., Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation, **Surface and Coatings Technology**, V. 103–104, p. 240, 1998.
- [66] Borgioli F. et. al., Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, **Surface and Coatings Tchnology**, V. 200, p. 2474, 2005.
- [67] Tsujikawa M. et. al., Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, V. 202, 2008.
- [68] Bhattacharya P. et. al., FeAl multilayersby sputtering: heat treatment and the phase evolution, **Materials Science and Engineering**, A304-306, p. 250, 2001.
- [69] Cardellini F., Microstructural evolution of Al-Fe powder mixtures during high-energy ball milling, **Journal of Materials Science**, V. 33, p. 2519, 1998.
- [70] Molnár G. et. al., Mössbauer spectroscopic and optical study of iron incorporation into alumina powders, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, V. 62, p. 619, 2001.
- [71] Zeng Y.et al., Study on high dose iron ion implantation in aluminium foil, **Surface and Coatings Technology**, V. 128-129, p. 199, 2000.
- [72] Checchetto R. et. al., Structural evolution of Fe-Al multilayer thin films for different annealing temperatures, **Journal of Physics Condensed Matter**, V. 13, p. 811, 2001.

- [73] Chen, G.M. et. al., Mössbauer and Magnetic Studies of  $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ,  $2 < x < 3$ , **Journal of Physical Chemistry**, V. 87, n. 26, p. 5326, 1983.
- [74] Ekmekçiler H. et. al., Hard boride coating on iron aluminide (FeAl), **Surface and Coatings Technology**, V. 202, p. 6011, 2008.
- [75] Barbucci A. et. al., Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution, **Intermetallics**, V. 8, p. 305, 2000.
- [76] Vegas Faster Manufacturing: Disponível em: <http://www.vegasfastener.com/stainless-steel-304.php>, Acesso em: fev. 2010.