

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

*INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER  
DAS FASES FORMADAS E SUA INFLUÊNCIA NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO AISI 316L NITRETADO*

*Marcelo Campos*

*São Carlos*

*2009*

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

**INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DAS  
FASES FORMADAS E SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L  
NITRETADO**

*Marcelo Campos*

*Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Física como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM FÍSICA*

Orientador: Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza

Co-orientador: Dra. Solange de Souza

Agência Financiadora: CAPES

*São Carlos*

*2009*

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

C198ie

Campos, Marcelo.

Investigação por espectroscopia Mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado / Marcelo Campos. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
124 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Superfície (Física). 2. Espectroscopia de Mössbauer. 3. Nitretação a plasma. 4. Aço inoxidável. 5. Raio - X - difração. 6. Corrosão. I. Título.

CDD: 530.427 (20ª)

**Marcelo Campos**

Dissertação de Mestrado submetida  
à Coordenação do Programa de  
Pós-Graduação em Física, da  
Universidade Federal de São  
Carlos, como requisito parcial para  
a obtenção do título de Mestre em  
Física.

**Aprovado em: 10 de Março de 2009**

**BANCA EXAMINADORA**

*Maristela O M Souza*

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

*Odila F.*

*Profa. Dra. Odila Florêncio*  
*Universidade de Federal de São Carlos - DF*

*João Batista Marimon da Cunha*

*Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha*  
*Universidade Federal do Rio Grande do Sul - IF*

*Aos meus pais, Sergio  
e Ondina, e minha irmã Priscila  
pelo apoio, amor e carinho  
concedidos*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me dar a condição de viver em busca da ampliação de meu conhecimento, conduzindo-me na realização deste trabalho, sempre concedendo força nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Sergio e Ondina, e minha irmã Priscila, que me ajudaram em todos os momentos em que precisei, com carinho, compreensão e grande amor dedicado, além de me ensinarem como me portar durante a vida, fazendo o que sou hoje.

A Profa. Dra. Maristela Monteiro Olzon Dionysio de Souza, minha orientadora e grande amiga, pela dedicação e incentivo na realização deste trabalho, que me ensinou o caminho da pesquisa, ajudando sempre com ricas discussões.

Ao Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza, meu orientador e grande amigo, que também me ensinou o caminho da pesquisa, incentivou e ajudou com suas ricas discussões sobre os assuntos.

A Dra. Solange de Souza, minha co-orientadora e amiga, pela dedicação e ajuda nas discussões pertinentes aos ensaios de corrosão.

Ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha e a Profa. Dra. Odila Florêncio, que me ajudaram para a finalização deste trabalho.

A Lúcia, minha namorada, amiga e companheira, pelo amor, carinho e compreensão dedicados a mim durante esses anos de convivência.

Ao prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo, por ceder o seu laboratório, para a realização das medidas de Microdureza Vickers.

A profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, pelas grandes idéias e discussões na área de difração de Raios-X.

Aos amigos do Grupo de Interações Hiperfínas (Danilo, Edilaine, Mario, Rafael, Samuel e Vitor), pela convivência todos esses anos, compartilhando momentos de alegria, ricas discussões sobre vários temas e apoio na realização do trabalho

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

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

Aos técnicos do DEMA-USP São Carlos, pela ajuda na realização de algumas ensaios.

Aos meus amigos de Botucatu e São Carlos, que de forma direta ou indireta contribuíram na realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida e a FAPESP pelo suporte financeiro.

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

## RESUMO

A nitretação a plasma é uma técnica utilizada no tratamento de superfícies, que proporciona aos materiais metálicos melhores propriedades mecânicas e tribológicas (tais como dureza e desgaste), bem como melhores resultados de resistência à corrosão, através da formação de uma camada nitretada constituída por fases como:  $\gamma_N$  (supersaturada de nitrogênio), nitretos de ferro ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) e nitretos de cromo. Em um trabalho anterior do Grupo, foi proposto um modelo empírico, de que para maiores valores da razão  $\epsilon/\gamma'$ , obtemos as melhores resistências à corrosão em aços inoxidáveis AISI 316L nitretados.

Partindo desta proposta, confeccionamos amostras nitretadas deste aço em diferentes condições de temperatura (350°, 400° e 450° C) e tempo (3, 4 e 5 h), a uma atmosfera de 80% de H<sub>2</sub> e 20% de N<sub>2</sub>, sob pressão de 6 mbar, para obter valores distintos desta razão, visando um teste sistemático deste modelo.

As amostras produzidas foram submetidas a análises de: Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer, para determinação da composição das fases formadas; à Microscopia Eletrônica de Varredura para determinação da espessura da camada nitretada; além de ensaios de Microdureza Vickers e de corrosão em solução eletrolítica, naturalmente aerada, contendo 3% NaCl, para análise de sua resistência à corrosão.

O modelo empírico mencionado não explicou este conjunto de nova amostras, tendo sido proposto um novo modelo, que obteve sucesso tanto nestas amostras, como nas utilizadas para propor o antigo modelo. Este modelo propõe que a amostra que representa menor valor da equação  $\frac{|\epsilon - \gamma'|}{\epsilon + \gamma'} \cdot \frac{1}{\gamma_N}$ , apresentará melhor resposta da resistência à corrosão.

Dentre as amostras produzidas, a nitretada a 400° C por 4h, além de apresentar a melhor resistência à corrosão, apresentou também valor de dureza satisfatório, sendo considerada a melhor condição de tratamento.

## ABSTRACT

The plasma nitriding is a technique that improves mechanical and tribological properties of metallic materials as hardness and wear. It improves also the corrosion resistance, because the nitrated layer is formed by phases as the metastable phase ( $\gamma_N$ ), iron nitrides ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) and chrome nitrides.

In recent paper studying nitrided AISI 316L stainless steel, we proposed an empiric model to explain the observed results: The higher the  $\epsilon/\gamma'$  ratio, better the corrosion resistance is. In order to test this model systematically, we produced samples with  $\epsilon/\gamma'$  ratio different values. So, AISI 316L stainless steel samples were nitrided under dc glow discharge, 80 vol. % H<sub>2</sub> and 20 vol. % N<sub>2</sub> gas mixture, at different conditions of temperature (350°, 400° and 450° C) and time intervals (3, 4 and 5 h).

The produced samples were analyzed by X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy, in order to identify the phases presents in the surface layers. The layer thickness was measured by SEM (Scanning Electric Microscope). Besides Hardness Vickers measurements, corrosion performance of the samples was investigated in 3% NaCl aerated electrolytic solution.

The present results could not be explained by the first empiric model. Then we proposed a new model: The sample that presents the minimum value for  $\frac{|\epsilon - \gamma'|}{\epsilon + \gamma'} \cdot \frac{1}{\gamma_N}$  will resist better to corrosion. Besides to explain the presents results, this new model is successful with the previous results.

The best condition of treatment was temperature of 400° C, during 4 h, because it produces a sample that presented the best corrosion resistance and a good hardness value.

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>17</b> |
| <b>2 – OBJETIVOS</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>3 – NOÇÕES BÁSICAS DOS CONCEITOS ENVOLVIDOS NO TRABALHO</b>                                 | <b>19</b> |
| <b>3.1 – AÇO INOXIDÁVEL</b> .....  | <b>19</b> |
| 3.1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS .....   | 20        |
| 3.1.2 – AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L .....   | 21        |
| <b>3.2 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS NITRETOS DE FERRO</b> .....                                | <b>22</b> |
| 3.2.1 - FASE $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .....   | 24        |
| 3.2.2 - FASE $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .....                                      | 25        |
| 3.2.3 - FASE $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ .....   | 25        |
| 3.2.4 - FASE $\gamma_{\text{N}}$ .....   | 26        |
| <b>3.3 – NITRETAÇÃO A PLASMA</b> .....   | <b>27</b> |
| 3.3.1 – O PLASMA.....  | 28        |
| 3.3.2 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO .....  | 28        |
| 3.3.3 – EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO .....  | 31        |
| 3.3.4 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA NITRETAÇÃO .....   | 33        |
| <b>3.4 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b> .....  | <b>34</b> |
| 3.4.1 - ABSORÇÃO RESSONANTE E EFEITO DOPPLER .....   | 34        |
| 3.4.2 – O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$ .....   | 36        |
| 3.4.3 – MÉTODOS DE MEDIDA .....  | 37        |
| 3.4.4 – ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER .....  | 39        |
| 3.4.5 – DETECTOR PARA GEOM. DE RETROESPALHAMENTO .....   | 40        |
| 3.4.6 – INTERAÇÕES HIPERFINAS.....   | 41        |
| 3.4.6.1 - Interação Hiperfina de Monopolo Elétrico – Singleto .....                            | 41        |
| 3.4.6.2 - Interação Hiperfina de Quadrupolo Elétrico – Dubleto .....                           | 42        |
| 3.4.6.3 - Interação Hiperfina Magnética – Sexteto.....   | 42        |
| 3.4.6.4 – Intensidade das linhas Espectrais .....  | 43        |
| 3.4.6.4.1 – Intensidade dos Dubletos.....  | 43        |
| 3.4.6.4.2 – Intensidade dos Sextetos.....  | 44        |
| <b>3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b> .....   | <b>45</b> |
| <b>3.6 – CORROSÃO METÁLICA</b> .....   | <b>47</b> |
| 3.6.1 – TIPOS (OU FORMAS) DE CORROSÃO .....  | 48        |
| 3.6.2 – MÉTODOS ELETROQUÍMICOS .....   | 50        |
| 3.6.2.1 – Célula de polarização .....  | 51        |
| 3.6.2.2 - Curva de polarização.....  | 52        |
| 3.6.3– INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS NA<br>RESISTÊNCIA À CORROSÃO..... | 54        |
| <b>3.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</b> .....   | <b>55</b> |
| <b>3.8 – ENSAIO DE DUREZA</b> .....  | <b>57</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>59</b>  |
| <b>4.1 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRAS .....</b>  | <b>59</b>  |
| <b>4.2 – NITRETAÇÃO A PLASMA .....</b>   | <b>60</b>  |
| 4.2.1 – NITRETADOR UTILIZADO .....   | 60         |
| 4.2.2 - CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS DA NITRETAÇÃO .....  | 61         |
| <b>4.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>   | <b>62</b>  |
| 4.3.1 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....   | 62         |
| 4.3.1.1 – Espectrômetro Mössbauer utilizado.....   | 62         |
| 4.3.1.2 - Análise dos espectros .....  | 63         |
| 4.3.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....  | 64         |
| 4.3.2.1 – Identificação das fases formadas .....   | 65         |
| 4.3.2.2 – Concentração de nitrogênio na fase $\gamma_N$ .....  | 65         |
| 4.3.2.2.1 – Cálculo do Parâmetro de Rede.....  | 65         |
| 4.3.3- ENSAIO DE CORROSÃO .....  | 68         |
| 4.3.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....   | 70         |
| 4.3.5 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS .....  | 72         |
| <b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>73</b>  |
| <b>5.1 - AS AMOSTRAS PRODUZIDAS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO: .....</b>                                       | <b>73</b>  |
| <b>5.2 – RESULTADOS DE MEV .....</b>   | <b>75</b>  |
| <b>5.3 – RESULTADOS DE DRX .....</b>   | <b>81</b>  |
| 5.3.1- FASES FORMADAS .....  | 81         |
| 5.3.1.1-Amostras nitretadas a 350°C .....  | 82         |
| 5.3.1.2-Amostras nitretadas a 400°C .....  | 83         |
| 5.3.1.3-Amostras nitretadas a 450°C .....  | 84         |
| 5.3.2- CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA FASE $\gamma_N$ .....   | 85         |
| 5.3.2.1 – Cálculo de $a_{\gamma}$ : o parâmetro de rede da amostra em branco (matriz).....                 | 85         |
| 5.3.2.2 – Cálculo de $a_{\gamma_N}$ : o parâmetro de rede da fase $\gamma_N$ das amostras nitretadas ..... | 86         |
| <b>5.4 – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....</b>   | <b>89</b>  |
| 5.4.1- Amostra sem tratamento .....  | 90         |
| 5.4.2 – Amostras nitretadas .....  | 91         |
| 5.4.2.1 – Amostras nitretadas a 350 °C.....  | 91         |
| 5.4.2.2 – Amostras nitretadas a 400°C.....   | 94         |
| 5.4.2.3 – Amostras nitretadas a 450°C.....   | 98         |
| <b>5.5 – RESULTADOS DE DUREZA .....</b>  | <b>103</b> |
| <b>5.6 – RESULTADOS DE CORROSÃO .....</b>  | <b>108</b> |
| 5.6.1- Curvas de polarização potenciodinâmica.....   | 108        |
| 5.6.2 - Verificação da relação $\epsilon/\gamma'$ :.....   | 112        |
| <b>6 – CONCLUSÃO .....</b>   | <b>114</b> |
| <b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>  | <b>116</b> |
| <b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>117</b> |

## LISTA DE FIGURAS

| <b>n°</b> | <b>Título</b>   | <b>Pág</b> |
|-----------|---|------------|
| 01        | <i>Diagrama de fases do sistema Fe-N.</i>   | 23         |
| 02        | <i>Estrutura cristalina da fase <math>\gamma'</math>.</i>   | 24         |
| 03        | <i>Estrutura cristalina da fase <math>\epsilon</math>.</i>  | 25         |
| 04        | <i>Estrutura cristalina da fase <math>\zeta</math>.</i>   | 26         |
| 05        | <i>Estrutura cristalina da fase <math>\gamma N</math>.</i>  | 27         |
| 06        | <i>Curva característica da voltagem versus corrente de diferentes tipos de descarga em gases, aplicada entre dois eletrodos, cuja região destacada é onde ocorre a nitretação a plasma.</i> | 29         |
| 07        | <i>Esquema do Modelo de Kölbl.</i>  | 30         |
| 08        | <i>Esquema das Camadas formadas na nitretação.</i>  | 31         |
| 09        | <i>Esquema do nitretador.</i>   | 32         |
| 10        | <i>Esquema da absorção ressonante.</i>  | 34         |
| 11        | <i>Linhas de energia de emissão do núcleo e absorção da amostra para os casos em que (a) não ocorre ressonância e (b) ocorre ressonância.</i>   | 36         |
| 12        | <i>Esquema do decaimento do <math>^{57}\text{Co}</math>.</i>  | 37         |
| 13        | <i>Esquema da desexcitação do átomo de <math>^{57}\text{Fe}</math>.</i>   | 38         |
| 14        | <i>Esquema de blocos do Espectrômetro Mössbauer, para medidas com geometria de retroespalhamento.</i>   | 39         |
| 15        | <i>Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás e seus componentes.</i>   | 40         |
| 16        | <i>(a) Espectro obtido na forma de singleto e (b) o esquema do deslocamento dos níveis de energia do núcleo.</i>  | 41         |
| 17        | <i>(a) Espectro obtido na forma de dubleto e (b) o esquema do desdobramento quadrupolar.</i>  | 42         |
| 18        | <i>(a) Espectro obtido na forma de sexteto e (b) o esquema do desdobramento magnético.</i>  | 43         |
| 19        | <i>Visão a nível atômico da produção de Raios-X.</i>  | 45         |
| 20        | <i>Esquemática da lei de Bragg.</i>   | 46         |
| 21        | <i>Esquema simplificado de um Difratômetro de Raios-X.</i>  | 47         |
| 22        | <i>Esquema dos tipos de corrosão.</i>   | 49         |
| 23        | <i>Esquema do processo de desenvolvimento da corrosão por pite.</i>   | 50         |
| 24        | <i>Esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos [60].</i>  | 51         |
| 25        | <i>Representação esquemática de uma Curva de Polarização Catódico-Anódica.</i>  | 52         |
| 26        | <i>Efeito dos Elementos de liga sobre o comportamento da curva de polarização anódica no aço inoxidável.</i>  | 55         |
| 27        | <i>Componentes básicos de um MEV.</i>   | 56         |
| 28        | <i>Esquema do volume de interação.</i>  | 56         |
| 29        | <i>(a) diagonais da pirâmide que são impressas na amostra, (b) esquema de um identador, (c) visão no microscópio depois do processo de identificação.</i>                                   | 58         |
| 30        | <i>Esquemática das dimensões das amostras.</i>  | 59         |
| 31        | <i>Foto do Nitretador utilizado.</i>  | 61         |
| 32        | <i>Foto do Espectrômetro Mössbauer utilizado.</i>   | 63         |
| 33        | <i>Foto do Difratômetro utilizado.</i>  | 64         |
| 34        | <i>(a) Foto e (b) esquema da célula eletroquímica utilizada no ensaio de corrosão.</i>  | 68         |

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 35 | <i>Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos eletroquímicos.</i>  | 69  |
| 36 | <i>Foto do MEV utilizado.</i>  | 71  |
| 37 | <i>Ilustração dos pontos em que foram tiradas as imagens de MEV.</i>   | 71  |
| 38 | <i>Foto do Microdurômetro utilizado.</i>   | 72  |
| 39 | <i>Esquema das posições em que foram feitas as medidas de microdureza.</i>   | 72  |
| 40 | <i>Fotos das amostras após o processo de nitretação.</i>   | 74  |
| 41 | <i>Região do Halo e Pós Halo.</i>  | 74  |
| 42 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) zoom de (a) e (c) medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i> | 76  |
| 43 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) zoom de (a) e (c) medida a <math>0,6 \pm 0,1</math> mm da borda.</i> | 76  |
| 44 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 77  |
| 45 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 77  |
| 46 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 78  |
| 47 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 78  |
| 48 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 78  |
| 49 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda.</i>                 | 79  |
| 50 | <i>Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a <math>3,0 \pm 0,1</math> mm da borda .</i>                | 79  |
| 51 | <i>Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 350°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.</i>                           | 82  |
| 52 | <i>Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 400°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.</i>                           | 83  |
| 53 | <i>Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 450°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.</i>                           | 84  |
| 54 | <i>Espectro Mössbauer do aço 316L não nitretado.</i>   | 90  |
| 55 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 3 h.</i>   | 91  |
| 56 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 4 h.</i>   | 92  |
| 57 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 5 h.</i>   | 93  |
| 58 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 3 h.</i>   | 95  |
| 59 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 4 h.</i>   | 96  |
| 60 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 5 h.</i>   | 97  |
| 61 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C por 3 h.</i>   | 98  |
| 62 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C por 4 h.</i>   | 99  |
| 63 | <i>Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C</i>  | 100 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
|    | <i>por 5 h.</i>   |     |
| 64 | <i>Porcentagem das fases ajustadas em função do tempo para as amostras nitretadas a: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.</i>  | 102 |
| 65 | <i>Soma das porcentagens das fases magnéticas e paramagnéticas em função do tempo para as amostras nitretadas a: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.</i>                  | 102 |
| 66 | <i>Dureza da amostra não nitretada</i>  | 103 |
| 67 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 3 h.</i>  | 104 |
| 68 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 4h.</i>   | 104 |
| 69 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 5h.</i>   | 104 |
| 70 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 3 h.</i>  | 105 |
| 71 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 4 h.</i>  | 105 |
| 72 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 5 h.</i>  | 105 |
| 73 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 3 h.</i>  | 106 |
| 74 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 4 h.</i>  | 106 |
| 75 | <i>Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 5 h.</i>  | 106 |
| 76 | <i>Curva de Polarização Catódico-Anódica das amostras AISI 316L nitretadas a 350 oC por 3, 4 ou 5 h, e não nitretada, em solução aquosa de NaCl 3%, dE/dt = 1 mV/s.</i> | 109 |
| 77 | <i>Curva de Polarização Catódico-Anódica das amostras AISI 316L nitretadas a 400 oC por 3, 4 ou 5 h, e não nitretada, em solução aquosa de NaCl 3%, dE/dt = 1 mV/s.</i> | 109 |
| 78 | <i>Curva de Polarização Catódico-Anódica das amostras AISI 316L nitretadas a 450 oC por 3, 4 ou 5 h, e não nitretada, em solução aquosa de NaCl 3%, dE/dt = 1 mV/s.</i> | 110 |

## LISTA DE TABELA

| <b>n°</b> | <b>Título</b>  | <b>Pág</b> |
|-----------|--|------------|
| 01        | <i>Composição do Aço Inoxidável 316L.</i>  | 21         |
| 02        | <i>Valores médios dos parâmetros da nitretação (temperatura, tensão, corrente e pressão).</i>  | 73         |
| 03        | <i>Medidas da largura em milímetros do halo das amostras nitretadas (<math>\pm 0,03</math> mm).</i>  | 75         |
| 04        | <i>Valores das espessuras da camada nitretada das amostras com diferentes tratamentos.</i>   | 80         |
| 05        | <i>Valor do parâmetro de rede para cada plano da matriz.</i>   | 85         |
| 06        | <i>Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 350°C.</i>  | 86         |
| 07        | <i>Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 350°C. (Valores com precisão de cerca de <math>\pm 3</math> %).</i> | 87         |
| 08        | <i>Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 400°.</i>   | 87         |
| 09        | <i>Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 400°C. (Valores com precisão de cerca de <math>\pm 3</math> %).</i> | 87         |
| 10        | <i>Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 450°C.</i>  | 87         |
| 11        | <i>Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase <math>\gamma N</math>, para as amostras tratadas a 450°C. (Valores com precisão de cerca de <math>\pm 3</math> %).</i> | 88         |
| 12        | <i>Valores para os parâmetros de rede, concentração de nitrogênio da fase e desvio dos ângulos da estrutura da fase <math>\gamma N</math> em relação à fase cúbica.</i>                              | 88         |
| 13        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro do aço não nitretado, com precisão de cerca de 3 a 5 % .</i>  | 90         |
| 14        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 92         |
| 15        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 93         |
| 16        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 94         |
| 17        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 95         |
| 18        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 96         |
| 19        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 97         |
| 20        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 450°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 99         |
| 21        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 450°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   | 100        |
| 22        | <i>Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a</i>  | 101        |

|    |   |     |
|----|---|-----|
|    | <i>450°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.</i>   |     |
| 23 | <i>Valores médios da dureza considerando (e não) a região 2.</i>  | 107 |
| 24 | <i>Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras em branco e nitretadas (com precisão de cerca de 3 a 5 %).</i>                          | 112 |
| 25 | <i>Sequência das melhores resistências à corrosão e os valores para as relações <math>\epsilon/\gamma'</math> e para a nova equação proposta. (As precisões são em torno de 5 a 6 %).</i> | 113 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

|                 |  |
|-----------------|--|
| $Cl$            | <i>Íon Cloreto</i>   |
| $^{57}Co$       | <i>Isótopo 57 do Cobalto</i>   |
| $^{57}Fe$       | <i>Isótopo 57 do Ferro</i>   |
| $\text{Å}$      | <i>Ângstrom – Unidade de Comprimento</i>                             |
| $a_{111}$       | <i>Parâmetro de Rede para o plano cristalino (111)</i>               |
| $a_{200}$       | <i>Parâmetro de Rede para o plano cristalino (200)</i>               |
| $a_\gamma$      | <i>Parâmetro de Rede da matriz</i>                                   |
| $a_{\gamma N}$  | <i>Parâmetro de Rede da fase <math>\gamma_N</math></i>               |
| B.D.            | <i>Bomba Difusora</i>  |
| B.M.            | <i>Bomba Mecânica</i>  |
| $c$             | <i>Velocidade da Luz</i>   |
| C.E.            | <i>Captura Eletrônica</i>  |
| C.F.C           | <i>Cúbica de Face Centrada</i>                                       |
| CA              | <i>Corrente Alternada</i>  |
| CAPES           | <i>Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior</i>   |
| CC              | <i>Corrente Contínua</i>   |
| CEMS            | <i>Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão</i>             |
| $CH_4$          | <i>Metano</i>  |
| $cm^2$          | <i>Centímetro quadrados – Unidade de Área</i>                        |
| $C_N$           | <i>Concentração de Nitrogênio</i>                                    |
| $Cr_{23}C_6$    | <i>Carboneto de Cromo</i>  |
| $CrN$ e $Cr_2N$ | <i>Nitretos de Cromo</i>   |
| CRYSTMET        | <i>Banco de Dados Cristalográficos para Metais e fases Metálicas</i> |
| CXMS            | <i>Espectroscopia Mössbauer de Raios-X de Conversão</i>              |
| $d$             | <i>Distância Interplanar</i>   |
| DRX             | <i>Difração de Raios-X</i>   |
| E.Q.            | <i>Desdobramento Quadrupolar</i>                                     |
| $E_{CORR}$      | <i>Potencial de Corrosão</i>   |
| $E_{CRIT}$      | <i>Potencial Crítico de Passivação</i>                               |
| ECS             | <i>Eletrodo de Calomelano Saturado</i>                               |
| $E_P$           | <i>Potencial de Pite</i>   |
| eV              | <i>Elétron-Volt</i>  |
| H               | <i>Campo Hiperfino Magnético</i>                                     |
| $h, k, l$       | <i>Índices de Miller</i>   |
| HCl             | <i>Ácido Clorídrico</i>  |
| $HNO_3$         | <i>Ácido Nítrico</i>   |
| HV              | <i>Hard-Vickers</i>  |
| $I_A$           | <i>Corrente Anódica</i>  |
| $I_C$           | <i>Corrente Catódica</i>   |
| $I_{CORR}$      | <i>Corrente de Corrosão</i>  |
| $I_{CRIT}$      | <i>Corrente Crítica de Passivação</i>                                |
| $I_{PASS}$      | <i>Corrente de Passivação</i>  |
| IS              | <i>Deslocamento Isomérico</i>  |
| KCl             | <i>Cloreto de Potássio</i>   |
| keV             | <i>Quiloelétron-volt – Unidade de Energia</i>                        |
| kOe             | <i>Kilo-Oersted – Unidade de Campo Hiperfino Magnético</i>           |

|                           |  |
|---------------------------|--|
| $kV$                      | <i>Quilovolt – Unidade de Tensão Elétrica</i>                                |
| $mA$                      | <i>Miliampere – Unidade de Corrente Elétrica</i>                             |
| $mA.cm^{-2}$              | <i>Miliampere por centímetro quadrado – Unidade de Densidade de Corrente</i> |
| $mbar$                    | <i>Milibar – Unidade de Pressão</i>  |
| $mCi$                     | <i>Milicurie – Unidade de Radioatividade</i>                                 |
| $MEV$                     | <i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i>                                   |
| $mm$                      | <i>Milímetro – Unidade de Comprimento</i>                                    |
| $mm/s$                    | <i>Milímetros por segundo – Unidade de Velocidade</i>                        |
| $NaCl$                    | <i>Cloreto de Sódio</i>  |
| $ns$                      | <i>Nanosegundo – Unidade de Tempo</i>  |
| $pH$                      | <i>Potencial Hidrogeniônico</i>  |
| $Q$                       | <i>Momento de Quadrupolo Nuclear</i>   |
| $SO_4^{-2}$               | <i>Íon Sulfato</i>   |
| $torr$                    | <i>Torricelli - Unidade de Pressão</i>                                       |
| $TRC$                     | <i>Tubo de Raios Catódicos</i>   |
| $V$                       | <i>Volts – Unidade de Tensão</i>   |
| $W$                       | <i>Watts – Unidade de Potência</i>   |
| $\alpha$                  | <i>Fase Ferrita, com estrutura cúbica de face centrada</i>                   |
| $\Gamma$                  | <i>Largura de Linha</i>  |
| $\gamma$                  | <i>Fase Austenita, com estrutura cúbica de face centrada OU raio gamma</i>   |
| $\gamma' - Fe_4N$         | <i>Nitreto de Ferro, com estrutura cúbica de face centrada</i>               |
| $\gamma_N$                |  |
| $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ | <i>Nitreto de Ferro, com estrutura hexagonal compacta</i>                    |
| $\lambda$                 | <i>Comprimento de Onda</i>   |
| $\mu m$                   | <i>Micrômetro – Unidade de Comprimento</i>                                   |
| $\mu_{NUC}$               | <i>Momento Dipolar Magnético</i>   |
| $\sigma$                  | <i>Constante de Vergard</i>  |

## 1 – INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis apresentam boas propriedades para uma vasta aplicação industrial e biológica, que necessitem de uma boa resistência à corrosão. Esta ocorre porque o cromo, em particular, dá origem a um filme fino e aderente, conhecido como camada passiva, que protege o material de ataques corrosivos. Porém, para algumas situações especiais, que requeiram materiais com alta dureza e resistência ao desgaste, o uso dos aços inoxidáveis fica limitado [1-5].

Conseguindo melhorar as propriedades tribológicas deste tipo de aço, a sua aplicação, tanto na área industrial como na biológica, seria bem mais ampla. No caso de um implante biológico, por exemplo, é muito desejável que apresente uma resistência maior à corrosão, pois terá um maior tempo útil.

Nos últimos tempos observamos um grande avanço em técnicas para modificação de superfície de materiais, que melhoram as suas propriedades tribológicas.

A nitretação a plasma é uma das mais utilizadas, por se tratar de um processo que utiliza equipamento de baixo custo, de uso relativamente fácil, e que proporciona a produção de materiais com melhores propriedades combinadas, de resistência mecânica, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Além disso, é um processo ecologicamente favorável, uma vez que não produz resíduos [6].

No entanto, dependendo das condições usadas no processo da nitretação, as amostras podem apresentar menor resistência à corrosão, fato que ocorre devido à precipitação na camada nitretada, de nitretos de cromo, mas que possuem alto valor de dureza. Com esta precipitação há “saída” de cromo da matriz, e conseqüentemente não há a formação da camada passiva protetora.

Grande esforço tem sido feito para melhorar as propriedades das amostras analisadas. Em especial, amostras de aço inoxidável tipo AISI 316L têm sido largamente estudadas, já que é um aço bastante utilizado, tanto como biomaterial como também em indústrias [2,5].

Fossati et. al. [1] observaram que esta precipitação do CrN, em quantidade suficiente para afetar a resistência à corrosão, se dá em altas temperaturas (superior a 500°C), e abaixo desta evita-se a sua precipitação, que é praticamente inibida.

Durante a nitretação a plasma, outras fases se formam na camada nitretada, tais como  $\gamma_N$  – uma fase metaestável conhecida como austenita supersaturada ou expandida, uma fase cúbica  $\gamma'$  (ou  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e outra hexagonal,  $\varepsilon$  (ou  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), entre outras menos importantes [4]. A sua formação depende bastante dos parâmetros usados no processo da nitretação.

A fase  $\gamma_N$  demonstra ter boas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão e vem sendo apontada [7] como a principal fase responsável pela melhoria das propriedades dos aços nitretados.

No entanto, um trabalho recente do nosso Grupo [6], mostra que, em verdade, a melhoria na resistência à corrosão de amostras de aço inoxidável AISI 316L deve estar relacionada com a presença das fases produzidas  $\varepsilon$  e  $\gamma'$ , mais particularmente, com a razão entre as suas porcentagens. Assim, quanto maior a razão  $\varepsilon/\gamma'$ , melhor foi a resistência à corrosão observada. Cabe salientar que este foi um resultado inédito, que foi obtido devido ao uso da análise por Espectroscopia Mössbauer, que permite quantificar as fases presentes nas amostras nitretadas. Um artigo relativamente recente aponta a importância de aliar o uso desta técnica ao estudo da corrosão [8].

Os capítulos seguintes são assim distribuídos:

No capítulo 2 apresentaremos os objetivos desta dissertação. Já no capítulo 3 descrevemos sucintamente sobre as características dos aços inoxidáveis, em especial o 316L, além das estruturas cristalinas dos nitretos de ferro. Ainda neste capítulo é apresentado um breve resumo teórico sobre o processo de nitretação a plasma e das técnicas de caracterização utilizadas. Os materiais e métodos utilizados são descritos no capítulo 4. A partir deste, são apresentados: resultados e discussão, conclusão, sugestões para trabalhos futuros e as referências, respectivamente nos capítulos 5, 6, 7 e 8.

## 2 – OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é explorar a idéia do modelo empírico proposto, ou seja, produzir amostras de aço inoxidável AISI 316L, que apresentem valores diferentes das proporções das fases formadas, para examinar se, de fato, a amostra com valor máximo da razão  $\varepsilon/\gamma'$ , apresenta melhor resistência à corrosão. Em caso contrário, procurar um novo modelo empírico mais adequado.

Assim, foram produzidas amostras nitretadas em diferentes condições (temperatura e tempo de nitretação), procurando encontrar a melhor combinação dos parâmetros envolvidos no processo da nitretação que produz a melhor resistência à corrosão e dureza superficial.

## 3 – NOÇÕES BÁSICAS DOS CONCEITOS ENVOLVIDOS

### NO TRABALHO

Este capítulo consiste das noções básicas referentes aos diversos tópicos envolvidos no trabalho, ou seja, ao material constituinte das amostras, ao processo de nitretação, à estrutura cristalina dos nitretos de ferro e às técnicas de caracterização utilizadas.

### 3.1 – AÇO INOXIDÁVEL

Os aços são ligas de vários elementos químicos, sendo os principais, o ferro e o carbono. Se essa liga contiver um teor de no mínimo 11% em peso de cromo, estes aços recebem uma denominação específica: **Aço Inoxidável**. Este aço recebe esta denominação por ser resistente à corrosão. Esta resistência se deve ao fato de que o cromo, em particular, dá origem à formação de um filme fino e aderente, conhecido como camada passiva, que protege o metal do ataque químico em grande variedade de meios. Esse filme é formado especialmente pelo óxido de cromo.

Além disso, esse aço resiste a temperaturas altas e baixas, tem boa ductibilidade e possui superfície lisa e pouco porosa. Devido a essas propriedades, têm sido

largamente usados em indústrias de utensílios tanto domésticos como hospitalares, sendo também bastante utilizado como biomaterial em implantes ortopédicos.

### **3.1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os aços inoxidáveis são divididos, de acordo com a sua estrutura metalúrgica, em três grupos:

#### **1º - Martensíticos**

São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 11 a 13% em peso de Cr [9]. São endurecidos por tratamento térmico, conseguindo níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza.

#### **2º - Ferríticos**

São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 15 a 18% em peso de Cr [9]. Estes aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico, e possuem melhor resistência à corrosão do que os martensíticos, por apresentarem maior teor de Cromo. São muito usados em materiais gerais de construção, por serem relativamente baratos e facilmente conformados (dobrados, furados, cortados, etc.).

#### **3º - Austeníticos**

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 [9]. Devido à presença de cromo e níquel nesta estrutura, este tipo possui a maior resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis. Estes aços tem alta ductibilidade, podem ser trabalhados a altas temperaturas de até 925°C e também a baixas temperaturas, inclusive para aplicações criogênicas (abaixo de 0°C). Podem ainda ser endurecidos a frio, técnica conhecida como encruamento.

Existe o mito de que todos os aços inoxidáveis não são ferromagnéticos. No entanto, esta afirmação só vale para os austeníticos, que contém Níquel em sua composição.

### 3.1.2 – AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável austenítico AISI 316L, que possui a seguinte composição, apresentada na tabela 01:

*Tabela 01: Composição do Aço Inoxidável 316L. [10]*

| C            | Mn           | Si           | P             | S             | Cr                    | Ni                    | Mo                    | Fe      |
|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| Máx<br>0,03% | Máx<br>2,00% | Máx<br>1,00% | Máx<br>0,045% | Máx<br>0,030% | de<br>16,0 a<br>18,0% | de<br>10,0 a<br>14,0% | de<br>2,00 a<br>3,00% | Balanço |

Estes elementos adicionados à liga têm influência em propriedades específicas do aço inoxidável, que são [11-14] :

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

- **Níquel (Ni):** principal estabilizador da austenita, que juntamente com o cromo, aumenta a resistência à corrosão.

- **Carbono (C):** Aumenta a resistência mecânica do aço. Porém, mesmo para baixos teores, pode ocasionar a corrosão intergranular, devido ao fato de que quando o aço inoxidável austenítico é aquecido na faixa de temperatura entre 420° e 870° C, forma-se o carboneto de cromo  $Cr_{23}C_6$ , fenômeno conhecido como “sensitização”.

- **Silício (Si):** aumenta a resistência à oxidação. Quando em solução sólida, aumenta a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica do material em altas temperaturas.

- **Molibdênio (Mo):** na presença de Níquel e Cromo, melhora a resistência à corrosão e aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas.

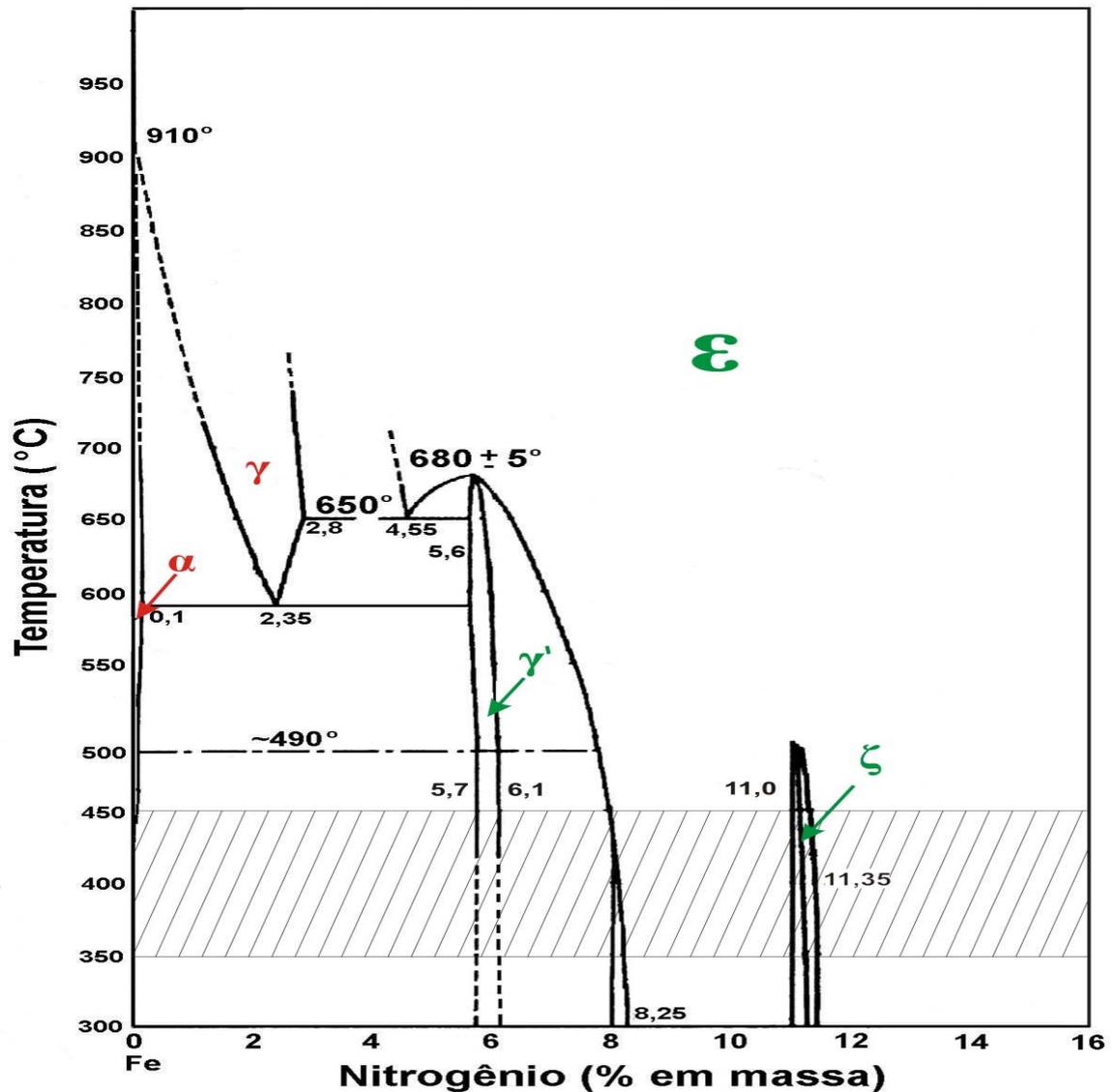
- **Enxofre (S):** Utilizado para facilitar a usinagem do material, resultando num custo de fabricação mais baixo. Sempre é tratado com uma impureza, com teor de no máximo 0,05% em peso.

- **Manganês (Mn):** também atua como estabilizador da austenita. Possui pequena influência na resistência à corrosão e diminui os efeitos devidos à presença do S na liga.
- **Fósforo (P):** é uma impureza encontrada em todos os aços, devido à contaminação da matéria prima, com teor de no máximo 0,05% em peso.

### **3.2 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS NITRETOS DE FERRO**

Neste trabalho as amostras de aço inoxidável AISI 316L são submetidas ao processo de nitretação, o que torna relevante a apresentação das estruturas dos compostos formados no processo.

A camada nitretada é formada basicamente por nitretos de ferro e nitrogênio difundido na matriz. Assim, para um entendimento melhor das mudanças na superfície do material podemos utilizar o diagrama de fases do sistema Fe-N, mostrado na figura 01.



*Figura 01: Diagrama de fases do sistema Fe-N [15].*

Encontramos as seguintes fases sólidas neste diagrama:

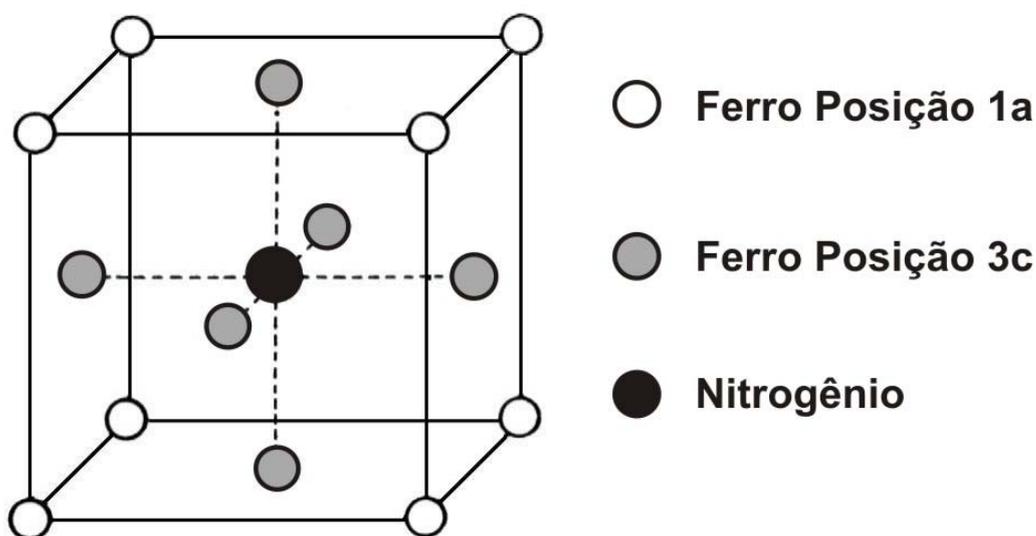
- Fase  $\alpha$ : conhecida como ferrita, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.
- Fase  $\gamma$ : conhecida como austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada.
- Fases  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ ),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\zeta$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ): que são nitretos importantes na nitretação, e serão descritas posteriormente.

O diagrama de fases mostra que na faixa de temperatura utilizada, de 350° a 450° C, a única fase que não é um nitreto é a ferrita ( $\alpha$ ). Acima de 0,1% de peso atômico de nitrogênio na estrutura, onde está o limite de solubilidade da ferrita, começa a precipitação dos compostos intermetálicos conhecidos como nitretos. Pelo diagrama podemos perceber que o primeiro nitreto a ser formado é a fase  $\gamma'$ , em seguida a fase  $\epsilon$  e posteriormente a fase  $\zeta$ .

A seguir apresentamos alguns detalhes das características cristalinas destas fases, juntamente com a fase austenita supersaturada  $\gamma_N$ .

### 3.2.1 - FASE $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$

Este nitreto possui uma estrutura cúbica de face centrada, que podemos considerar como sendo uma rede da austenita, onde temos dois sítios não-equivalentes para o Ferro, um nos vértices do cubo (posição 1a) e outro nas faces centradas do cubo (posição 3c), com um átomo de nitrogênio na posição intersticial central [16-18], como mostra a figura 02.

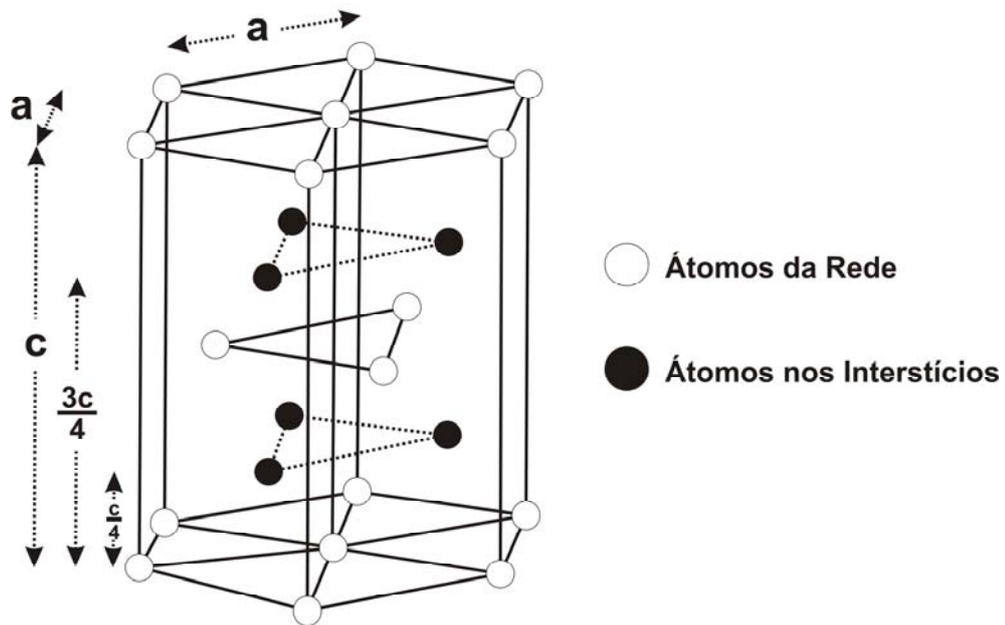


**Figura 02:** Estrutura cristalina da fase  $\gamma'$ .

O parâmetro de rede desta estrutura, que possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1% em peso de nitrogênio, depende desta concentração, chegando a 3,787 e 3,803 Å, respectivamente.

### 3.2.2 - FASE $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$

Este nitreto possui uma faixa estequiométrica bastante grande, como mostra a figura 01. Os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta, como pode ser visto na figura 03, com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios octaédricos em planos paralelos ao eixo  $c$ , localizados em  $c/4$  e  $3c/4$ , de modo que a distância interplanar é  $c/2$  [19].

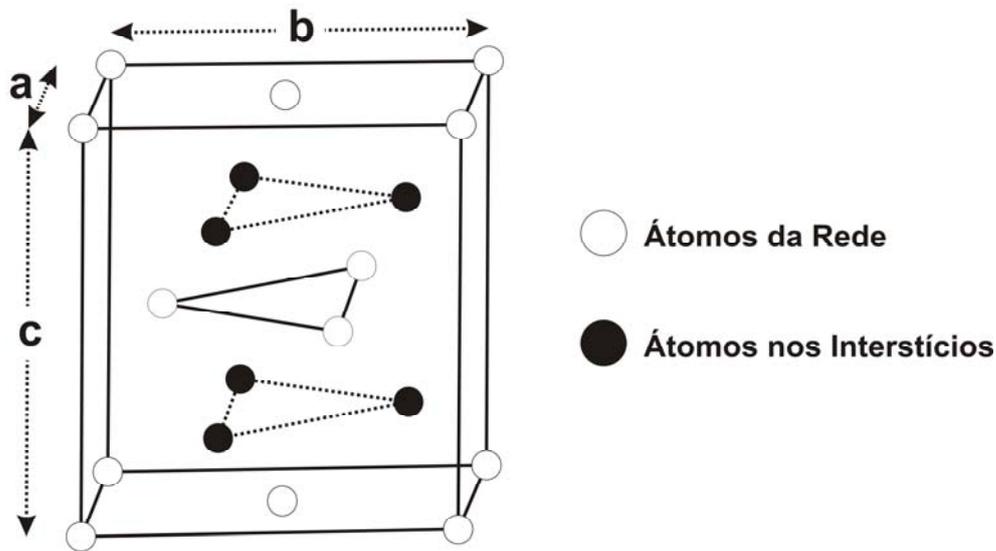


**Figura 03:** Estrutura cristalina da fase  $\epsilon$  [20].

Quando a concentração de nitrogênio for de 11,1% em peso, esta fase estende-se até quase à composição  $\text{Fe}_2\text{N}$ , conhecida por fase  $\zeta$  [20].

### 3.2.3 - FASE $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$

Esta fase possui uma faixa estequiométrica bem estreita, como mostra a figura 01, que é de aproximadamente 11 a 11,35% em peso de nitrogênio. A estrutura cristalina é ligeiramente distorcida da simetria hexagonal para a ortorrômbica, apresentada na figura 04.



**Figura 04:** Estrutura cristalina da fase  $\zeta$  [20].

Esta estrutura é completamente ordenada, onde somente metade dos interstícios octaédricos está ocupada por átomos de nitrogênio, os quais estão mais afastados, tanto quanto possível, um dos outros. Esta fase é estável até 490° C, evoluindo para a fase  $\epsilon$  [20].

### 3.2.4 - FASE $\gamma_N$

Esta fase é conhecida como fase austenita expandida [21], mas pode receber outros nomes como fase S [22] ou fase m [23]. O entendimento desta fase ainda não é completo e seu estudo vem sendo motivo de várias publicações recentes [1,5, 24,25].

Quanto à estrutura desta fase, ainda persistem muitas dúvidas [26]. Muitos autores indicam que sua estrutura é a mesma da estrutura da fase  $\gamma$  do material, portanto cúbica. Entretanto, seu difratograma não concorda com um difratograma típico de estrutura cúbica, uma vez que apresenta o plano  $\{100\}$  com uma expansão anormal de sua largura, conforme observado por muitos autores [27-32].

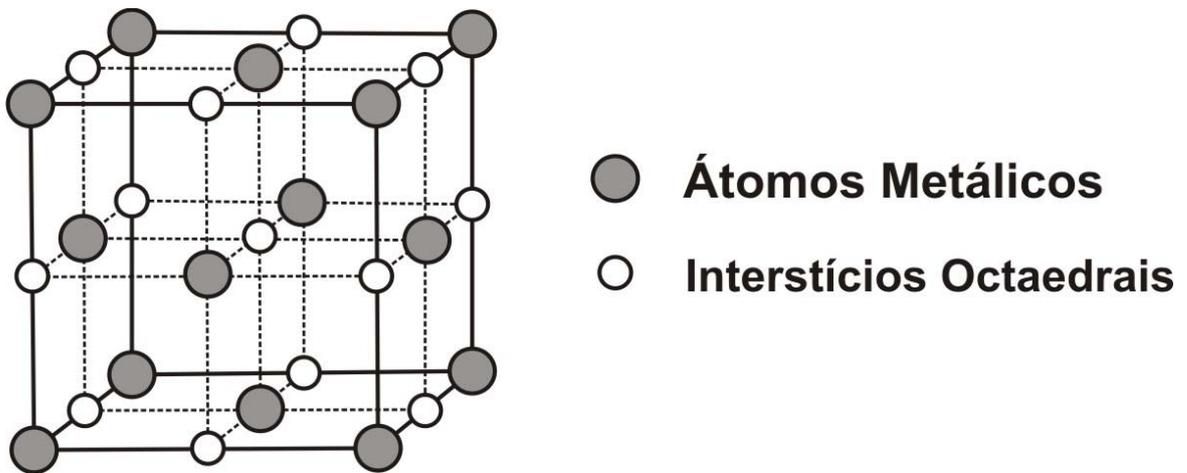
Por outro lado, um trabalho recente [33], parece indicar que esta estrutura cristalina é influenciada pela concentração de nitrogênio presente na amostra. Para concentrações abaixo de 25% [33,34] a estrutura é cúbica de face centrada com nitrogênio difundido na mesma, ocupando seus interstícios octaédricos, como mostra a figura 05. Para concentrações maiores, como por ex., 45% [33], os ângulos entre os

parâmetros de rede apresentam uma leve distorção  $\varepsilon$ , sendo então descrita por uma estrutura triclinica [26,33], onde:

$$a=b=c ; \alpha = 90^\circ - \varepsilon/2 ; \beta = \gamma = 90^\circ + \varepsilon$$

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

e  $a_{hkl}$  é o parâmetro de rede para o plano hkl.



**Figura 05:** Estrutura cristalina da fase  $\gamma_N$ .

Convém reforçar que esta fase apresenta boas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão e vem sendo apontada como a principal fase responsável pela melhoria das propriedades das amostras nitretadas por alguns autores [7,35].

### 3.3 – NITRETAÇÃO A PLASMA

Nos últimos tempos observamos um grande avanço em técnicas para modificação de superfície de materiais, que melhoram as suas propriedades tribológicas.

A nitretação a plasma é uma das mais utilizadas, por se tratar de um processo que utiliza equipamento de baixo custo, de uso relativamente fácil, e que proporciona a produção de materiais com melhores propriedades combinadas, de resistência mecânica,

resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Além disso, é um processo ecologicamente favorável, uma vez que não produz resíduos.

### **3.3.1 – O PLASMA**

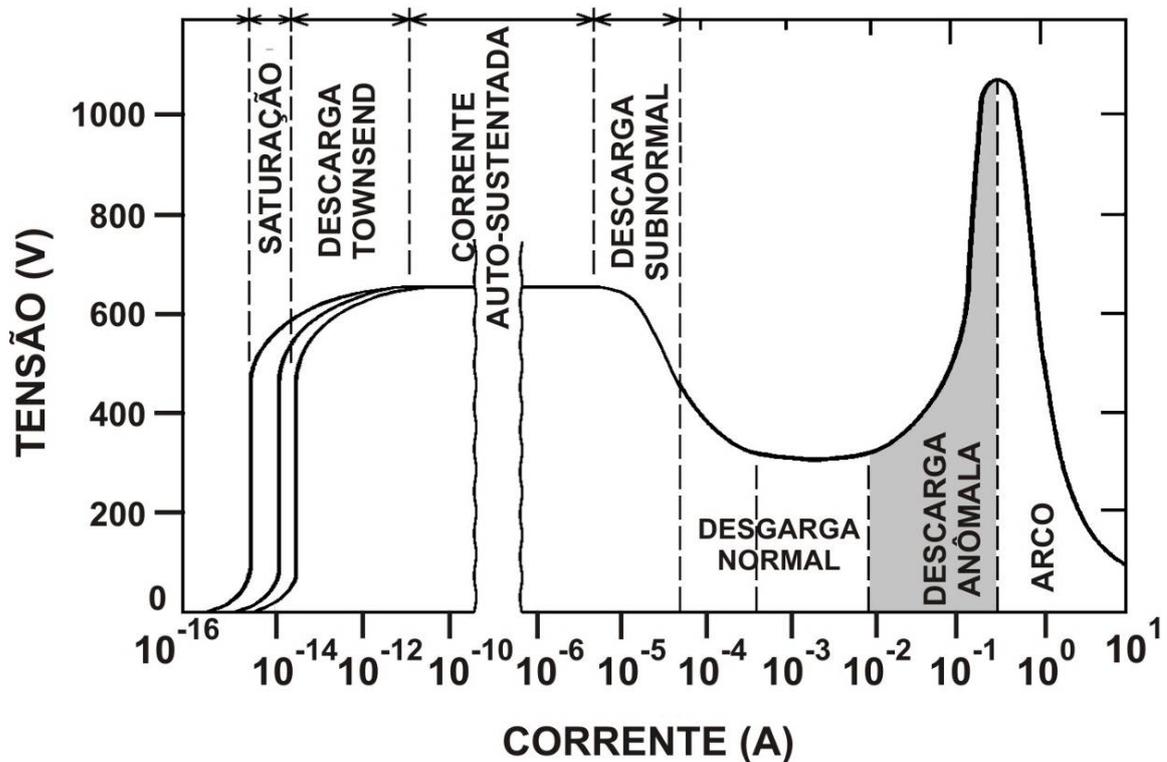
O plasma, que também pode ser denominado de “descarga elétrica” ou “descarga luminescente”, é um gás que está parcialmente ionizado, ou seja, contendo espécies neutras e eletronicamente ionizadas, e está eletricamente neutro.

### **3.3.2 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO**

A nitretação se inicia quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão (1-20 torr). Através das colisões dos elétrons (que estão indo do cátodo até o ânodo) com o gás, suas moléculas são ionizadas. Estes íons, juntamente com outros elétrons, são acelerados pelo campo elétrico, e colidem com outras partículas produzindo mais íons.

As cargas produzidas geram uma corrente elétrica, que varia de acordo com a diferença do potencial aplicada entre os eletrodos, dada pela figura 06.

Como se pode ver pela figura 06, a curva apresenta regiões características bem definidas, sendo que somente a região destacada interessa neste trabalho. Esta região é chamada de descarga anômala, onde há uma relação linear entre a voltagem e a corrente, sendo usada na maioria dos processos termoquímicos, como por exemplo, a nitretação. Nesta região, o eletrodo negativo (cátodo) (o qual é usado como porta amostra) e as amostras são completamente e uniformemente recobertos por uma camada luminescente visível (plasma), onde a densidade de corrente está geralmente entre 0,1 e 5,0 mA.cm<sup>-2</sup> em uma voltagem entre 400 e 800 V [36].



*Figura 06: Curva característica da voltagem versus corrente de diferentes tipos de descarga em gases, aplicada entre dois eletrodos, cuja região destacada é onde ocorre a nitretação a plasma [36].*

Após a ionização do gás, o fenômeno que ocorre é a aceleração de íons em direção ao cátodo. Este é considerado a região mais importante na nitretação a plasma, pois a maioria dos eventos responsáveis pelas características das camadas nitretadas ocorrem nele [37]. Entre estes eventos tem-se:

**Emissão de Elétrons Secundários:** quando um elétron ligado ao átomo é ejetado após a colisão de um elétron acelerado.

- **“Sputtering” na Superfície:** é um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de momento associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas. Para este processo ocorrer, a energia das partículas que estão bombardeando tem que ser maior ou igual à energia de ligação do átomo que está sendo bombardeado.

- **Dissipação de calor pelo bombardeio de partículas:** ocorre porque quando partículas bombardeiam uma superfície, 90% de sua energia [38] é perdida em forma de calor, da qual parte é absorvida para aquecer o cátodo, enquanto o restante é dissipado por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio, onde ocorrem as reações.

- **Criação de Defeitos na Rede Cristalina do Cátodo (Amostra):** ocorre devido ao momento transferido pelo bombardeamento de partículas na superfície da amostra.

- **Deposição de Nitretos:** através do Sputtering, átomos da amostra são “arrancados” e recombinados com os íons de nitrogênio que estão presentes no plasma, formando os nitretos que são depositados sobre a superfície (Adsorção).

- **Adsorção e Difusão de Nitrogênio:** íons de nitrogênio são depositados sobre a superfície e devido à temperatura são difundidos na amostra.

Ao longo do tempo, vários modelos foram propostos para explicar o mecanismo das interações das espécies que compõem o gás nitretante e a superfície da amostra a ser nitretada. O mais aceito pelos pesquisadores dessa área é o de Kölbel [37,39,40], que foi um dos primeiros modelos propostos. Ele apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem, no entanto, apontar qual dos efeitos é dominante. Um esquema deste modelo é apresentado na figura 07.

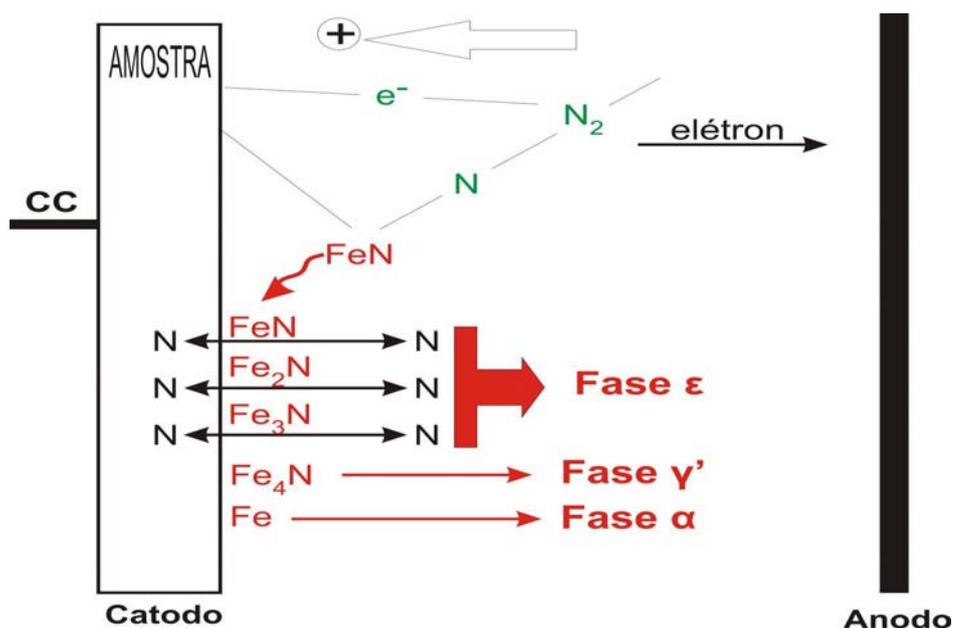


Figura 07: Esquema do Modelo de Kölbel [36].

Basicamente, esse modelo propõe o seguinte: íons acelerados em direção ao cátodo bombardeiam a superfície da amostra, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, um “arrancamento” de átomos de Fe da sua superfície, pelo “sputtering”. Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma altamente reativos próximos à superfície da amostra formando compostos instáveis do tipo nitreto de ferro (FeN), que são depositados por adsorção na superfície. Estes nitretos instáveis são constantemente bombardeados pelos íons do plasma, e são recombinados para formarem nitretos mais estáveis, do tipo:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ou  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

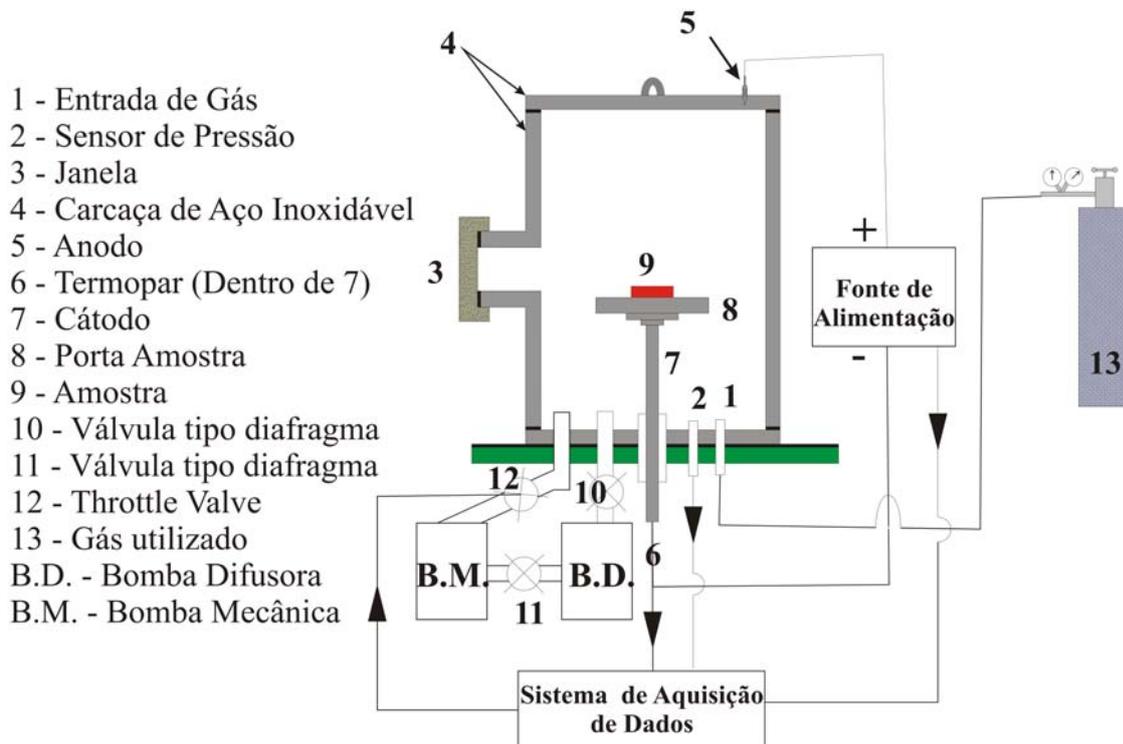
Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da amostra ou voltará para o plasma. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de **camada de difusão**, formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz ( $\gamma_N$ ) e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço, e a zona mais superficial é a **camada de compostos**, formada pelas fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  para o caso de uma matriz de ferro. A figura 08 apresenta um esquema dessas camadas.



*Figura 08: Esquema das Camadas formadas na nitretação.*

### 3.3.3 – EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO

O equipamento de nitretação, conhecido como nitretador, simplesmente é um reator como mostra a figura 09, consistindo basicamente de:



*Figura 09: Esquema do nitretador.*

- **Câmara:** geralmente em formato cilíndrico de aço inoxidável, hermeticamente fechada com orifícios de entrada dos gases utilizados para a nitretação (figura 09-1) e outros orifícios para sensores de pressão (figura 09-2), temperatura (figura 09-6) e outros parâmetros;

- **Sistema de Vácuo:** deve ser capaz de atingir pressões de no mínimo  $10^{-2}$  mbar, sendo formado basicamente por uma bomba mecânica ou também por ela e uma difusora, que são assinaladas respectivamente por B.M. e B.D. na figura 09.

- **Sistema de Controle do Fluxo de Gás:** é composto por dois sistemas. No primeiro se fixa a pressão de trabalho, sendo formado por: detector de pressão, para determinação da pressão do gás dentro da câmara e válvulas para o controle da pressão (figura 09-12), que aumentam ou diminuem a área de contato entre o sistema de vácuo e a câmara, e conseqüentemente, aumentam ou diminuem a pressão. O segundo sistema é formado por um controlador dos gases utilizados, controlando ou a sua vazão na câmara, ou a proporção dos gases usados na mistura dos mesmos, quando for o caso.

Esse sistema é de grande importância na nitretação, pois afeta diretamente a probabilidade de ionização das moléculas do gás, devido ao livre caminho médio dos elétrons acelerados.

- **Fonte de Alimentação:** responsável pela “criação” e aceleração dos elétrons na câmara, ionizando o gás. Esta fonte fornece uma corrente alternada (CA) ou corrente contínua (CC) para o sistema, sendo capaz de fornecer energia para aquecer a amostra à temperatura de trabalho. No painel do equipamento, existem potenciômetros para ajuste de tensão, corrente, ciclo e frequência da fonte.

- **Sistema de Leitura de Dados:** para um melhor acompanhamento do processo, e encontrar possíveis falhas, como, por exemplo, a abertura de arcos, que extinguem o plasma.

### 3.3.4 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA NITRETAÇÃO

Como todo processo tem suas vantagens e desvantagens, a nitretação a plasma também as tem, em relação a outras técnicas.

Dentre as vantagens, podemos citar:

- Controle da microestrutura da superfície nitretada, através da variação dos parâmetros, tais como tempo, temperatura e gás, sendo considerados por muitos autores como a vantagem mais importante. [36]
- Processo ecologicamente favorável, pois não produz resíduos.
- Baixo consumo de energia.
- Facilidade na operação do nitretador.
- Possibilidade de tratamento de apenas algumas regiões das peças.
- Processo barato e econômico.
- Pode-se trabalhar em temperaturas baixas e pequenos tempos.
- Formação de camadas homogêneas.
- Reprodutibilidade.
- Possibilidade de desnitretação.

Dentre as desvantagens podemos citar:

- Custo inicial do aparato relativamente elevado.
- Gradientes de temperaturas em peças com geometrias complexas.
- Penetração do plasma em pequenos furos.
- Abertura de arcos catódicos

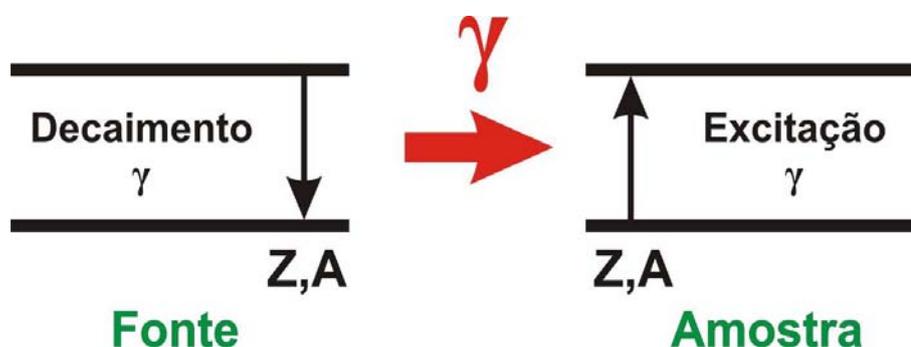
### 3.4 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer foi descoberta por Rudolf Ludwig Mössbauer em 1958, o que o motivou sua premiação com o prêmio Nobel da Física, em 1961.

É uma técnica que consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de estruturas cristalinas, envolvendo emissão e absorção ressonante de raios gama ( $\gamma$ ) pelos núcleos de uma fonte radioativa.

#### 3.4.1 - ABSORÇÃO RESSONANTE E EFEITO DOPPLER

O processo da espectroscopia Mössbauer consiste basicamente na emissão de fótons (raios  $\gamma$ ) por um núcleo excitado ao decair para o estado fundamental (da fonte) e que é absorvido por um outro núcleo (da amostra), idêntico ao primeiro, mas em seu estado fundamental. Após esta absorção este núcleo é excitado para o mesmo estado excitado inicial da fonte, como exemplifica a figura 10.



*Figura 10: Esquema da absorção ressonante.*

Porém para uma análise mais completa, devemos além de usar o princípio da conservação de energia, como foi visto no parágrafo anterior, utilizar o princípio da conservação de momento.

Devido a este princípio, ao emitir o fóton de raio  $\gamma$ , o núcleo da fonte sofre um recuo. Portanto temos uma energia cinética de recuo ( $E_R$ ), dada por:

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

Onde:  $E_0$  → energia de transição nuclear da fonte  
 $M$  → massa do núcleo  
 $c$  → velocidade da luz  
 $p$  → momento do fóton

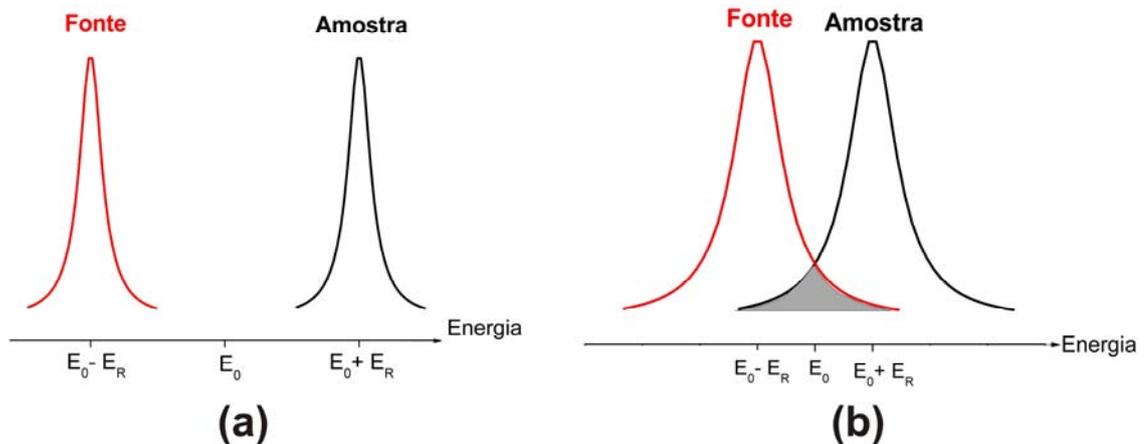
Portanto a energia do raio  $\gamma$  emitido será:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3)$$

O mesmo ocorre com o núcleo da amostra, que também sofre recuo, portanto o raio  $\gamma$  somente irá excitar este núcleo se tiver energia igual a  $E_0 + E_R$ .

Em amostras macroscópicas de átomos excitados a um mesmo nível, a energia deste nível dos átomos não são todas  $E_0$  e sim uma distribuição em torno deste valor, devido ao princípio de incerteza de Heisenberg. Portanto temos que as energias dos fótons de raio  $\gamma$  emitidos possuem uma largura de linha à meia altura ( $\Gamma$ ) em torno de  $E_0 \pm E_R$ .

A figura 11 mostra as linhas de energia de emissão do núcleo e absorção da amostra, devido ao efeito do recuo da fonte e a energia que deve ser absorvida pela amostra, para o caso em que não houve a ressonância, figura 11-a e o caso em que houve ressonância, figura 11-b.



**Figura 11:** Linhas de energia de emissão do núcleo e absorção da amostra para os casos em que (a) não ocorre ressonância e (b) ocorre ressonância.

Para que haja ressonância as curvas devem ser pelo menos parcialmente sobrepostas, como a região cinza da figura 11-b. Isto pode ser feito deslocando ou alargando a linha de emissão. Para ambos os casos, utilizamos o efeito Doppler. Se no momento da emissão do raio  $\gamma$  do núcleo, este tiver uma velocidade ( $V_x$ ) na direção desta emissão, a energia será acrescida de:

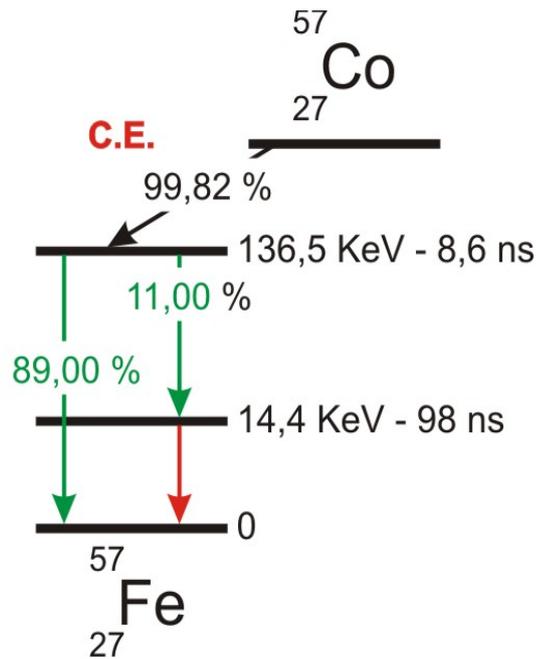
$$\Delta E = \frac{v_x}{c} E_\gamma \quad (4)$$

Na prática, essa velocidade é adquirida acoplando-se a fonte a um “carrinho” que desliza sobre um trilho, com oscilação longitudinal.

### 3.4.2 – O ISÓTOPO $^{57}\text{Fe}$

Uma das fontes radioativas mais utilizadas para a Espectroscopia Mössbauer é o  $^{57}\text{Fe}$ , que é resultante do decaimento do  $^{57}\text{Co}$ , este último gerado por captura eletrônica. Os núcleos formados de  $^{57}\text{Fe}$  se desexcitam, por emissão de raios  $\gamma$ , decaindo para o estado fundamental, como mostra a figura 12. Em uma boa fonte Mössbauer, a energia dos raios  $\gamma$  deve estar preferencialmente entre 10 e 100keV, pois abaixo de 10keV os raios  $\gamma$  são absorvidos pela matéria e acima de 100 keV a fração de recuo (ou fator-f) é muito grande. Com isso, a última transição (em vermelho na figura 12) é a usada nesta

espectroscopia, com energia de 14,4 keV. Vale lembrar que toda amostra contendo ferro, tem 2,2% do  $^{57}\text{Fe}$  na sua composição [41]. Do ponto de vista experimental, esta fonte é largamente utilizada, em cerca de 66% das publicações que usam esta técnica. Isto se deve ao fato dela apresentar fator-f pequeno e seção de choque de absorção grande.

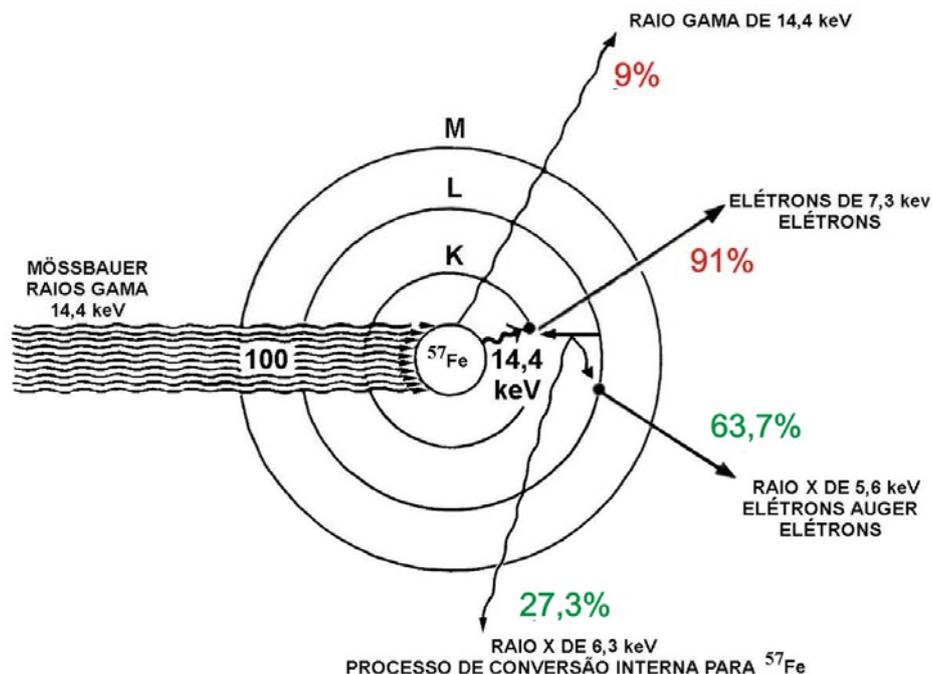


*Figura 12: Esquema do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  [42].*

### 3.4.3 – MÉTODOS DE MEDIDA

Existem dois modos de detecção. O primeiro é conhecido como **geometria de transmissão**, que ocorre quando o raio  $\gamma$  atinge a amostra, os raios de energia igual a 14,4 KeV são absorvidos, e os demais atravessando-a e atingindo o detector, o que acontece com amostras em pó ou bem finas (com espessura da ordem de dezenas de  $\mu\text{m}$ ). Se detectarmos esse raios  $\gamma$ , temos a **Espectroscopia de Transmissão**. No segundo caso, conhecido como **geometria de retro-espalhamento**, o raio  $\gamma$  é absorvido, excitando o núcleo receptor contido na amostra. A sua desexcitação para o estado fundamental ocorrerá de dois modos, ilustrados na figura 13, que são:

- 1° - Emissão de um raio  $\gamma$  idêntico ao absorvido (9 % de ocorrência).  
 2° - Emissão de um elétron pelo processo de conversão interna (91 % de ocorrência) [43].



**Figura 13:** Esquema da desexcitação do átomo de  $^{57}\text{Fe}$  [43].

O segundo processo ocorre devido à proximidade entre o núcleo e os elétrons mais internos e há uma probabilidade de que a energia de excitação do núcleo seja removida pela emissão deste elétron próximo, processo conhecido como conversão interna. Devido à vacância, no processo de conversão interna, deste elétron na camada, um outro elétron de uma camada adjacente deve ocupá-la, mas por ter energia maior, há a emissão de raios-x característicos da transição da camada eletrônica. Como vemos na figura 13, dos 91% dos elétrons de conversão, 63,7% são provenientes de raios-x de 5,6keV, elétrons Auger e outros elétrons e 27,3% são raios-x de 6,3keV.

Com isso, existem três possibilidades para a obtenção de um espectro Mössbauer: raios  $\gamma$  ( citados acima, na **Espectroscopia de Transmissão**), raios-x e elétrons.

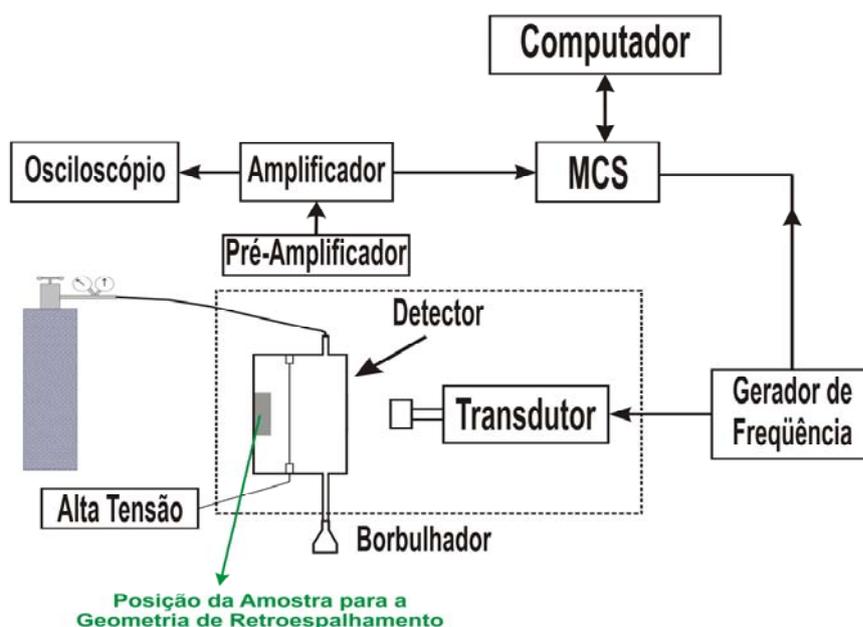
Se forem detectados os elétrons de conversão interna, temos **Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (ou CEMS, “Conversion Electrons Mössbauer**

*Spectroscopy*”), que é utilizada para medidas superficiais, pois alcança profundidades em torno de 0,4 a 0,5  $\mu\text{m}$  [44]. No entanto, se forem detectados os raios-X provenientes do mesmo processo de conversão interna, temos a **Espectroscopia Mössbauer de Raios-X de Conversão (ou CXMS, “Conversion X-Ray Mossbauer Spectroscopy”)** que é utilizada para informações de regiões mais internas, em torno de 20  $\mu\text{m}$  [45].

### 3.4.4 – ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

O equipamento básico da espectroscopia Mössbauer, mostrado em blocos na figura 14 consiste basicamente de:

- Uma fonte radioativa acoplada a um transdutor, responsável pelo movimento oscilatório longitudinal, através de um gerador de frequência.
- Um detector proporcional a gás, em cujo interior a amostra se encontra, cujo fio coletor é alimentado por uma diferença de potencial alta de até +1300V. Para o caso de medidas de retroespalhamento, o detector recebe um fluxo contínuo de gás, e para medidas de transmissão, o detector é lacrado com um gás padrão.
- Um sistema de aquisição de dados automatizado.

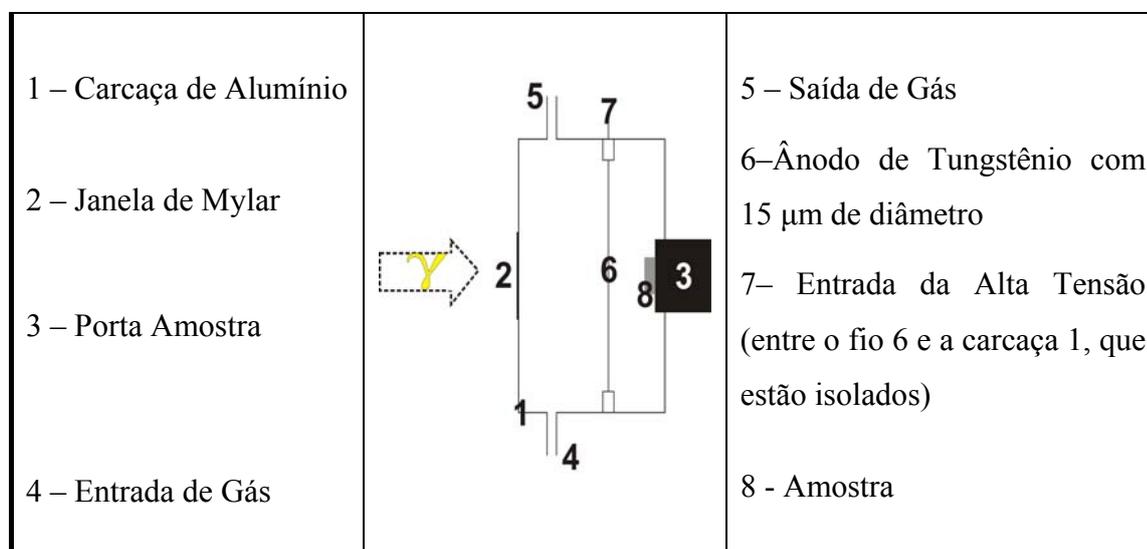


**Figura 14:** Esquema de blocos do Espectrômetro Mössbauer, para medidas com geometria de retroespalhamento.

Na figura 14 está demonstrado o esquema para a geometria de retroespalhamento; para a de transmissão, o detector é lacrado, não tendo borbulhador, entrada e saída de gás. Além disso, a amostra fica posicionada entre o detector e a fonte.

### 3.4.5 – DETECTOR PARA GEOM. DE RETROESPALHAMENTO

O detector utilizado, cujo esquema está na figura 15, é conhecido como detector proporcional com fluxo contínuo de gás.



**Figura 15:** Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás e seus componentes.

Este detector permite a detecção tanto de elétrons de conversão interna e Auger (CEMS), como de raios-x gerados no processo de conversão interna (CXMS). O que diferencia uma detecção da outra é o gás utilizado, sendo uma mistura gasosa de 95%Ar + 5%CH<sub>4</sub> para medidas de CXMS e 95%He + 5% CH<sub>4</sub> para CEMS. Neste trabalho, utilizamos CEMS.

O funcionamento do detector para o caso de CEMS é o seguinte:

1. Elétrons liberados na superfície da amostra são acelerados em direção ao ânodo (Figura 15-6).

2. Ao atingirem a região próxima ao fio, ganham energia suficiente para ionizar os átomos de He por colisão, devido ao alto campo elétrico.

3. Sucessivas ionizações acontecem no detector, fenômeno conhecido por cascata de ionizações.

3.1. Processos paralelos ocorrem, como a excitação dos átomos de He, que após desexcitação emitem fótons que produzem outros elétrons, pelo efeito fotoelétrico e a emissão secundária, os quais contribuem para o ruído de fundo do espectro.

3.2. Estes efeitos paralelos são reduzidos pela ação de gases poliatômicos (como CH<sub>4</sub>), que absorvem os fótons emitidos.

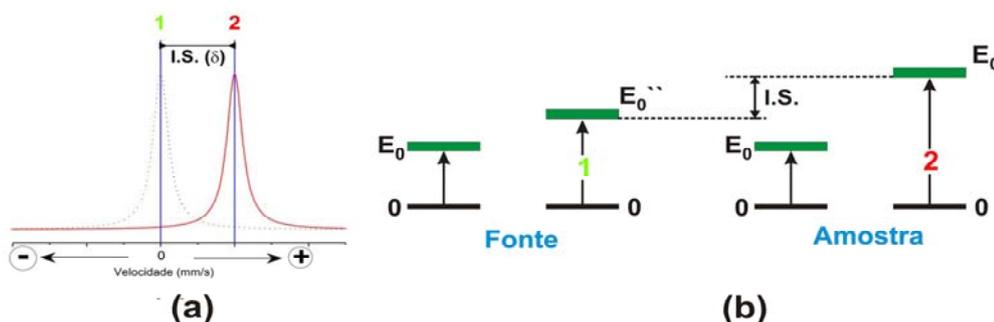
4. Pulsos elétricos são fornecidos pelo detector, os quais são proporcionais à energia dissipada em seu interior (ionizações).

### 3.4.6 – INTERAÇÕES HIPERFINAS

Os espectros obtidos pela Espectroscopia Mössbauer, para o isótopo <sup>57</sup>Fe, podem apresentar uma única linha de ressonância (singlete), duas linhas (dubleto) ou seis linhas (sexteto magnético). Estas linhas são referentes às interações hiperfinas, que ocorrem entre o núcleo emissor, da amostra, e os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor [41].

#### 3.4.6.1 - Interação Hiperfina de Monopolo Elétrico – Singlete

A interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo, que resulta no deslocamento dos níveis de energia do núcleo (“Isomer Shift”), representado I.S. ou  $\delta$ , como mostra a figura 16. A medida apresenta apenas o pico (2) à direita.

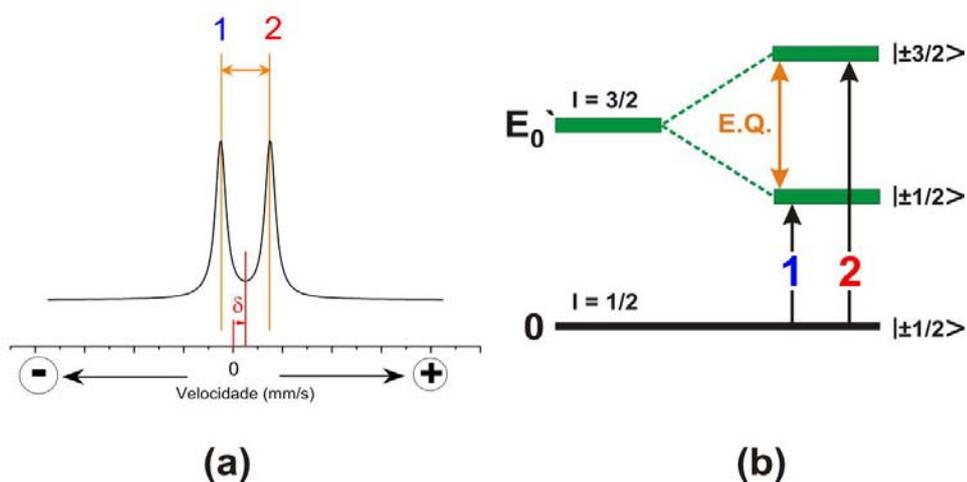


**Figura 16:** (a) Espectro obtido na forma de singlete e (b) o esquema do deslocamento dos níveis de energia do núcleo.

### 3.4.6.2 - Interação Hiperfina de Quadrupolo Elétrico – Dubleto

A distribuição de cargas para núcleos em certos estados nucleares não são esféricas, e geram o momento de quadrupolo nuclear ( $Q$ ), que é a medida do desvio da simetria esférica da carga nuclear.

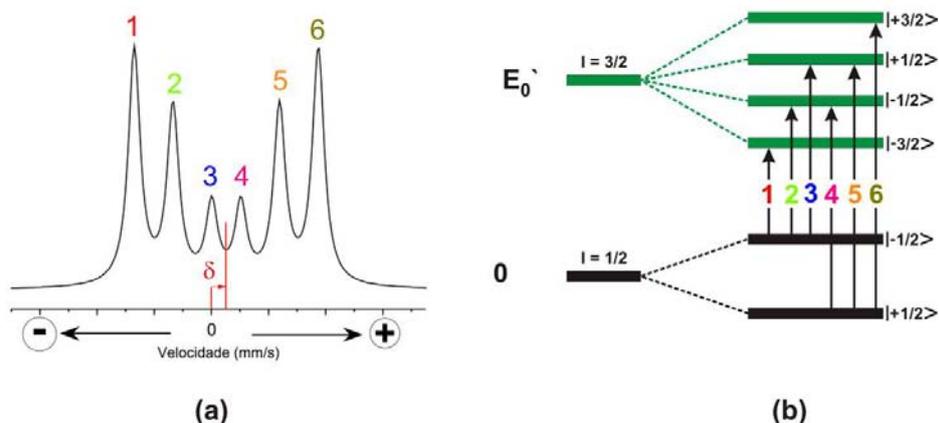
Assim, a interação do núcleo absorvedor com a sua vizinhança se dá através desta sua propriedade,  $Q$ , com o gradiente de campo elétrico presente na posição que ele ocupa. Essa interação dará origem a um dubleto, por causa do desdobramento dos níveis envolvidos, em seus subníveis, permitidos pelas regras de seleção, conforme as duas ilustrações da figura 17.



**Figura 17:** (a) Espectro obtido na forma de dubleto e (b) o esquema do desdobramento quadrupolar.

### 3.4.6.3 - Interação Hiperfina Magnética – Sexteto

O núcleo absorvedor, que apresenta momento dipolar magnético nuclear  $\mu_{\text{nuc}}$ , interage com o campo magnético produzido pela vizinhança (do núcleo da amostra), na posição por ele ocupada. Esta interação dá origem ao sexteto, por causa do desdobramento dos níveis envolvidos em seus subníveis e conseqüentes transições, que são permitidas pelas regras de seleção, conforme as duas ilustrações da figura 18.



**Figura 18:** (a) Espectro obtido na forma de sexteto e (b) o esquema do desdobramento magnético.

### 3.4.6.4 – Intensidade das linhas Espectrais

Para uma análise mais completa de um espectro é necessário conhecer as intensidades relativas de suas linhas espectrais, que são uma consequência da probabilidade de transição radiativa de um estado inicial e final, dada pelo produto do quadrado do coeficiente de Clebsch-Gordan ( $C^2$ ) e o eixo de quantização e a direção de propagação ( $\theta$ ) dos raios  $\gamma$  [45]. No caso dos dubletos,  $\theta$  é o ângulo entre a componente  $z$  do gradiente de campo elétrico e a direção do raio  $\gamma$ , e no caso dos sextetos é o ângulo entre o campo magnético efetivo e a direção do raio  $\gamma$ .

#### 3.4.6.4.1 – Intensidade dos Dubletos

Para o caso dos dubletos as intensidades relativas das linhas 1 e 2, apresentadas na figura 17, são dadas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} A_1(\theta) &= 4 + 6\text{sen}^2\theta \\ A_2(\theta) &= 6 + 6\text{cos}^2\theta \end{aligned} \quad (5)$$

Portanto a relação destes picos é:

$$A_1(\theta) : A_2(\theta) = 2 + 3\text{sen}^2\theta : 3 (1+\text{cos}^2\theta) \quad (6)$$

Para amostras policristalinas observa-se que o dubleto é simétrico, ou seja,  $A_1(\theta) = A_2(\theta)$ . Porém pode ser observada uma assimetria que pode ser explicada por uma textura induzida acidentalmente, na maioria dos casos, ou devido ao efeito Goldanskii-Karyagin [46-47], muito raro, que ocorre em cristais muito anisotrópicos.

### 3.4.6.4.2 – Intensidade dos Sextetos

Para o caso dos sextetos as intensidades relativas das linhas 1 a 6 , apresentadas na figura 18, são dadas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} A_1(\theta) &= A_6(\theta) = 3 (1+\text{cos}^2\theta) \\ A_2(\theta) &= A_5(\theta) = 4 (1-\text{cos}^2\theta) \\ A_3(\theta) &= A_4(\theta) = (1+\text{cos}^2\theta) \end{aligned} \quad (7)$$

Portanto a relação destes picos é:

$$\begin{aligned} A_1(\theta) : A_2(\theta) : A_3(\theta) : A_4(\theta) : A_5(\theta) : A_6(\theta) &= \\ = 3 (1+\text{cos}^2\theta) : 4 (1-\text{cos}^2\theta) : 1+\text{cos}^2\theta : 1+\text{cos}^2\theta : 4 (1-\text{cos}^2\theta) : 3 (1+\text{cos}^2\theta) \end{aligned} \quad (8)$$

A partir destas relações, temos:

- $\frac{A_1(\theta)}{A_3(\theta)} = 3$
- $0 \leq \frac{A_2(\theta)}{A_3(\theta)} \leq 4$

No caso de amostras policristalinas ou de uma lâmina desmagnetizada, como o caso da lâmina de  $\alpha$ -Fe utilizada para calibrar a velocidade longitudinal da fonte, temos a relação das intensidades de 3:2:1:1:2:3.

Por outro lado, se o campo hiperfino for perpendicular ao feixe de radiação, ou seja,  $\theta = \pi/2$ , temos a relação de intensidade de 3:4:1:1:4:3.

### 3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

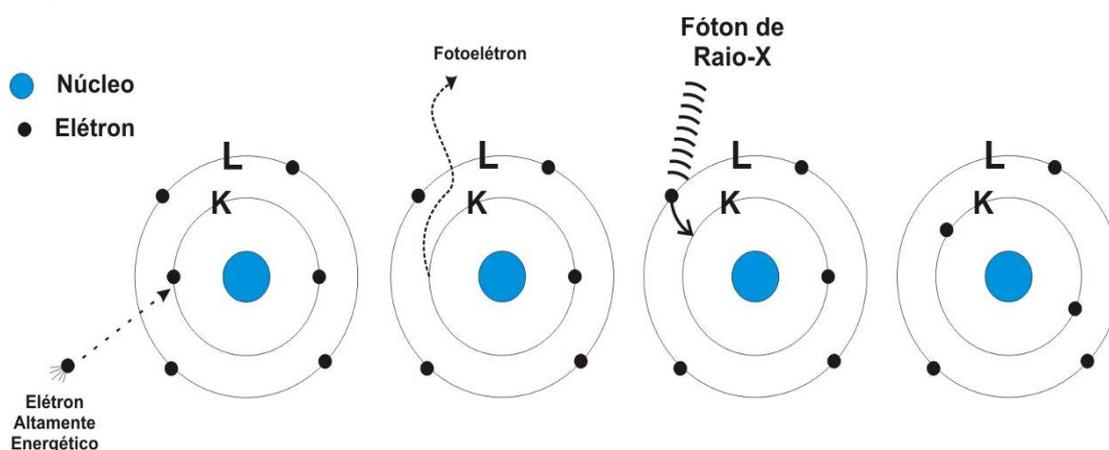
A difração de Raios-X é uma técnica utilizada na identificação e determinação das estruturas cristalinas dos materiais.

O método mais utilizado para produção de raios-X é através da colisão de elétrons de alta energia (gerados no cátodo do tubo catódico) com um alvo metálico (ânodo) [48]. Esta colisão produz dois tipos de raios-X.

O primeiro tipo acontece por causa da desaceleração do elétron na penetração do ânodo, conhecida como “bremsstrahlung” ou espectro contínuo.

O segundo tipo acontece quando o elétron acelerado “arranca” um elétron de uma camada mais interna, geralmente a camada K, e outra camada mais externa preenche essa vacância, mas devido ao fato de ter maior energia, libera este excedente em forma de fóton de raio-X, como mostra a figura 19, conhecido como espectro característico. Como possuem um comprimento de onda bem determinado, característico da amostra, são utilizados para a sua identificação.

Assim, o espectro de raio-X é formado pela superposição do espectro contínuo e característico. Aumentando-se a diferença de potencial do tubo catódico, que favorece o espectro característico e utilizando-se alguns filtros para filtrar os raios-x do espectro contínuo, pode-se selecionar os raios-x do espectro característico com determinado comprimento de onda.



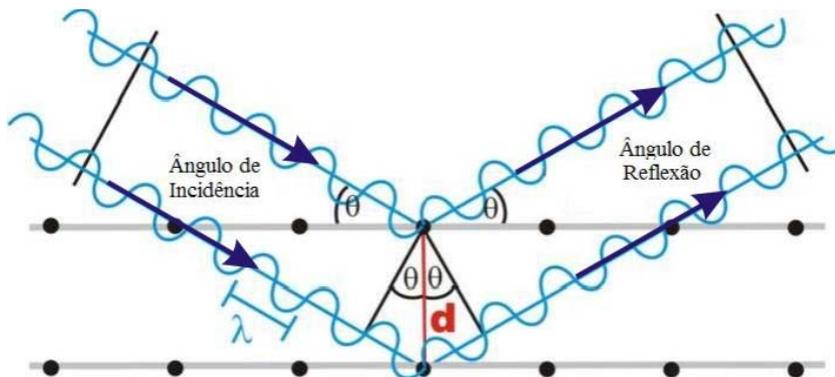
*Figura 19: Visão a nível atômico da produção de Raios-X.*

Quando o feixe de Raios-X incide na amostra, ocorrem picos de difração deste feixe, somente quando as reflexões de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, como mostra a figura 20.

Considerando que os planos paralelos da rede são separados por uma distância  $d$  (indicada na figura 20 em vermelho), a diferença de caminho percorrida pelos feixes refletidos é  $2d\text{sen}\theta$ , e como a interferência construtiva somente ocorre quando a diferença de caminho for igual a múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe, temos a conhecida Lei de Bragg que é expressa [49] pela equação:

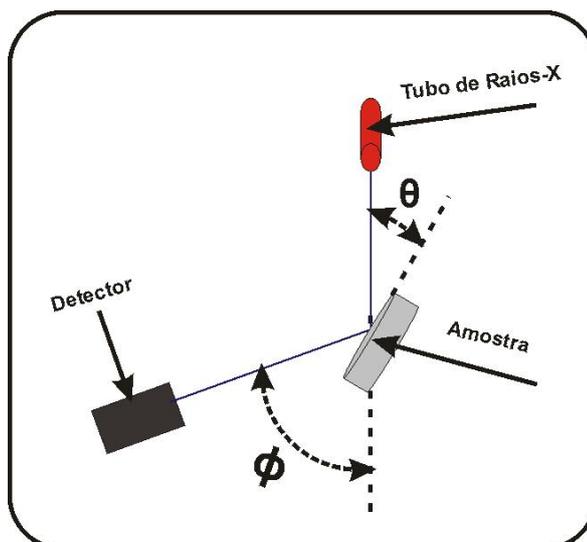
$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (9)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do alvo metálico,  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar do material e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe.



**Figura 20:** Esquemática da lei de Bragg

O Difratorômetro, apresentado na figura 21, é composto basicamente de um tubo, que emite os feixes de raios-x, um porta-amostra e um detector. O tubo de raios-X varia o seu ângulo em  $\theta$  em relação à amostra e o detector varia o seu ângulo em  $\phi$  em relação ao feixe de raios-X, onde  $\phi = 2\theta$ .



**Figura 21:** Esquema simplificado de um Difratômetro de Raios-X

Os feixes de Raios-X são emitidos em diferentes ângulos ( $\theta$ ) e após interação com o material é detectado o número de eventos referentes a cada ângulo  $\theta$ , denominado intensidade ou contagem. Colocando a intensidade em função do ângulo de espalhamento ( $\Phi = 2\theta$ ), obteremos um gráfico, denominado difratograma. A partir dos picos presentes nos difratogramas, consegue-se identificar as estruturas cristalinas das fases presentes na amostra.

### 3.6 – CORROSÃO METÁLICA

Corrosão metálica, sendo em geral um processo espontâneo, pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, com ou sem esforços mecânicos. Estas deteriorações representam alterações prejudiciais indesejáveis aos materiais, tais como: desgastes, alterações químicas ou estruturais, tornando-os inadequados para uso [50].

O estudo da corrosão é de grande importância, pois aparece em várias atividades no dia-a-dia, tais como: indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, construção civil, automobilística, meios de transporte, comunicação, odontologia, medicina, etc. Essas atividades apresentam investimentos significativos e exigem durabilidade e resistência à corrosão dos materiais constituintes, para que evite danos,

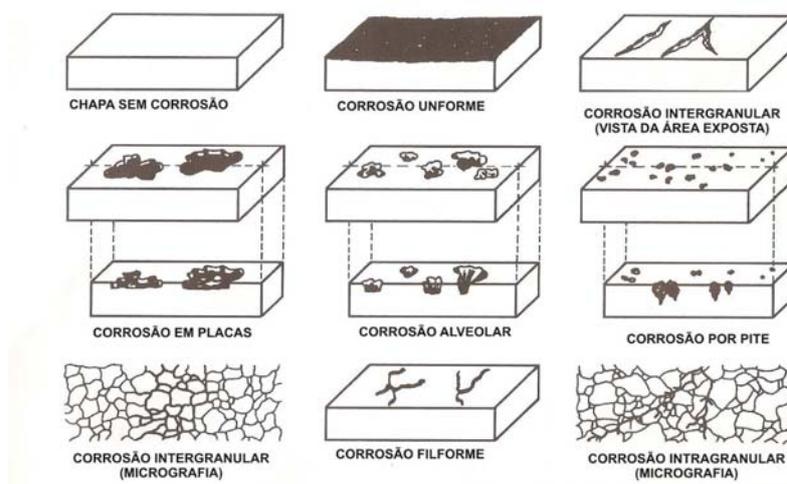
tanto materiais como pessoais. Por exemplo, no estudo da corrosão em biomateriais, uma maior resistência à corrosão poderia indicar uma maior durabilidade destes materiais no organismo, além de um aumento de biocompatibilidade e uma diminuição de infecção, devido ao(s) produto(s) de corrosão liberados.

### 3.6.1 – TIPOS (OU FORMAS) DE CORROSÃO

Os tipos (ou formas) de corrosão podem ser classificados segundo a sua morfologia (aparência ou forma de ataque), as causas ou mecanismos da corrosão, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque.

A figura 22 apresenta algumas das formas de corrosão mais típicas encontradas nos materiais metálicos, que são:

- Uniforme:** também conhecida por corrosão generalizada, ocorre em toda a extensão da superfície do material metálico, ou seja, ocorre uma perda homogênea de sua espessura.
- Por Placas:** ocorre em regiões da superfície do material metálico e não em toda a sua superfície, formando placas com escavações.
- Alveolar:** corrosão mais localizada e profunda, aonde forma sulcos semelhantes a alvéolos, com profundidade geralmente maior que o diâmetro superficial.
- Puntiforme ou por Pite:** ocorre em pequenas áreas localizadas na superfície do material metálico. A profundidade da corrosão por pite é geralmente maior do que o diâmetro superficial.
- Intergranular:** ocorre entre os grãos da rede cristalina do material, perdendo suas propriedades mecânicas, no qual o material pode fraturar quando for exposto a esforços mecânicos.
- Intragranular:** semelhante ao anterior, porém ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico.
- Filiforme:** ocorre sobre a forma de finos filamentos não profundos, que se propagam em diferentes direções, mas que não se cruzam.



**Figura 22:** Esquema dos tipos de corrosão[51]

Dentre estes tipos (ou formas) de corrosão, pode-se considerar que a corrosão por pite é uma das mais destrutivas, principalmente em materiais que formam camadas passivas e em meio a soluções aquosas que contêm apreciáveis concentrações de íons halogênios, em especial, íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) [52]. Teoricamente, estes íons penetram na camada passiva através de poros e/ou defeitos (trincas, vacâncias, etc) mais facilmente do que outros íons, por exemplo, os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Com isto, devido à ação agressiva, principalmente dos pequenos íons cloreto, a camada passiva fica enfraquecida localmente.

O processo de desenvolvimento da corrosão por pite ocorre em três etapas, como mostra a figura 23:

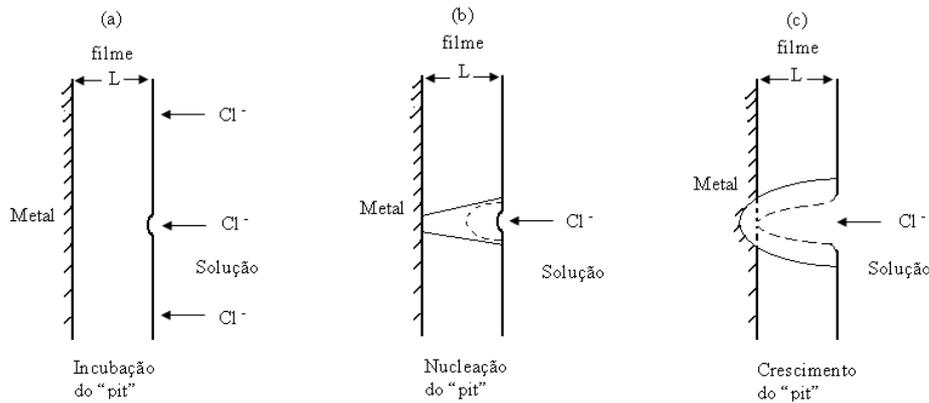
**1ª Etapa - Incubação (a):** penetração do íon na camada passiva, aumentando sua condutividade iônica, conseqüentemente, ocasionando ataque anódico localizado.

**2ª Etapa - Nucleação (b):** adsorção do íon na interface (camada passiva-solução), baixando a energia interfacial, ocasionando fraturas ou deslocamento da camada [51].

**3ª Etapa - Crescimento (c):** dissolução do substrato metálico.

No início, a formação do pite é lenta, mas, uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para seu contínuo crescimento, por exemplo, a

diminuição local do pH, acelerando o processo de corrosão. A manutenção deste processo autocatalítico só é possível caso não ocorra repassivação da superfície dos pites [53-54].



**Figura 23:** Esquema do processo de desenvolvimento da corrosão por pite [55].

Na corrosão por pite, há pouca perda da massa do material, o que dificulta a sua detecção. Devido a isto, os componentes metálicos sofrem falhas, sem ao menos terem sido detectadas antes, o que prejudica o seu funcionamento, ocasionando custos inesperados adicionais às indústrias.

Uma maneira conveniente e precisa para avaliar a susceptibilidade de um material metálico à corrosão é a utilização de métodos eletroquímicos [50, 56-58].

### 3.6.2 – MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

A maioria dos métodos eletroquímicos desenvolvidos é auxiliada por instrumentos denominados potenciostatos/galvanostatos, que facilitam e expandem as aplicações de técnicas e análises eletroquímicas.

Entre os inúmeros métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental [51]. Este método consiste em realizar uma eletrólise, onde se utiliza como eletrodo o material a ser estudado e eletrólito o meio, cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido de dois modos:

- **Potenciais de eletrodo controlados:** quando se medem os valores de corrente em função do potencial aplicado.
- **Corrente de eletrólise controlada:** quando se medem os valores do potencial

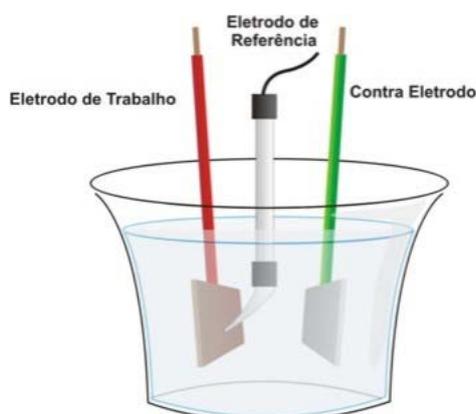
em função da corrente aplicada.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos em laboratório, o material a ser estudado (eletrodo) e o meio em que será feito o ensaio (eletrólito) são colocados em uma célula, conhecida como célula de polarização.

### 3.6.2.1 – Célula de polarização

Uma montagem clássica desta célula, como mostra a figura 24, é composta por três eletrodos:

- **Eletrodo de Trabalho:** é o material metálico do qual se deseja fazer o ensaio de corrosão;
- **Eletrodo de Referência:** é um eletrodo estável (ou seja, os componentes químicos do eletrodo não podem reagir com as espécies do meio em que se encontra) e reprodutível (ou seja, após a passagem de corrente – polarização - o eletrodo deve voltar rapidamente ao equilíbrio inicial), usado para medir o potencial de outros eletrodos [59];
- **Contra-Eletrodo:** também chamado de eletrodo auxiliar, geralmente é um eletrodo de platina.

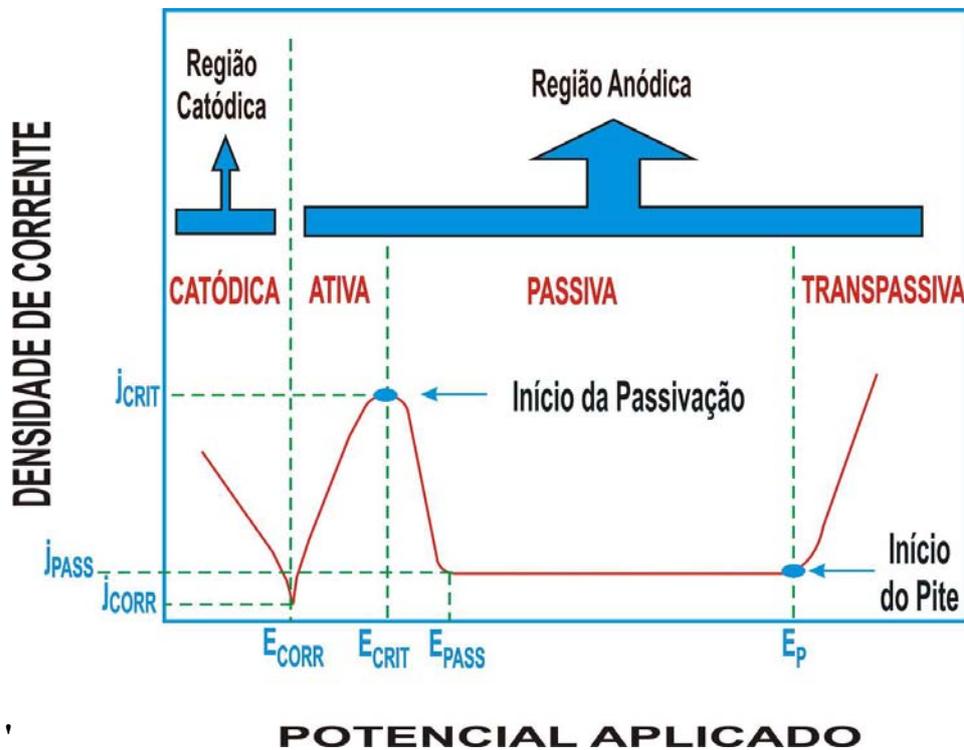


*Figura 24: Esquematização de uma célula eletroquímica de três eletrodos [60].*

Para exemplificar como ocorre o processo de polarização, será utilizado o método potenciodinâmico ou potenciocinético. Este método consiste na variação contínua ou em degraus do potencial aplicado em função do tempo, entre o eletrodo de trabalho e o de referência. O registro imediato da corrente, entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, em função da variação de potencial, implicará em uma curva de polarização.

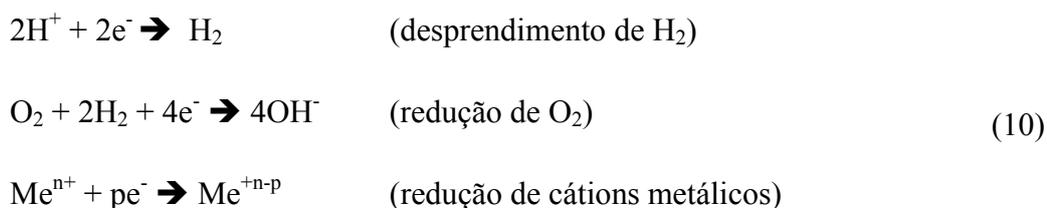
### 3.6.2.2 - Curva de polarização

As curvas de polarização podem ser catódicas, anódicas ou catódico-anódicas. A figura 25 representa esquematicamente uma curva de polarização catódico-anódica, para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões da curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse.



**Figura 25:** Representação esquemática de uma Curva de Polarização Catódico-Anódica.

Na curva de polarização catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico [61]. As reações mais freqüentes nesta região são:



No estudo da corrosão pelo processo eletroquímico, é vantajoso controlar os efeitos catódicos e anódicos separadamente, o que é feito provocando a polarização no sentido de favorecer um dos processos.

Na ocorrência simultânea, são estabelecidas as correntes catódicas ( $i_c$ ) e anódica ( $i_a$ ) na superfície do metal, conduzindo a um potencial de equilíbrio, denominado: Potencial de Corrosão ( $E_{\text{CORR}}$ ). Neste potencial,  $i_c$  e  $i_a$  são iguais em magnitude e compõem a corrente de corrosão ( $I_{\text{CORR}}$ ).

À medida que se aumenta o potencial, a densidade de corrente (esta medida é diretamente proporcional à taxa de corrosão) também aumenta, até atingir, a densidade de corrente ( $I_{\text{CRIT}}$ ) e o Potencial ( $E_{\text{CRIT}}$ ) Crítico de Passivação, onde ocorre a transição ativo-passiva.

No intervalo do potencial da  $E_{\text{CORR}}$  e  $E_{\text{CRIT}}$ , temos a primeira divisão da região anódica, conhecida como região de dissolução ativa, onde há adsorção ativa do oxigênio, para a formação de um óxido na superfície do eletrodo metálico, do tipo:



Na segunda divisão, temos a formação de óxido sobre a superfície do metal, ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre a superfície e os íons em solução. Essa região é chamada de passiva, e vai desde o potencial  $E_{\text{CRIT}}$  até o potencial de pite ( $E_p$ ), e apresenta uma densidade de corrente mínima de passivação ( $I_{\text{PASS}}$ ).

Após o  $E_p$ , o equilíbrio não existe mais e o material volta a apresentar dissolução devido à ruptura de sua camada passivadora superficial. Esta corresponde à terceira região da curva de polarização anódica, denominada: Transpassiva. A reação que ocorre nesta região é do tipo:



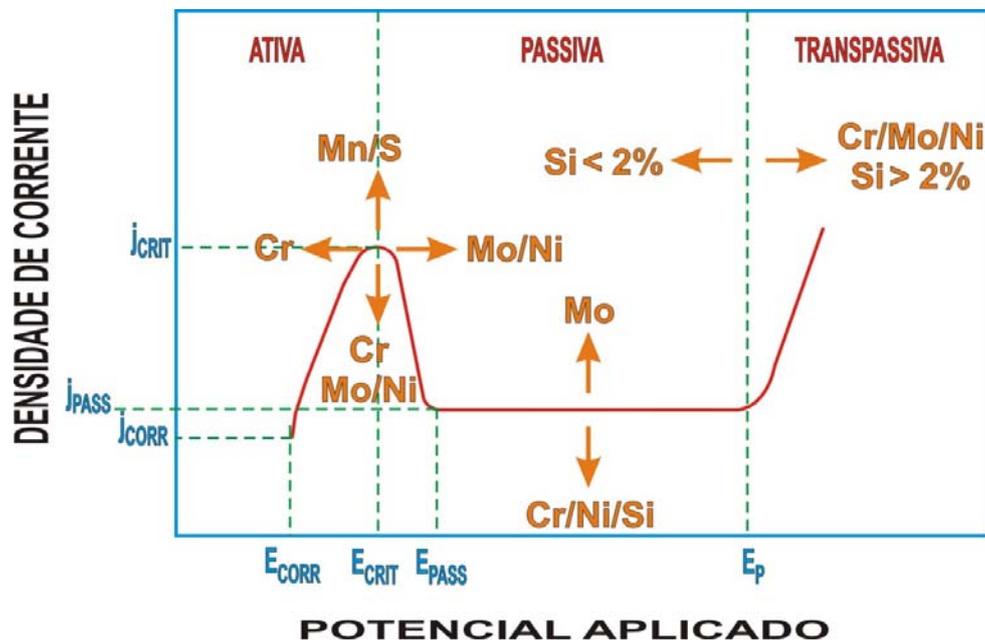
As melhores características de resistência à corrosão em um material metálico ocorrem quando ele apresentar as seguintes combinações [51]:

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 potencial de Pite.

### **3.6.3– INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Como foi visto na seção 3.1.2, o aço inoxidável apresenta em sua constituição alguns elementos de liga, que são importantes para a resistência à corrosão do material. A figura 26 mostra uma curva de polarização anódica de um aço inoxidável, e como os elementos de liga deste aço afetam as regiões desta curva.

Os elementos cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio contribuem para o aumento da resistência à corrosão por pite, enquanto que enxofre e carbono, principalmente se o aço estiver sensibilizado, diminuem esta resistência. O Silício, por sua vez, na presença de Molibdênio aumenta a resistência, enquanto que na sua ausência, diminui.



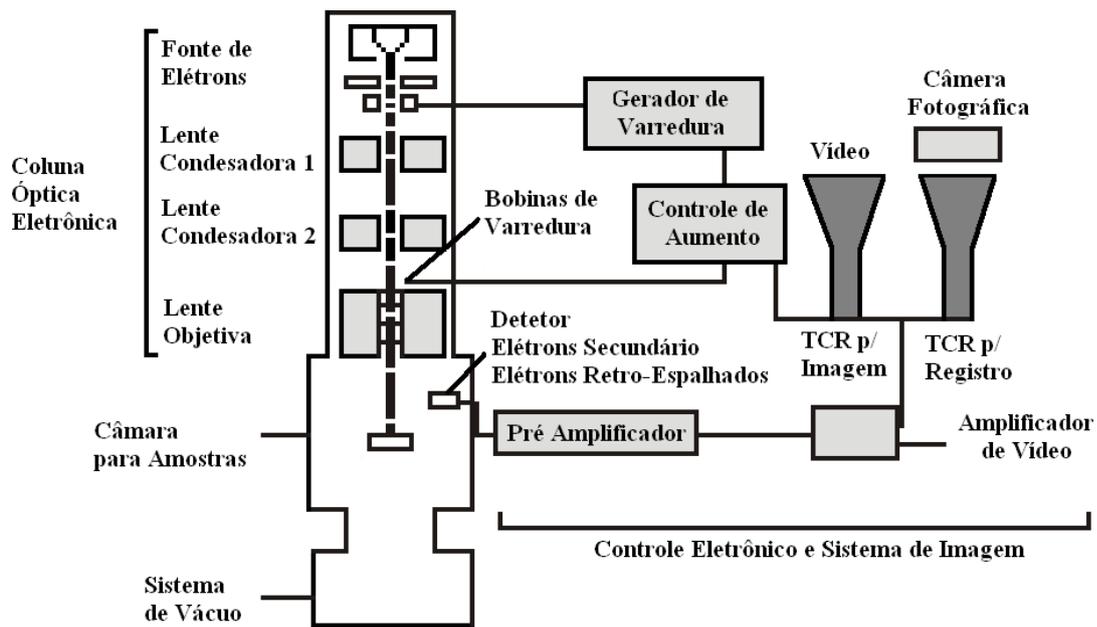
*Figura 26: Efeito dos Elementos de liga sobre o comportamento da curva de polarização anódica no aço inoxidável [11].*

### 3.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

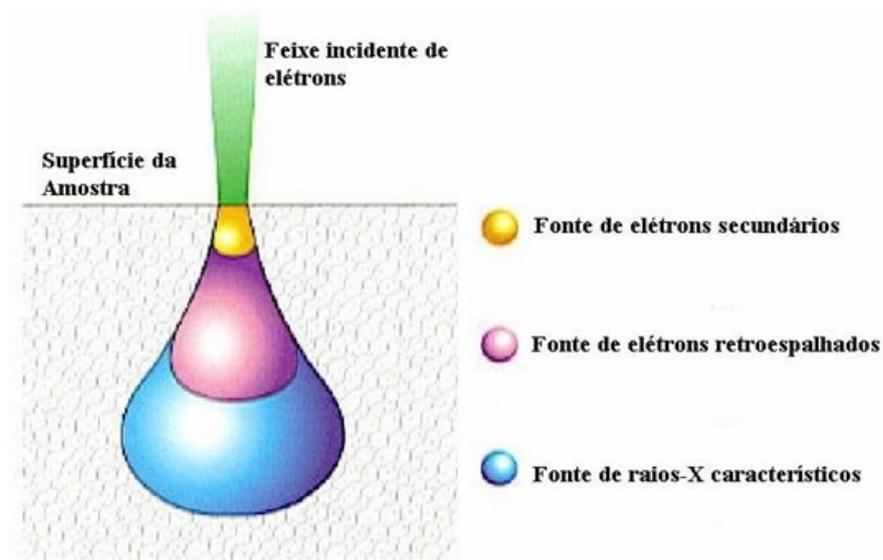
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica geralmente utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons.

O MEV, esquematizado na figura 27, consiste basicamente de uma coluna ótica eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão.

Uma fonte de elétrons produz um feixe de elétrons divergentes de alta energia, que passa por lentes condensadoras que diminuem o seu diâmetro e é focalizado num ponto da amostra, através da lente objetiva. Esta região de interação entre o feixe e amostra é conhecida como volume de interação, ilustrado na figura 28, que resulta na emissão de elétrons (retroespalhados, secundários e Auger) e raios-X.



*Figura 27: Componentes básicos de um MEV [62].*



*Figura 28: Esquema do volume de interação [63].*

Os elétrons retroespalhados são utilizados quando se deseja diferenciar regiões com composições diferentes, cuja imagem formada mostra contrastes diferentes para cada composição.

Quando são emitidos elétrons Auger e raios-x, as energias emitidas são características do material (amostra) que os gerou, informando assim a composição química do material.

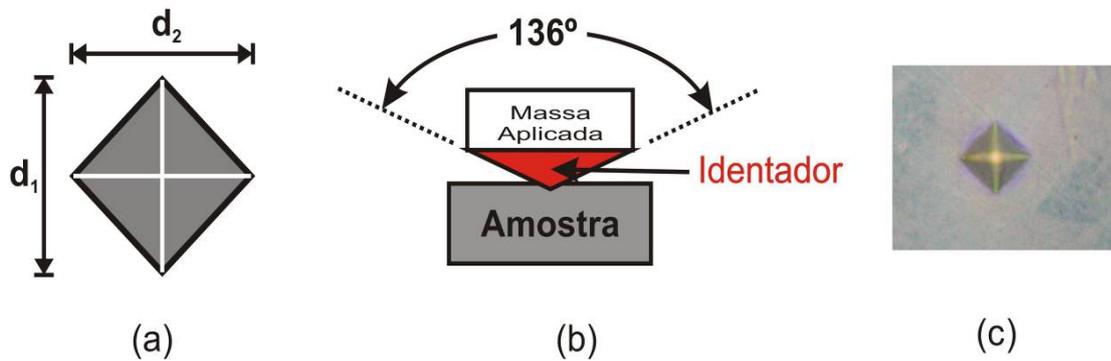
Os elétrons secundários são os mais importantes, pois fornecem imagens com maior resolução. Como queremos a informação da espessura da camada nitretada, precisamos das informações topológicas que são obtidas através destes elétrons, que são elétrons de baixa energia, da ordem de 50eV, e são formados pela excitação de elétrons que estão fracamente ligados com o núcleo.

O sinal coletado pelos detectores é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar. Quanto menor esta área da superfície varrida, maior será o aumento da imagem obtida [64].

A razão principal da utilização do MEV está associada ao seu alto poder de resolução, que pode chegar à ordem de 3.0 nm e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional [62].

### **3.8 – ENSAIO DE DUREZA**

Para determinarmos o valor da dureza de um material, temos vários métodos de ensaio. Dentre eles temos a Dureza Vickers, que foi proposto em 1925 por Smith e Sandland [65]. O microdurômetro, aparelho utilizado para fazer o ensaio, é constituído de um microscópio ótico e um indentador. Este é uma pirâmide de diamante, de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas, como mostra a figura 29-b, e a dureza se baseia na resistência que o material oferece à penetração da pirâmide, sob uma determinada carga.



**Figura 29:** (a) diagonais da pirâmide que são impressas na amostra, (b) esquema de um identador, (c) visão no microscópio depois do processo de indentação.

O valor de dureza Vickers, dada em HV (hard vickers), é a razão da carga aplicada ( $F$ ) pela área da pirâmide que penetrou na amostra ( $A$ ), esquematizada na figura 29-a, deixada no corpo analisado.

$$Dureza = \frac{F_{Aplicada}}{A_{Pirâmide}} \quad (13)$$

O aparato que faz o ensaio não fornece o valor da área da pirâmide, mas através do microscópio, consegue-se retirar as medidas das diagonais ( $d_1$  e  $d_2$ ) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide e com isso se calcula a área da pirâmide, dada por:

$$A = \frac{(d_1 + d_2)^2}{8 \cdot \text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (14)$$

Portanto o valor da dureza será:

$$Dureza = \frac{7,4175}{(d_1 + d_2)^2} \cdot F_{Aplicada} \quad (15)$$

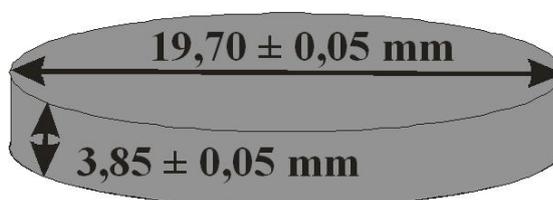
## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo abordamos as etapas envolvidas no processo, apresentando a preparação das amostras, as técnicas de caracterização usadas para a coleta dos dados e ainda discutimos a sua análise para a obtenção dos resultados.

### 4.1 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRAS

No presente trabalho o aço inoxidável AISI 316L da Villares Metals foi utilizado, com a composição de 0,03 % C, 17,0 % Cr, 10,0 % Ni, 2,15 % Mo e 70,82 % Fe.

As amostras foram usinadas em formato de moeda com diâmetro de  $19,70 \pm 0,05$  mm e espessura de  $3,85 \pm 0,05$  mm, como mostra a figura 30.



*Figura 30: Esquemática das dimensões das amostras*

Após a usinagem, as amostras foram limpas em lavadora ultra-som e então polidas inicialmente em lixas d'água com as seguintes granulações: 220, 320, 420, 600, 1200 e posteriormente em alumina de  $1,0 \mu\text{m}$  e  $0,3 \mu\text{m}$ . Na troca de cada lixa e alumina era feita a limpeza da amostras na lavadora ultra-som para evitar contaminação de uma lixa em outra e também da alumina. No final as amostras eram limpas no ultra-som novamente em solução de etanol para retirada de qualquer resíduo de graxa ou outro contaminante que pudesse comprometer os resultados. Quando fora de uso, as amostras eram acondicionadas em vácuo em um dessecador, para evitar a formação de óxidos na superfície.

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

## 4.2 – NITRETAÇÃO A PLASMA

Apresentamos as características do nitretador utilizado, bem como os parâmetros usados.

### 4.2.1 – NITRETADOR UTILIZADO

O nitretador utilizado, do Grupo de Interações Hiperfinas, do Departamento de Física da UFSCar, cuja foto é apresentada na figura 31 e cujo esquema foi apresentado na figura 09, apresenta os seguintes componentes:

- Câmara em formato cilíndrico de aço inoxidável 316L hermeticamente fechada (figura 09-4);
- Um sistema de vácuo que chega a pressões de  $10^{-6}$  mbar, formado por uma bomba mecânica (figura 09-B.M.), marca BOC Edwards modelo E2M18, e uma bomba difusora (figura 09-B.D.), marca BOC Edwards modelo 100/300M;
- Uma fonte de potência alimentada por corrente alternada, com uma tensão máxima de 800V e corrente suficiente para aquecer a peça a uma temperatura entre 350 e 650° C.
- Saída para medida de pressão (figura 09-2), com medidor tipo “barocel” marca BOC EDWARDS modelo 658AB e para medida de temperatura (figura 09-6), um termopar do tipo K;
- Um sistema de controle do fluxo de gás, formado por um controlador da marca BOC EDWARDS modelo 1605 e um “mass-flow” da marca BOC Edwards modelo 826-SérieB;
- Sistema de leitura e ajuste de pressão do gás, tensão, corrente, frequência e ciclo da fonte de alimentação;
- Porta amostra, com diâmetro de  $10,00 \pm 0,05$  cm.



*Figura 31: Foto do Nitretador utilizado*

#### **4.2.2 - CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS DA NITRETAÇÃO**

As condições estipuladas neste trabalho foram:

- Fixamos a pressão em 6 mbar da atmosfera de 20% N<sub>2</sub> e 80% H<sub>2</sub>.
- Variamos os valores de temperatura (350°, 400° e 450° C) e tempo (3, 4 e 5 h).

O procedimento para a nitretação é:

1. Coloca-se a amostra dentro da câmara, fechando-a e diminuindo a pressão até aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$  mbar;
2. Introduce-se o gás de trabalho na câmara até a pressão de 0,4 mbar e novamente diminui-se a pressão até  $3 \times 10^{-5}$  mbar. Este processo é repetido três vezes para limpar a câmara de outros gases que não o utilizado no trabalho;
3. Introduce-se o gás novamente até a pressão de 1,0 mbar;
4. Liga-se a fonte de alimentação, e aumenta-se a tensão na câmara até se observar uma luminescência;
5. Neste ponto começa o bombardeamento iônico, o qual provoca o aquecimento e a eliminação de impurezas na superfície da amostra;

6. A partir daí a tensão vai sendo aumentada até chegar à temperatura de trabalho;
7. Na temperatura desejada, começa-se a contar o tempo do trabalho;
8. No final, diminui-se a pressão novamente para  $10^{-2}$  mbar e ao mesmo tempo diminui-se a tensão até “apagar” o plasma, desligando-se a fonte de alimentação;
9. Após o resfriamento natural, a amostra é retirada da câmara e guardada no dessecador.

### **4.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **4.3.1 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

Por se tratar de amostras espessas, foi utilizada a geometria de retro-espalhamento. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, com uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de Rh, com atividade nominal de 100mCi (em junho/2008), e uma velocidade longitudinal de  $8,03 \pm 0,01$  mm/s, cuja calibração foi realizada com uma chapa de  $\alpha\text{-Fe}$  com 25  $\mu\text{m}$  de espessura.

##### **4.3.1.1 – Espectrômetro Mössbauer utilizado**

As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Interações Hiperfinas, do Departamento de Física da UFSCar. O equipamento utilizado, cuja foto é apresentada na figura 32 e cujo esquema de blocos foi apresentado na figura 14, é formado pelos seguintes componentes:

- Pré-Amplificador de Corrente: Marca Ortec modelo 142PC;
- Amplificador de Corrente: Marca Ortec modelo 571;
- Analisador Multicanal: Placa PerkinElmer EG&G MCS-Plus acoplada a um computador 486;
- Gerador de frequência: Marca Fascomtec modelo MR-351;
- Transdutor eletromecânico: Marca Vissel modelo MR-260A, com onda triangular.

- Detector proporcional de fluxo de gás, de alumínio, construído no próprio laboratório, onde o esquema foi apresentado na figura 15 da página 24. Foi utilizada a mistura gasosa de 95% He + 5% CH<sub>4</sub>, para as medidas de CEMS.

Além destes componentes, também foram usados um osciloscópio da Marca Hitachi modelo V-355, para verificar o sinal do amplificador e um borbulhador, para controle da quantidade de gás que passava pelo detector.



*Figura 32: Foto do Espectrômetro Mössbauer utilizado*

#### **4.3.1.2 - Análise dos espectros**

Para a análise dos espectros obtidos utilizamos um software de análise, WinFitting 2000, desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O programa ajusta o espectro através da soma das funções Lorentzianas de cada sítio colocado, que se referem às diversas fases formadas. Há várias maneiras de usar o programa, uma delas, através do ajuste das áreas. Os parâmetros que podem ser ajustados, para cada sítio, são: o campo hiperfino magnético (H) dado em kOe, o desdobramento quadrupolar (EQ) dado em mm/s, o deslocamento isomérico (IS) dado em mm/s, a largura ( $\Gamma$ ) do pico, à meia altura, dada em mm/s, além da área da curva

lorentziana, que representa a porcentagem daquele sítio, naquele ajuste. Após comparação dos dados ajustados de H, EQ e IS para cada sítio, com dados da literatura, identifica-se a fase formada, e a sua porcentagem na amostra. Obtem-se assim as fases presentes na amostra e as suas áreas relativas.

#### 4.3.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A medida de difração de raios-X (DRX) é complementar à análise por espectroscopia Mössbauer, já que esta não consegue detectar nitretos de cromo, o que é realizado pela DRX. No entanto, existe uma dificuldade intrínseca devido ao alargamento dos picos de difração da fase presente  $\gamma_N$ . Esses picos se localizam na região daqueles dos nitretos de ferro, mascarando-os.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O difratômetro utilizado é um RIGAKU modelo Geigerflex, cuja foto é apresentada na figura 33, sendo equipado com um monocromador de carbono e alvo de  $CuK\alpha$ , com comprimento de onda de  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Foi utilizada uma potência de 1000W (Tensão de 40kV e Corrente de 25mA) e fendas de 1mm no tubo e de 1mm no detector.



*Figura 33: Foto do Difratômetro utilizado*

Os difratogramas foram medidos na condição  $2\theta/\theta$  contínuo com passo de  $0,02^\circ$  com tempo de exposição de 2 segundos, em uma faixa de  $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ .

#### 4.3.2.1 – Identificação das fases formadas

A análise dos difratogramas é comparativa, para isso necessitamos das informações cristalográficas das fases formadas. Com estas informações a comparação pode ser feita ou através de um “software” especializado ou plotando os picos juntamente com os difratogramas e uma posterior análise visual.

As informações cristalográficas foram adquiridas no banco de dados da “CRYSTMET<sup>®</sup>”, bastante atualizado e disponibilizado pela CAPES, através do Portal da Pesquisa ([www.portaldapesquisa.com.br](http://www.portaldapesquisa.com.br)).

Através desta base de dados foi feita uma pesquisa sobre os possíveis nitretos formados nas amostras nitretadas, e utilizamos, assim, os padrões de DRX mais recentes e aceitos pela comunidade científica. Nossa análise foi feita através da “plotagem” dos picos de difração dos padrões de cada fase, juntamente com os picos de difração experimentais.

#### 4.3.2.2 – Concentração de nitrogênio na fase $\gamma_N$

É possível também realizar uma análise para determinar a concentração de nitrogênio ( $C_N$ ) presente na fase  $\gamma_N$  observada nos difratogramas, a partir dos parâmetros de rede da matriz ( $a_\gamma$ ) e da fase  $\gamma_N$  ( $a_{\gamma_N}$ ), através da equação de Picard [66], dada por:

$$C_N = \frac{(a_{\gamma_N} - a_\gamma)}{\sigma} \quad (16)$$

Onde  $\sigma$  é a constante de Vegard (=  $0,0078\text{\AA}$ ).

##### 4.3.2.2.1 – Cálculo do Parâmetro de Rede

A partir dos difratogramas, podemos calcular o valor dos parâmetros de rede das fases através dos ângulos de difração. Para isso, precisamos seguir os seguintes passos:

1. Localizar no difratograma, o valor do ângulo de difração ( $2\theta$ ) da fase correspondente;
2. Através da Lei de Bragg (eq. 09), calcular o valor da distância interplanar (d);
3. Com o valor dos índices de Miller (h k l) do plano do pico de difração, calcular o valor do parâmetro de rede da estrutura, através da seguinte equação [67]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \cdot \left( \begin{array}{l} h^2 \cdot b^2 \cdot c^2 \cdot \text{sen}^2 \alpha + k^2 \cdot a^2 \cdot c^2 \cdot \text{sen}^2 \beta + l^2 \cdot a^2 \cdot b^2 \cdot \text{sen}^2 \gamma + \\ + 2 \cdot h \cdot k \cdot a \cdot b \cdot c^2 \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) + \\ + 2 \cdot k \cdot l \cdot a^2 \cdot b \cdot c \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ + 2 \cdot h \cdot l \cdot a \cdot b^2 \cdot c \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) + \end{array} \right) \quad (17)$$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$$

- **Cálculo de  $a_\gamma$  : o parâmetro de rede da amostra em branco (matriz).**

A matriz de aço inoxidável AISI 316L tem a estrutura cúbica de face centrada, portanto temos que  $a=b=c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , o que reduz a equação (17) a:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2} \quad (18)$$

Utilizando os valores de h,k,l fornecidos pelos padrões de DRX e  $2\theta$  do difratograma, calculamos os valores de  $\underline{d}$  (eq. 09) e  $\underline{a}$  (eq. 18).

- **Cálculo de  $a_{\gamma N}$ : o parâmetro de rede da fase  $\gamma_N$  das amostras nitretadas.**

Como vimos na secção 3.2.4 são duas as estruturas admitidas para a fase  $\gamma_N$ , uma delas é uma estrutura cúbica de face centrada e a outra, uma estrutura triclinica, com

$$a=b=c ; \quad \alpha = 90^\circ - \varepsilon/2 ; \quad \beta = \gamma = 90^\circ + \varepsilon \quad \text{onde } \varepsilon = \frac{180}{\pi} \cdot \left( \frac{a_{200}^2}{a_{111}^2} - 1 \right)$$

Devemos então, calcular o valor do parâmetro de rede para estes dois tipos de estruturas, tendo assim o valor mínimo (para a estrutura cúbica de face centrada) e máximo (para a estrutura triclinica) desta fase e pela eq. 16 os valores mínimo e máximo de  $C_N$  das mesmas.

Para o caso da estrutura cúbica de face centrada será utilizada a mesma equação da matriz (eq. 18).

Já para o caso da estrutura triclinica, com as relações trigonométricas envolvendo os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , obtem-se:

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \alpha &= \operatorname{sen} \left( 90 - \frac{\varepsilon}{2} \right) = \cos \left( \frac{\varepsilon}{2} \right) \\ \cos \alpha &= \cos \left( 90 - \frac{\varepsilon}{2} \right) = \operatorname{sen} \left( \frac{\varepsilon}{2} \right) \\ \operatorname{sen} \beta &= \operatorname{sen} \gamma = \operatorname{sen} (90 + \varepsilon) = \cos(\varepsilon) \\ \cos \beta &= \cos \gamma = \cos (90 + \varepsilon) = -\operatorname{sen}(\varepsilon) \end{aligned} \quad (19)$$

Vemos então que a única incógnita que resta é o  $\varepsilon$ . Para o cálculo da mesma através da eq. 01 (Pág 11), necessitamos dos valores dos parâmetros de rede referentes aos planos (200 e 111), ou seja  $a_{200}$  e  $a_{111}$  respectivamente, da fase  $\gamma_N$  com estrutura triclinica. Fewell e outros [26] sugerem que uma boa aproximação para estes parâmetros são os seus valores obtidos para uma estrutura cúbica, uma vez que o desvio entre as duas estruturas é pequeno. Assim, determinaremos  $\varepsilon$ , usando  $a_{200}$  e  $a_{111}$  calculados pela equação 18, para a rede cúbica.

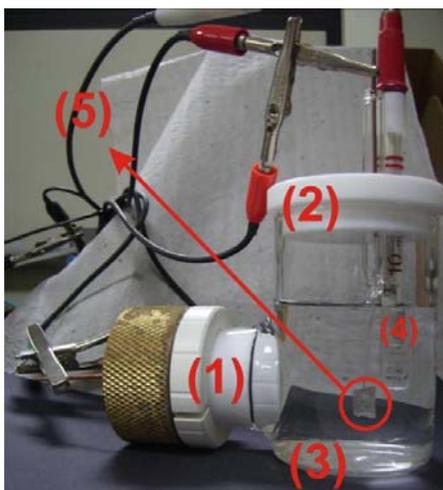
Com o valor calculado de  $\varepsilon$ , precisamos calcular o valor do parâmetro de rede da fase  $\gamma_N$ , que é dado pelo maior valor de  $2\theta$  para esta fase [67]. Através dos difratogramas veremos que este valor é dado pelo plano (200). Portanto precisaremos calcular o valor de  $a_{200}$ . Para este caso, utilizando  $h = 2$  e  $k = l = 0$  e a eq. 19, a eq. 17 se reduz a:

$$a_{200} = d_{200} \cdot \frac{2 \cos(\varepsilon/2)}{\sqrt{1 - \operatorname{sen}^2(\varepsilon/2) - 2 \cdot \operatorname{sen}^2(\varepsilon) + \operatorname{sen}(\varepsilon/2) \cdot \operatorname{sen}^2(\varepsilon)}} \quad (20)$$

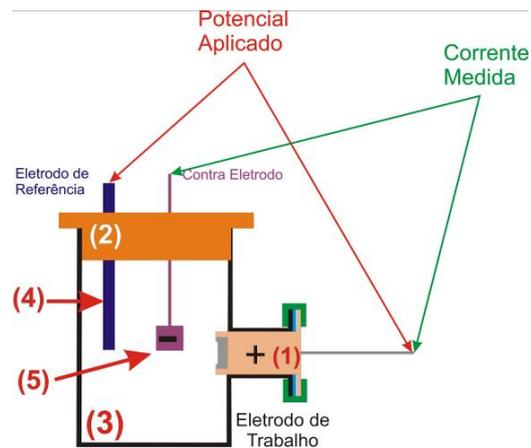
Portanto, calculando o valor da concentração através de  $a_{200}$  calculado para a estrutura cúbica de face centrada (eq. 18), temos a concentração mínima de nitrogênio na fase  $\gamma_N$ , e se for calculado por  $a_{200}$  da estrutura triclinica (eq. 20) temos a concentração máxima. Se o valor da concentração mínima estiver bem acima de 25%, temos então que está estrutura é triclinica, e com isso temos a estimativa do valor do parâmetro de rede da fase  $\gamma_N$  ( $=a_{200}$  da estrutura triclinica) e a concentração de nitrogênio ( $=C_N$  triclinica). Por outro lado, se tivermos o valor da concentração máxima menor ou igual a 25%, temos a fase cúbica de face centrada.

### 4.3.3- ENSAIO DE CORROSÃO

Os experimentos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica para a avaliação da corrosão foram realizados à temperatura ambiente, utilizando-se uma célula eletroquímica, como mostram as figuras 34 (a) e (b), de vidro Pirex<sup>®</sup> (34-3). Essa célula eletroquímica possui uma tampa de teflon (34-2) na parte superior da célula com entradas para o eletrodo de referência (34-4) e o contra-eletrodo (34-5) e, na lateral, possui outra tampa de teflon com entrada do eletrodo de trabalho (34-1).



(a)



(b)

**Figura 34:** (a) Foto e (b) esquema da célula eletroquímica utilizada no ensaio de corrosão.

Os ensaios foram realizados no Laboratório do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, do IQSC da USP, São Carlos, utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Netherlands).

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram os seguintes:

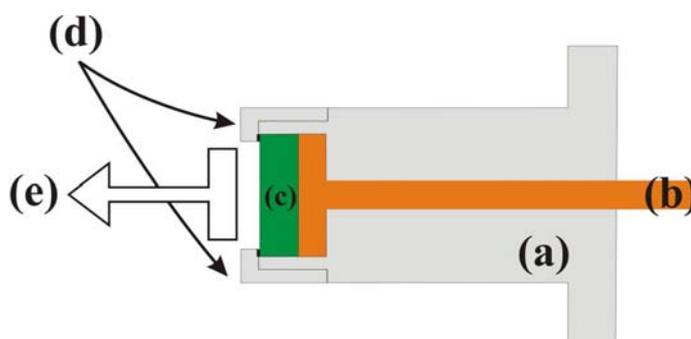
- **Eletrodo de trabalho:** Amostras de AISI 316L em branco e nitretadas, apresentando  $2,7 \text{ cm}^2$  de área útil exposta ao meio corrosivo contendo íons cloreto.

O eletrodo de trabalho foi projetado para abranger a maior área possível da superfície da amostra. Como mostra a figura 35, as partes deste eletrodo são:

- (a) - Carcaça de teflon;
- (b) - Fio de cobre condutor, para o contato da amostra com o potenciostato.
- (c) - Amostra;
- (d) - Tampa do eletrodo, com O-ring para evitar a penetração da solução eletrolítica;
- (e) - Área útil.

- **Contra-Eletrodo:** Chapa de platina com uma área geométrica de  $2,25 \text{ cm}^2$ .

- **Eletrodo de Referência:** Eletrodo de calomelano saturado em KCl (ECS), que foi confeccionado no Laboratório do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, do IQSC da USP, São Carlos.



**Figura 35:** Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos eletroquímicos.

A polarização potenciodinâmica permitiu obter as curvas de polarização, onde se tem variação contínua do potencial de eletrodo (Eletrodo de trabalho em relação ao

eletrodo de referência -  $V_{(ECS)}$ ), em função do tempo  $t$ . A medição de  $I = f(t)$  dá  $I = f(E)$ , uma vez que se conhece  $E = f(t)$ . O método potenciodinâmico permite avaliar, de maneira rápida e reprodutível, o desempenho de diferentes materiais em face da corrosão. Seu domínio de aplicação é extenso, podendo-se enumerar, entre outras aplicações: avaliação de ligas, aplicação de inibidores, proteção anódica e catódica, avaliação de revestimentos, estudo de corrosão galvânica, determinação dos efeitos de agentes corrosivos específicos (por exemplo, íons cloreto). Aparelhos baseados nesses métodos eletroquímicos permitem monitorar os processos corrosivos e fornecem dados úteis como a taxa de corrosão [51]. Neste trabalho, utilizando esse método eletroquímico, avalia-se a influência que o processo de nitretação a plasma a diferentes tempos e temperaturas de nitretação na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L em meio agressivo contendo íons cloreto.

As curvas de polarização potenciodinâmicas catódico-anódicas foram obtidas a partir de um valor inicial de potencial ( $E_{\text{inicial aplicado}} = -1,0 V_{(ECS)}$ ) menor do que o valor de potencial de corrosão do eletrodo de trabalho em meio aquoso contendo NaCl 3% ( $E_{\text{inicial aplicado}} < E_{\text{CORR}}$ ). Os potenciais variaram em direção a valores mais positivos (ou mais nobres) de potencial, atingindo o potencial final ( $E_{\text{final aplicado}} = +0,8 V_{(ECS)}$ ), a uma velocidade de varredura linear  $dE/dt = 1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### **4.3.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

O MEV é uma ferramenta útil para a caracterização e análise das camadas formadas da nitretação.

Além disso, pode dar informações da espessura da camada nitretada. Para se obter a mesma, a amostra deve primeiramente ser cortada transversalmente e em seguida, ser embutida em resina acrílica para polimento, com os mesmos passos utilizados para a preparação da amostra para ser nitretada na secção 4.1.

Após o polimento, faz-se um ataque químico, para “revelar” a camada nitretada. Para o aço inoxidável, este ataque químico é feito por Água Régia, um líquido altamente corrosivo de coloração amarela, que é uma mistura de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) na proporção de 1:3 respectivamente, durante 15 segundos.

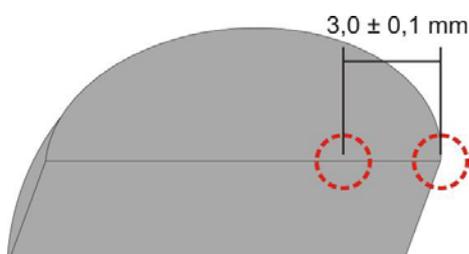
As medidas foram realizadas no microscópio eletrônico do DF-UFSCar, modelo JSM – 5800 LV da Jeol com filamento de tungstênio, cuja foto é apresentada na figura 36.



**Figura 36:** Foto do MEV utilizado.

Todas as imagens do MEV foram realizadas em duas posições da amostra: em sua borda e a  $3,0 \pm 0,1$  mm da mesma, como demonstra o esquema na figura 37.

As imagens adquiridas foram tratadas em um programa de edição de imagens, para obtenção da espessura da camada nitretada. Para cada imagem, foram realizadas medidas em 6 pontos diferentes, para um resultado mais representativo.



**Figura 37:** Ilustração dos pontos em que foram tiradas as imagens de MEV.

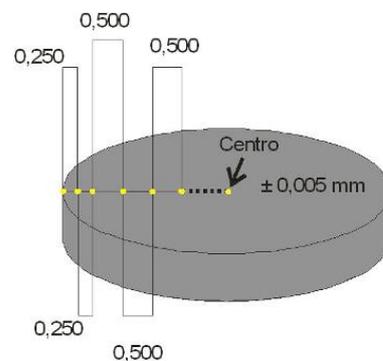
#### 4.3.5 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

As medidas foram realizadas no Grupo 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, cuja foto é apresentada na figura 38.

A figura 38 apresenta um esquema das posições medidas, todas feitas em um tempo de exposição de 15 segundos e carga de 50 gramas. Como mostra a figura, foram feitas medidas ao longo do raio da amostra, com três medidas para cada uma das posições, exemplificadas pelos pontos amarelos na figura 39 Cada medida em cada ponto se distanciava de  $20 \pm 2 \mu\text{m}$  uma da outra. O primeiro ponto era bem próximo da borda da amostra, os dois seguintes, espaçados de  $0,250 \pm 0,005 \text{ mm}$  e os próximos, espaçados de  $0,500 \pm 0,005 \text{ mm}$ , até o centro.



**Figura 38** Foto do Microdurômetro utilizado.



**Figura 39** Esquema das posições em que foram feitas as medidas de microdureza.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados das medidas realizadas, juntamente com as discussões.

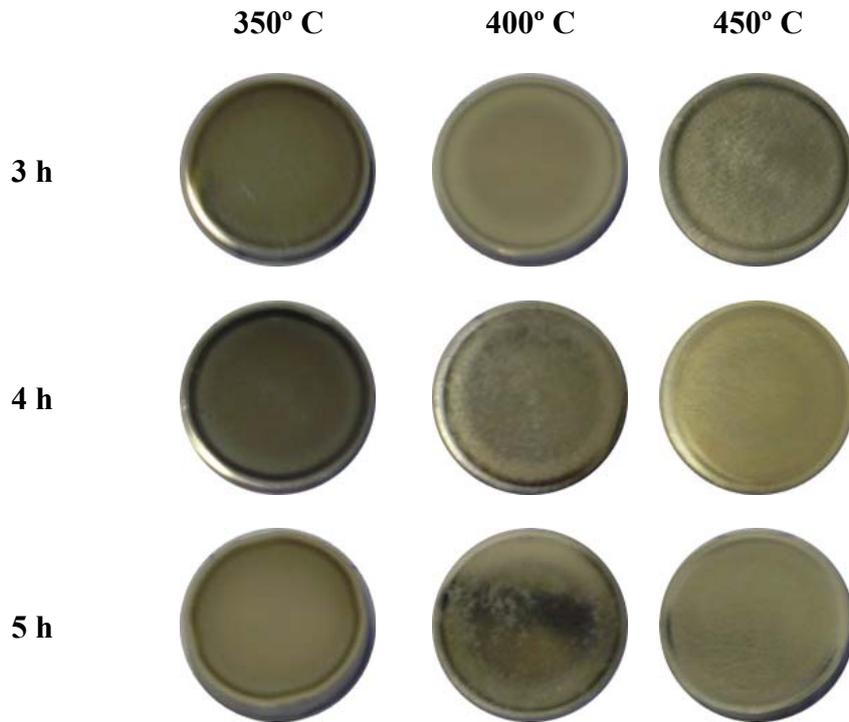
### 5.1 - AS AMOSTRAS PRODUZIDAS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO:

Durante o processo de nitretação, foram anotados de 5 em 5 minutos os valores dos parâmetros envolvidos no processo. Na tabela 02 apresentam-se os valores médios da temperatura, tensão, corrente e pressão durante o processo de nitretação.

*Tabela 02: Valores médios dos parâmetros da nitretação (temperatura, tensão, corrente e pressão)*

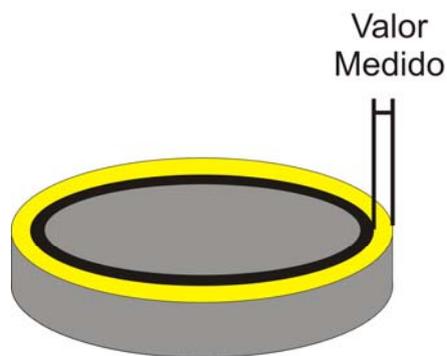
| PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO |           |                  |            |               |                         |
|--------------------------|-----------|------------------|------------|---------------|-------------------------|
|                          | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Tensão (V) | Corrente (mA) | Pressão (mbar) (± 0,01) |
| 350° C                   | 3         | 350 ± 2          | 378 ± 4    | 393 ± 17      | 6,00                    |
|                          | 4         | 350 ± 2          | 381 ± 3    | 383 ± 5       | 6,00                    |
|                          | 5         | 350 ± 2          | 373 ± 2    | 388 ± 7       | 6,00                    |
| 400° C                   | 3         | 400 ± 1          | 406 ± 2    | 485 ± 8       | 6,00                    |
|                          | 4         | 400 ± 2          | 401 ± 2    | 499 ± 8       | 6,00                    |
|                          | 5         | 400 ± 1          | 400 ± 2    | 478 ± 6       | 6,00                    |
| 450° C                   | 3         | 450 ± 1          | 429 ± 3    | 602 ± 10      | 6,00                    |
|                          | 4         | 450 ± 1          | 425 ± 3    | 573 ± 4       | 6,00                    |
|                          | 5         | 450 ± 2          | 429 ± 4    | 572 ± 3       | 6,00                    |

Após o processo de nitretação, as amostras foram fotografadas. As suas fotos são apresentadas na figura 40.



**Figura 40:** Fotos das amostras após o processo de nitretação.

Podemos observar que na borda de todas as amostras formou-se um halo bem visível. A figura 41 representa este halo, mostrando a sua largura em amarelo, além da região mais escura que se forma após este halo. A espessura desta região amarela foi medida através do microscópio óptico existente no equipamento utilizado no ensaio de dureza. Na tela do microscópio, onde se forma a figura, existem duas linhas paralelas usadas para as medidas da dureza, as quais usamos também para medir a largura dos halos. Os valores medidos da largura do halo estão listados na tabela 03.



**Figura 41:** Região do Halo e Pós Halo

**Tabela 03:** Medidas da largura em milímetros do halo das amostras nitretadas  
( $\pm 0,03$  mm)

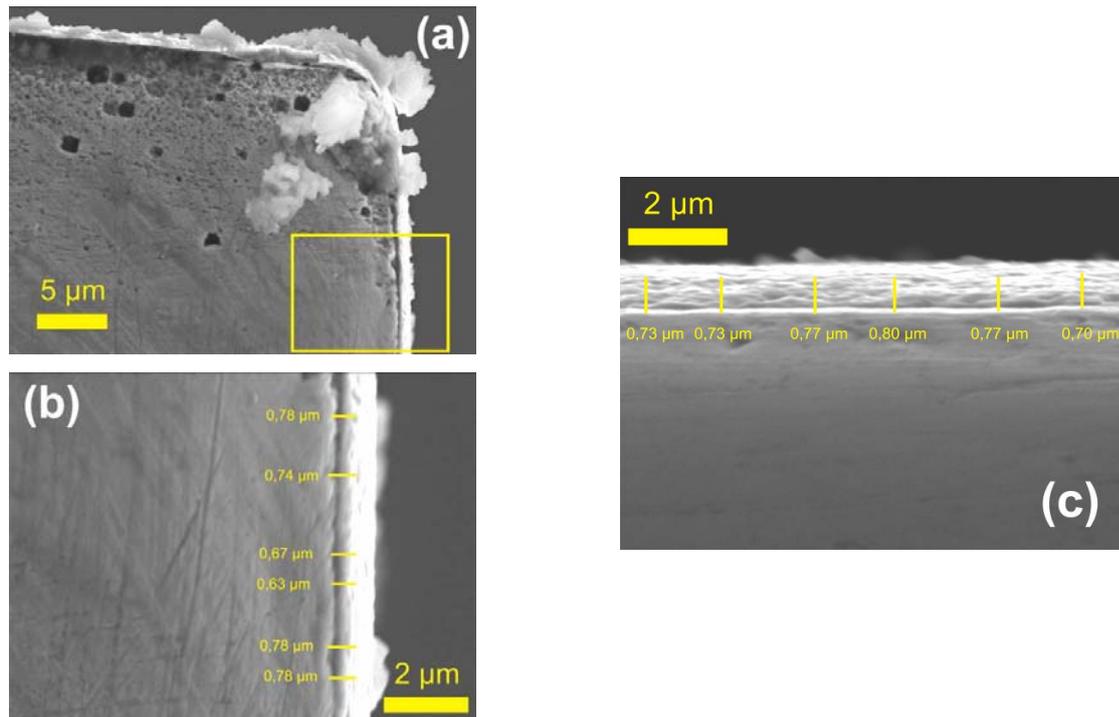
| Tempo (h) | 350° C | 400° C | 450° C |
|-----------|--------|--------|--------|
| 3         | 0,68   | 0,74   | 0,72   |
| 4         | 0,70   | 0,65   | 0,71   |
| 5         | 0,71   | 0,67   | 0,76   |

Observando os valores da largura do halo, em relação ao raio das amostras nitretadas, de  $19,70 \pm 0,05$  mm, podemos notar que os halos variam pouco com a temperatura e tempo usados. Por outro lado, num outro estudo que fizemos com amostras de mesmas dimensões, nitretadas a 400 °C durante 4h, usando uma pressão menor,  $p= 4,0$  mbar, obtivemos a largura dos halos em torno de  $1,31 \pm 0,05$  mm. [68]. Isso indica que as características do halo dependem mais da pressão do gás nitretante, do que da temperatura ou do tempo de nitretação. Neste mesmo trabalho, chegamos à conclusão que este halo deve ser constituído de nitretos de cromo, que tendem a se situar na superfície [68].

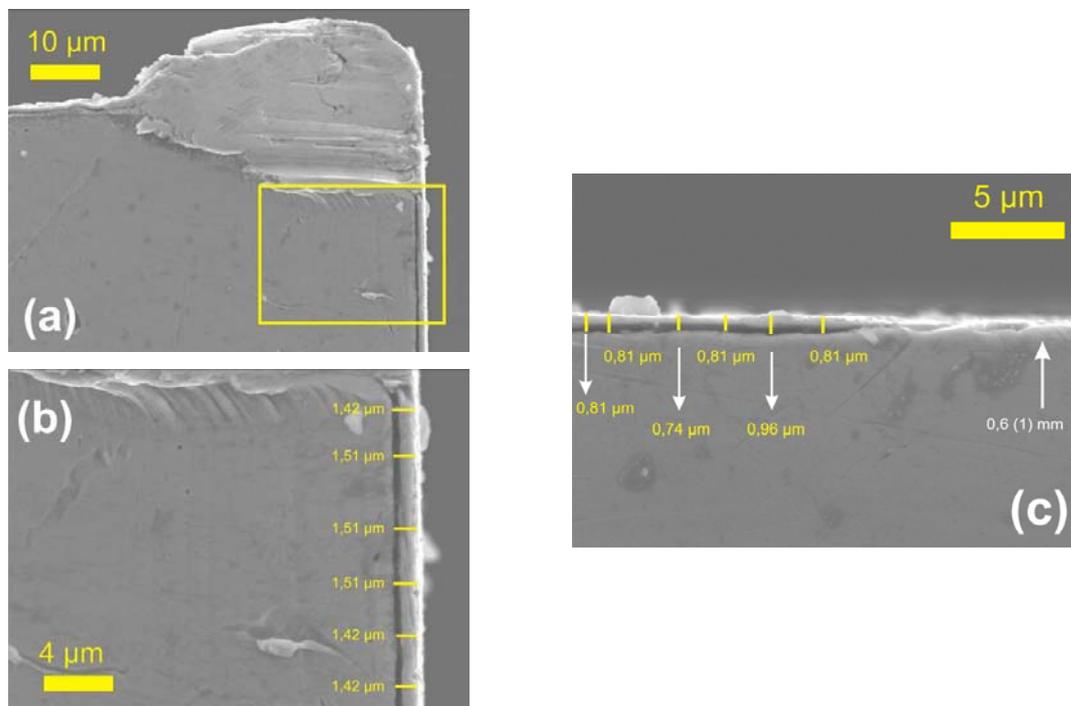
## 5.2 – RESULTADOS DE MEV

Utilizamos as medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura para medir as espessuras das camadas nitretadas.

As figuras 42 e 43 apresentam as imagens de MEV das amostras nitretadas a 350°C durante 3h e 4h, onde o índice **(a)** representa a imagem da borda, **(b)** representa o zoom da região amarela de (a) e **(c)** representa a região para as medidas a uma distância  $d$  da borda ( $d = 3,0 \pm 0,1$  mm para 3h e  $d = 0,6 \pm 0,1$  mm para 4h). Nesta amostra, nitretada por 4h, não foi possível realizar a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda, pois a uma distância de  $0,6 \pm 0,1$  mm da borda, a camada nitretada é muito pequena, sendo bastante irregular e quase imperceptível em algumas posições, como mostra a figura.

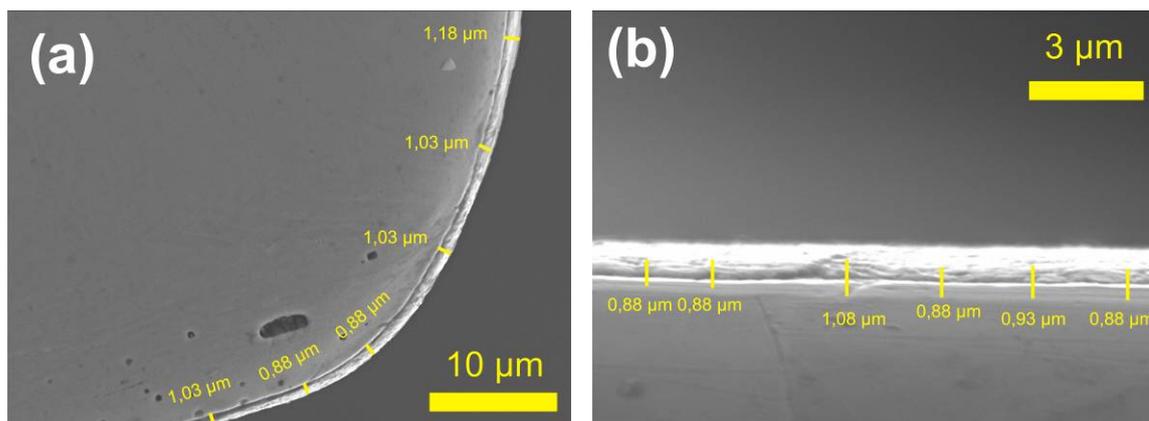


**Figura 42:** *Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) zoom de (a) e (c) medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda.*

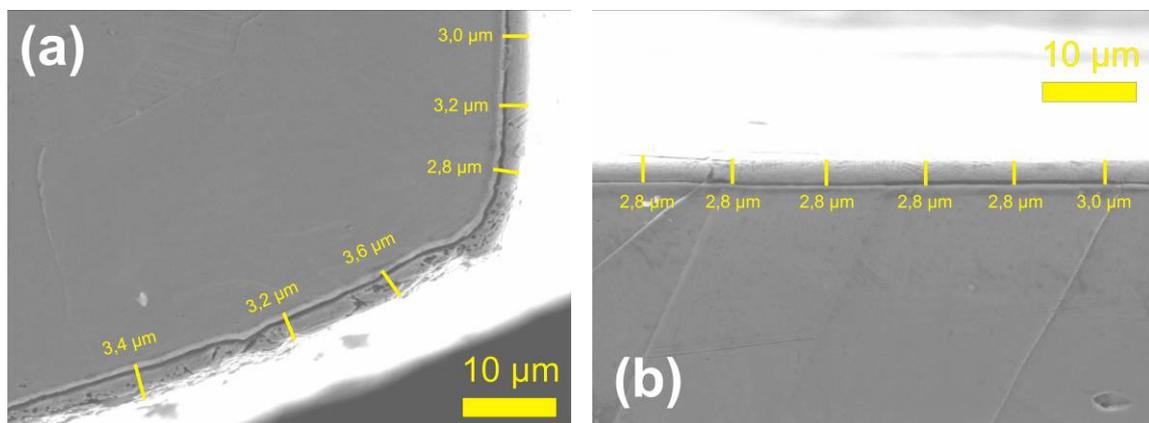


**Figura 43:** *Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) zoom de (a) e (c) medida a  $0,6 \pm 0,1$  mm da borda.*

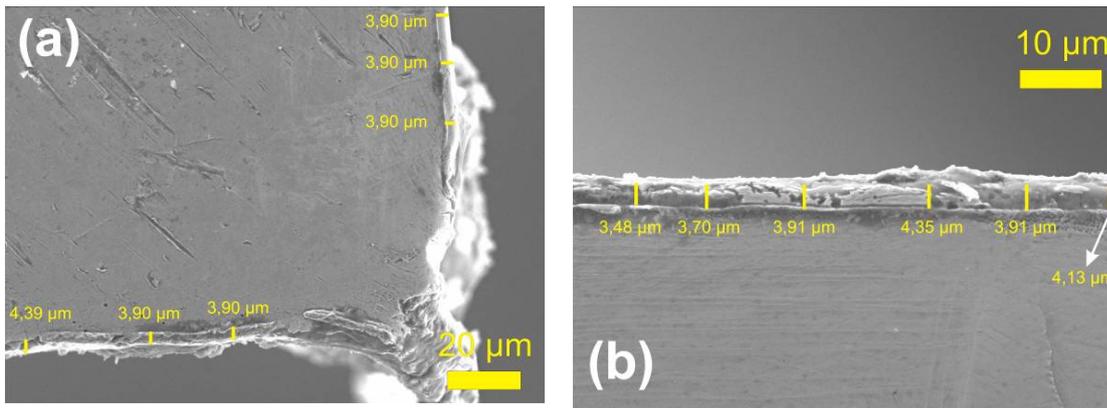
A figura 44 apresenta as imagens de MEV da amostras nitretadas a 350°C durante 5h, enquanto as figuras 45, 46 e 47 (48, 49 e 50) apresentam as imagens para amostras nitretadas a 400°C (450°C) durante 3, 4 e 5h respectivamente. Para todas essas figuras, o índice (a) representa a imagem da borda e (b) representa a região para as medidas a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda.



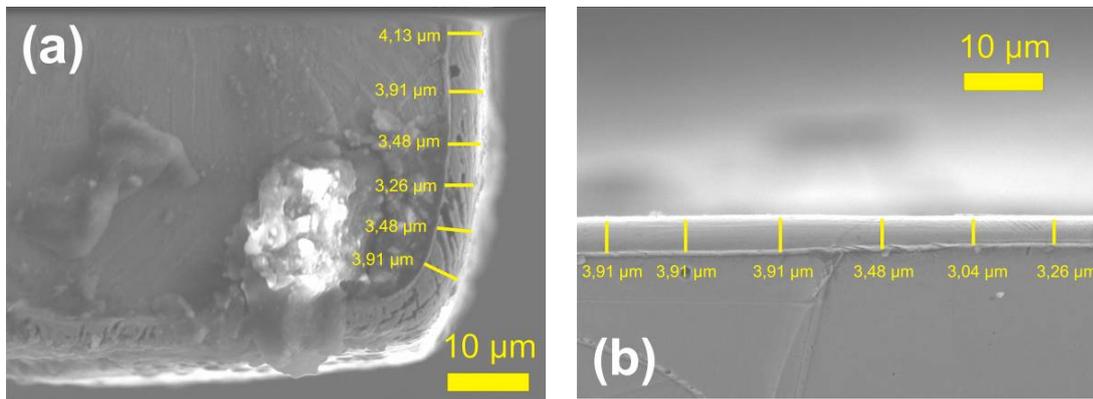
**Figura 44:** Imagens de MEV da amostra nitretada a 350°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda.



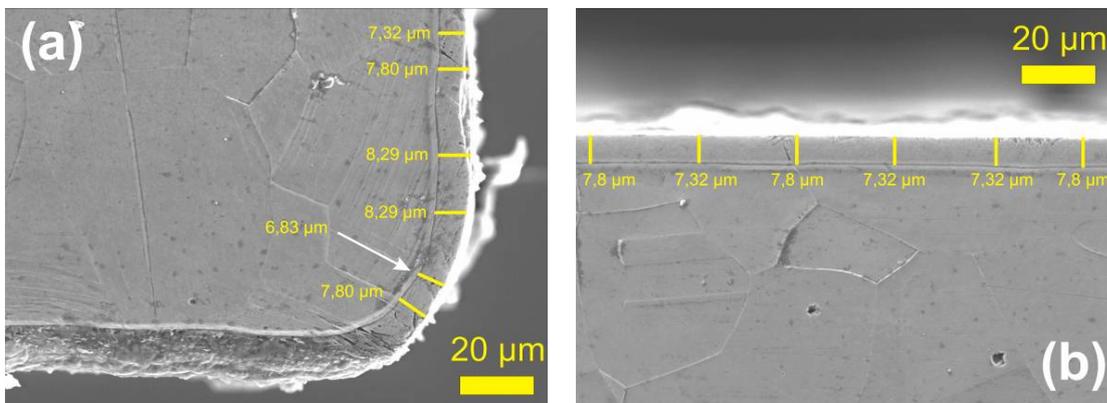
**Figura 45:** Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda.



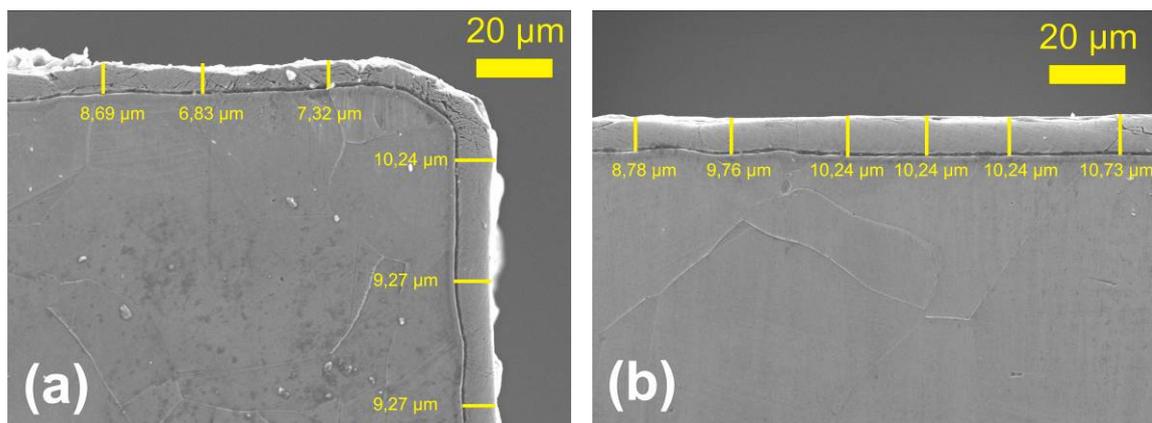
**Figura 46:** Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda



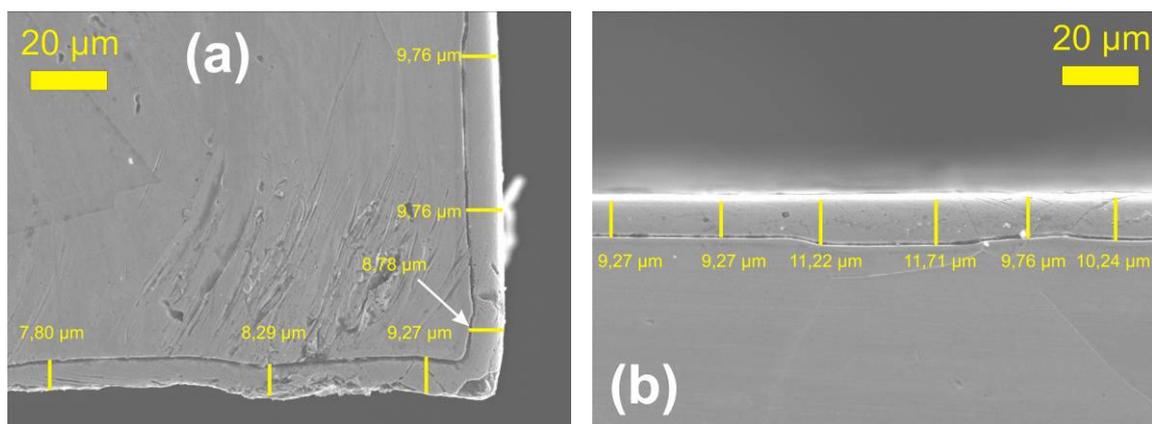
**Figura 47:** Imagens de MEV da amostra nitretada a 400°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda



**Figura 48:** Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 3 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda



**Figura 49:** *Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 4 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda*



**Figura 50:** *Imagens de MEV da amostra nitretada a 450°C por 5 h, (a) borda da amostra, (b) a medida a  $3,0 \pm 0,1$  mm da borda*

Na tabela 04 apresentam-se os valores encontrados da “espessura” das camadas nitretadas.

**Tabela 04:** Valores das espessuras da camada nitretada das amostras com diferentes tratamentos.

| PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO          |            | ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA<br>( $\mu\text{m}$ ) |  |
|-----------------------------------|------------|--|--|
| Temperatura<br>$^{\circ}\text{C}$ | Tempo<br>h | Na borda   | A $3,0 \pm 0,1$ mm da borda<br><b><math>(0,6 \pm 0,1)^*</math></b> |
| 350                               | 3          | $0,71 \pm 0,08$                                    | $0,77 \pm 0,04$  |
|                                   | 4          | $1,47 \pm 0,05$                                    | <b><math>(0,9 \pm 0,1)^*</math></b>                                |
|                                   | 5          | $1,0 \pm 0,2$                                      | $1,0 \pm 0,1$  |
| 400                               | 3          | $3,2 \pm 0,4$                                      | $2,9 \pm 0,1$  |
|                                   | 4          | $4,2 \pm 0,3$                                      | $3,9 \pm 0,4$  |
|                                   | 5          | $3,7 \pm 0,4$                                      | $3,5 \pm 0,4$  |
| 450                               | 3          | $7,6 \pm 0,7$                                      | $7,6 \pm 0,2$  |
|                                   | 4          | $9 \pm 2$  | $10 \pm 1$   |
|                                   | 5          | $9 \pm 1$  | $11 \pm 1$   |

Como era de se esperar, com o aumento da temperatura de nitretação, houve o aumento da espessura da camada nitretada, o que também foi observado por outros autores [1,7,69,70]. Isto se deve ao fato de que o aumento da temperatura, aumenta a agitação das moléculas do material, fazendo com que seja mais fácil a difusão de nitrogênio na amostra.

As características da amostra nitretada a  $350^{\circ}\text{C}$  durante 4h, mostram que deve ter havido algum problema durante a nitretação.

Em relação ao tempo de nitretação, a literatura mostra que com o aumento do tempo, aumenta-se a espessura da camada nitretada, mas não com valores expressivos como no caso da temperatura. Podemos perceber que isso acontece no caso das amostras nitretadas a  $350$  e  $450^{\circ}\text{C}$ .

No entanto, a amostra tratada a  $400^{\circ}\text{C}$  se comporta de modo diferente, apresentando um máximo para 4h e não para 5h. Estudos anteriores realizados no Grupo [6] mostram que nesta temperatura, a espessura produzida durante tempo no intervalo de 1 a 7h, praticamente não variou. De qualquer forma, nosso resultado, dentro da barra

de erro, se comporta da mesma forma, ou seja, a espessura praticamente se mantém no intervalo de tempo que usamos. Outra conclusão deste mesmo trabalho foi que a amostra nitretada por 4h, apresentou melhores propriedades, o que parece se repetir aqui.

## 5.3 – RESULTADOS DE DRX

A análise de DRX é complementar à análise de Mössbauer, pois através dela conseguiremos indicar se há ou não a presença dos nitretos de cromo e também podemos indicar a provável concentração de nitrogênio na fase  $\gamma_N$ .

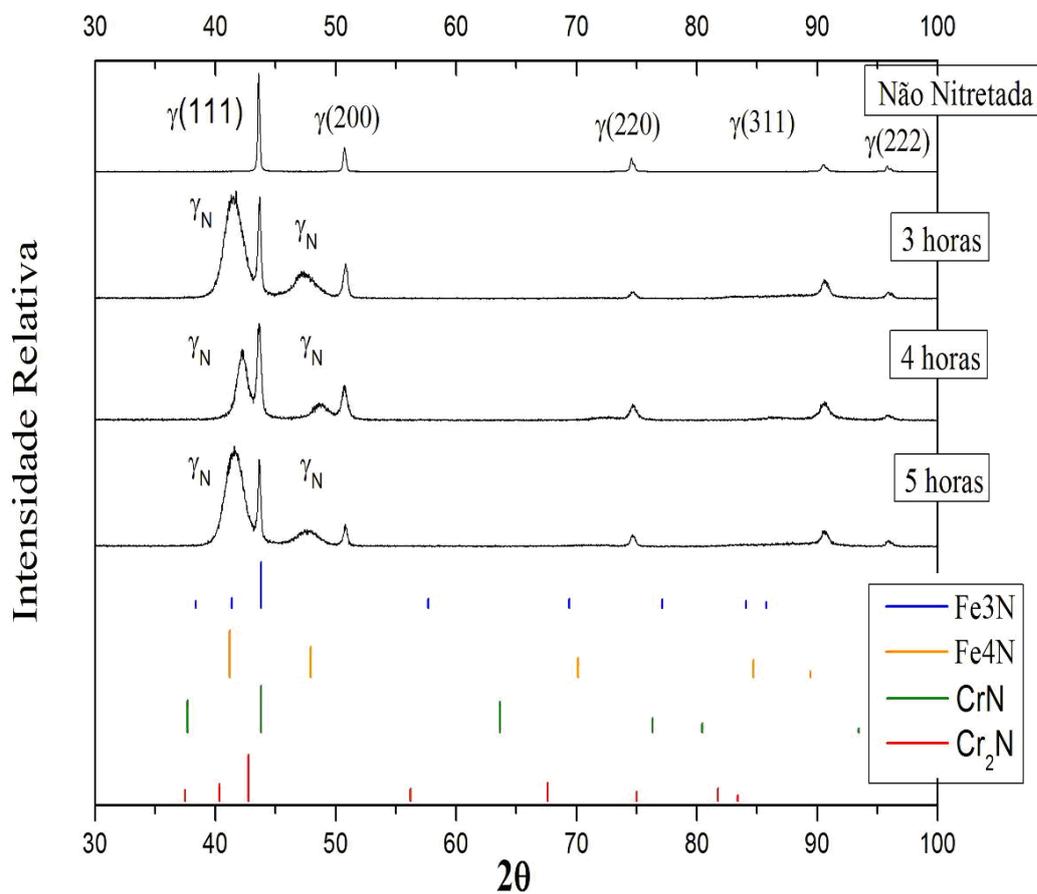
### 5.3.1- FASES FORMADAS

Em todos os difratogramas das amostras nitretadas que são apresentados nas figuras 51, 52 e 53, encontramos um conjunto de linhas alargadas deslocado para ângulos menores de difração em relação à matriz. Este conjunto corresponde à fase metaestável supersaturada de nitrogênio ( $\gamma_N$ ), já introduzida na secção 3.2.4, e foi também observado por outros autores [21, 27, 71]. Esse deslocamento em relação aos ângulos da matriz se deve ao fato de que a introdução do nitrogênio nos interstícios octaedrais causa uma expansão na estrutura cristalina.

O alargamento da fase  $\gamma_N$  dificulta a identificação clara da presença dos nitretos de ferro ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ), e dos nitretos de cromo, cujos picos são mascarados pelos picos largos. Essa situação leva muitos autores [5,7,24,69-73] a indicar somente a presença desta fase  $\gamma_N$ . Para maior clareza, indicamos as posições destas fases nas figuras abaixo.

### 5.3.1.1-Amostras nitretadas a 350°C

A figura 51 mostra os difratogramas da amostra não nitretada e nitretadas a 350°C.

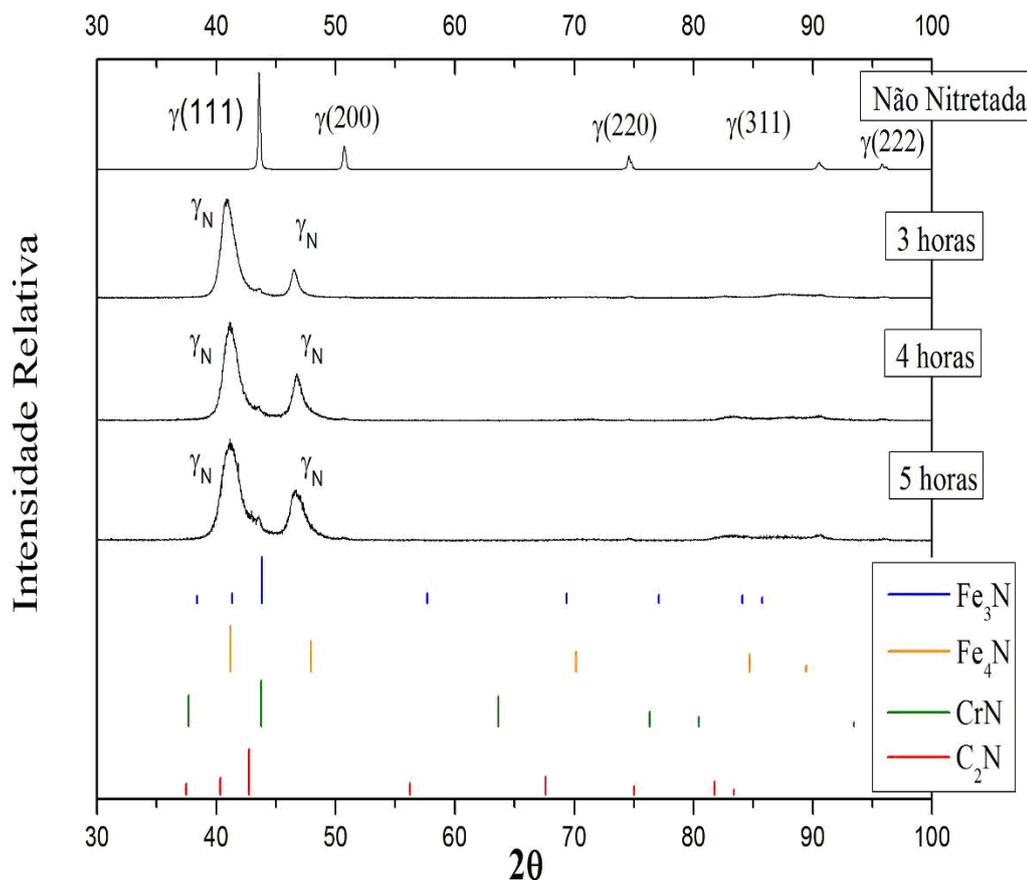


**Figura 51:** Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 350°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.

Nesta temperatura, ao lado da fase  $\gamma_N$ , resultante da nitretação, se observa também o substrato (Fe). A sua presença indica que a camada nitretada é menor do que a profundidade de penetração dos raios-X, aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  [67], o que é consistente com os valores da tabela 04 (pág. 64).

### 5.3.1.2-Amostras nitretadas a 400°C

A figura 52 mostra os difratogramas da amostra não nitretada e nitretadas a 400°C.



**Figura 52:** Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 400°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.

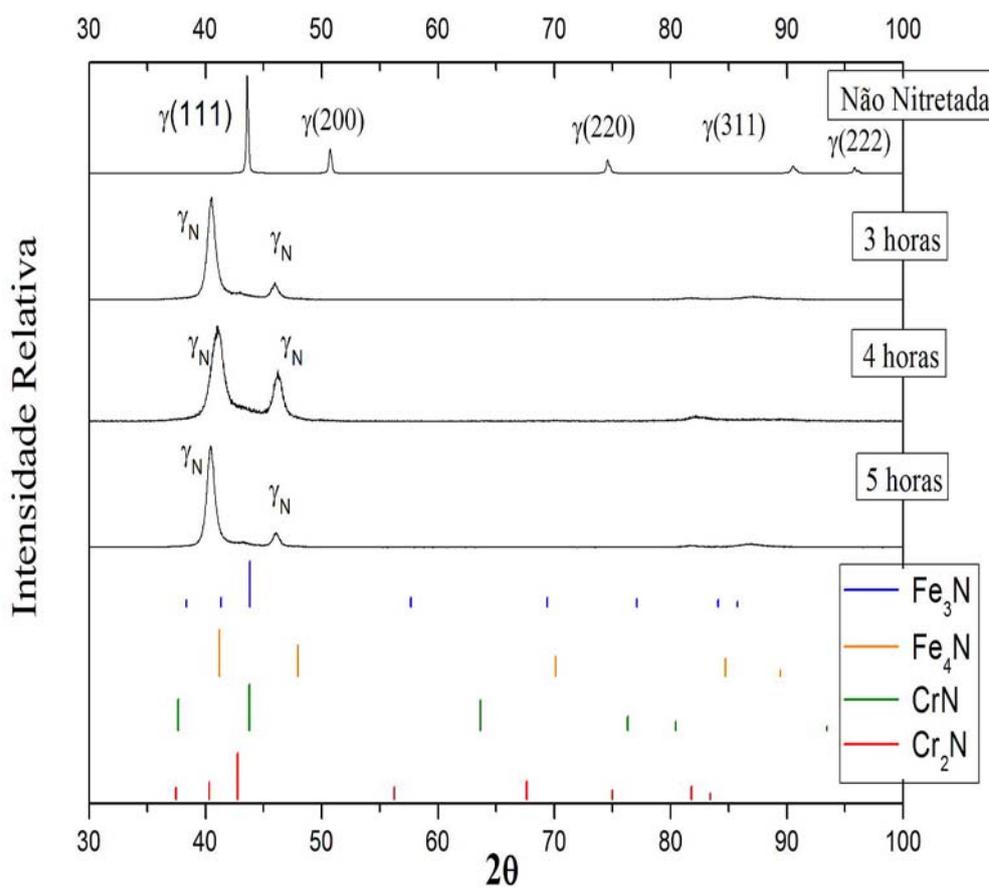
Nesta temperatura, percebemos que quase não se observam os picos referentes à matriz. Isto indica que a camada nitretada formada é de valor igual ou maior do que os 3  $\mu\text{m}$ , o que novamente é consistente com os valores da tabela 04 (pág. 64).

Podemos perceber melhor a formação dos nitretos de cromo e do nitreto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) nestes difratogramas, nos ângulos em torno de 43°. Embora a temperatura de 400°C não seja suficiente para a formação dos nitretos de cromo, alguns autores [69,74] observaram que se a temperatura excede 420°C, a solubilidade máxima de

nitrogênio da estrutura austenítica é alcançada, e conseqüentemente, a fase  $\gamma_N$  é decomposta e há precipitação de nitretos de cromo. É bem provável que a temperatura nas bordas tenha chegado a este valor, devido ao efeito de borda, formando assim, esses nitretos.

### 5.3.1.3-Amostras nitretadas a 450°C

A figura 53 mostra os difratogramas referentes à temperatura de 450°C.



**Figura 53:** Difratograma das amostras não nitretada e nitretadas a 450°C, e os picos de difração dos possíveis nitretos formados.

Podemos perceber que em relação às amostras nitretadas a 400°C, os difratogramas apresentam os picos da fase  $\gamma_N$  mais estreitos. Isso indica que os grãos dos cristais da camada nitretada são maiores nesta temperatura, do que nas temperaturas menores.

Nesta temperatura era esperada uma presença mais expressiva dos nitretos de

cromo em relação às amostras nitretadas a 400°C, o que não se observou. Entretanto sua presença, mesmo em pequena quantidade, não pode ser descartada, bem como a do nitreto de ferro (Fe<sub>3</sub>N).

### 5.3.2- CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA FASE $\gamma_N$

#### 5.3.2.1 – Cálculo de $a_\gamma$ : o parâmetro de rede da amostra em branco (matriz).

Utilizando os valores de h,k,l fornecidos pelos padrões de DRX e  $2\theta$  do difratograma, calculamos os valores de  $d$  (eq. 09, pág.30) e  $a$  (eq.18, pág.50). Todos estes parâmetros estão listados na tabela 05. As precisões apresentadas foram estimadas com base em discussões com especialistas no uso da técnica em questão.

**Tabela 05:** Valor do parâmetro de rede para cada plano da matriz.

| <b>2<math>\theta</math></b> (graus)<br>( $\pm 0,02$ ) | <b>H</b> | <b>k</b> | <b>l</b> | <b>d (Å)</b><br>$\pm 0,2\%$ | <b>a (Å)</b><br>$\pm 0,2\%$ |
|---|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| 43,58   | 1        | 1        | 1        | 2,075                       | 3,594                       |
| 50,74   | 2        | 0        | 0        | 1,798                       | 3,596                       |
| 74,58   | 2        | 2        | 0        | 1,271                       | 3,596                       |
| 90,52   | 3        | 1        | 1        | 1,084                       | 3,597                       |
| 95,80   | 2        | 2        | 2        | 1,038                       | 3,596                       |

A partir dos valores da última coluna, adotamos para  $a_\gamma$  o valor de  $3,596 \pm 0,007 \text{ \AA}$ .

### 5.3.2.2 – Cálculo de $a_{\gamma_N}$ : o parâmetro de rede da fase $\gamma_N$ das amostras

#### nitretadas

Os difratogramas apresentam apenas dois picos nítidos para a fase  $\gamma_N$ , o que dificulta a sua análise, pois ainda não existem padrões estabelecidos para a mesma, como no caso da fase  $\gamma$ . Apesar disso, vamos aproveitar os nossos dados para uma análise preliminar, segundo a discussão apresentada no item 4.3.2.2.1 (pág. 49) assumindo que os picos são correspondentes às mesmas reflexões da fase  $\gamma$ , como sugerido por outros autores [33].

Dessa forma, apresentamos a seguir, os resultados dos parâmetros calculados para as duas estruturas aceitas para a fase  $\gamma_N$ :

- para a estrutura cúbica de face centrada:  $2\theta_{111}$ ,  $d_{111}$ ,  $a_{111}$ ,  $2\theta_{200}$ ,  $d_{200}$ ,  $a_{200}$ , e a concentração  $C_N$  (C.F.C)
- para a estrutura triclinica: o parâmetro de rede  $a_{200}$  e o desvio  $\epsilon$ , além da concentração  $C_N$  (Triclinica).

Todos os parâmetros de rede calculados das concentrações de nitrogênio da fase  $\gamma_N$  para as duas estruturas estão listados nas seis tabelas seguintes. As de número 06 e 07 são para a temperatura de 350 °C, as de número 08 e 09, para 400 °C e finalmente, 10 e 11, para 450° C.

**Tabela 06:** Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclinica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 350°C.

|            | Parâmetros                            | 3 h           | 4 h           | 5 h           |
|------------|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| CFC        | $2\theta_{111}$ (graus) ( $\pm 0,2$ ) | 41,5          | 42,3          | 41,6          |
|            | $d_{111}$ (Å) ( $\pm 2 \%$ )          | 2,17          | 2,14          | 2,17          |
|            | $a_{111}$ (Å) ( $\pm 2 \%$ )          | 3,76          | 3,70          | 3,76          |
|            | $2\theta_{200}$ (graus) ( $\pm 0,3$ ) | 47,3          | 48,7          | 47,6          |
|            | $d_{200}$ (Å) ( $\pm 3 \%$ )          | 1,92          | 1,87          | 1,97          |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 3 \%$ )          | 3,84          | 3,74          | 3,82          |
| Triclinica | $\epsilon$ (graus)                    | $2,1 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,1$ | $1,7 \pm 0,2$ |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 3 \%$ )          | 3,84          | 3,74          | 3,82          |

**Tabela 07:** Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 350°C. (Valores com precisão de cerca de  $\pm 3\%$ )

| Concentração           | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
|------------------------|------|------|------|
| $C_N$ (C.F.C) (%)      | 31,1 | 17,8 | 28,0 |
| $C_N$ (Triclínica) (%) | 31,8 | 17,9 | 28,4 |

**Tabela 08:** Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 400°C.

|            | Parâmetros                            | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
|------------|---------------------------------------|------|------|------|
| CFC        | $2\theta_{111}$ (graus) ( $\pm 0,2$ ) | 40,8 | 41,2 | 41,2 |
|            | $d_{111}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 2,21 | 2,19 | 2,19 |
|            | $a_{111}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,82 | 3,79 | 3,80 |
|            | $2\theta_{200}$ (graus) ( $\pm 0,2$ ) | 46,5 | 46,8 | 46,7 |
|            | $d_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 1,95 | 1,94 | 1,94 |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,90 | 3,88 | 3,89 |
| Triclínica | $\varepsilon$ (graus) ( $\pm 0,1$ )   | 2,3  | 2,7  | 2,8  |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,91 | 3,89 | 3,90 |

**Tabela 09:** Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 400°C. (Valores com precisão de cerca de  $\pm 3\%$ )

| Concentração       | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
|--------------------|------|------|------|
| $C_N$ (C.F.C)      | 38,9 | 36,7 | 37,3 |
| $C_N$ (Triclínica) | 39,7 | 37,8 | 38,4 |

**Tabela 10:** Parâmetros calculados para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 450°C.

|            | Parâmetros                            | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
|------------|---------------------------------------|------|------|------|
| CFC        | $2\theta_{111}$ (graus) ( $\pm 0,1$ ) | 40,5 | 41,0 | 40,4 |
|            | $d_{111}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 2,22 | 2,20 | 2,23 |
|            | $a_{111}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,85 | 3,81 | 3,86 |
|            | $2\theta_{200}$ (graus) ( $\pm 0,1$ ) | 46,0 | 46,2 | 46,1 |
|            | $d_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 1,97 | 1,96 | 1,97 |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,94 | 3,92 | 3,93 |
| Triclínica | $\varepsilon$ (graus) ( $\pm 0,1$ )   | 2,8  | 3,5  | 3,9  |
|            | $a_{200}$ (Å) ( $\pm 2\%$ )           | 3,95 | 3,94 | 3,94 |

**Tabela 11:** Concentrações de nitrogênio para as estruturas C.F.C. e Triclínica da fase  $\gamma_N$ , para as amostras tratadas a 450°C. (Valores com precisão de cerca de  $\pm 3\%$ )

| Concentração                | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
|-----------------------------|------|------|------|
| C <sub>N</sub> (C.F.C)      | 44,6 | 42,0 | 43,4 |
| C <sub>N</sub> (Triclínica) | 45,9 | 43,8 | 44,1 |

Lembremos que se aceita a fase cúbica para concentrações de até 25% e acima desta, a estrutura triclínica. Nossos resultados então indicam que as fases  $\gamma_N$  de todas as amostras são triclínicas, exceto a amostra nitretada a 350°C durante 4 h, que é cúbica de face centrada. Assim, esta análise preliminar resulta nos parâmetros de rede e porcentagens de nitrogênio da fase  $\gamma_N$ , que são apresentados na tabela 12.

Segundo esta análise, a amostra nitretada a 350°C durante 4 h foi a única com estrutura cúbica de face centrada, indicando a menor porcentagem de nitrogênio nesta fase e consequentemente na amostra.

**Tabela 12:** Valores para os parâmetros de rede, concentração de nitrogênio da fase e desvio dos ângulos da estrutura da fase  $\gamma_N$  em relação à fase cúbica.

| Condições da nitretação |           | Parâmetro de Rede a $\gamma_N$<br>Å<br>( $\pm 2\%$ ) | Concentração de Nitrogênio da fase $\gamma_N$ ( $\pm 3\%$ ) | Desvio dos ângulos da C.F.C para Triclínica ( $\epsilon$ ) |
|-------------------------|-----------|--|---|--|
| Temperatura             | Tempo (h) |  |   |  |
| 350°C                   | 3         | 3,84   | 31,8  | 2,1 $\pm$ 0,2  |
|                         | 4         | 3,74   | 17,8  | 0,0  |
|                         | 5         | 3,82   | 28,4  | 1,7 $\pm$ 0,2  |
| 400°C                   | 3         | 3,91   | 39,7  | 2,3 $\pm$ 0,1  |
|                         | 4         | 3,89   | 37,8  | 2,7 $\pm$ 0,1  |
|                         | 5         | 3,90   | 38,4  | 2,8 $\pm$ 0,1  |
| 450°C                   | 3         | 3,95   | 45,9  | 2,8 $\pm$ 0,1  |
|                         | 4         | 3,94   | 43,8  | 3,5 $\pm$ 0,1  |
|                         | 5         | 3,94   | 44,1  | 2,2 $\pm$ 0,1  |

Picard et al. [66] indicaram que para maiores concentrações de nitrogênio da fase  $\gamma_N$ , seus picos de difração se deslocam para menores valores do ângulo, o que significa maiores parâmetros de rede, o que concorda com os valores desta tabela 12.

Cheng et al. [75] obtiveram concentrações de nitrogênio no intervalo de 32,6 a 40%, para amostras nitretadas a 400 °C, o que concorda com os nossos resultados.

Através de análise Rietveld dos difratogramas de raios-X, Mingolo et al. [33] mostraram que a fase  $\gamma_N$  de amostras nitretadas a 400°C, apresentou estrutura triclinica, concordando com os nossos resultados.

## 5.4 – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os resultados da Espectroscopia Mössbauer são muito interessantes para o estudo dos nitretos de ferro nas amostras nitretadas, devido ao fato dos parâmetros das fases serem mais distintos, se comparados aos da difração de raios-X.

A fase  $\gamma_N$  possui uma fase magnética e uma fase paramagnética, indicada por  $\gamma_N(m)$  e  $\gamma_N(p)$  respectivamente. Como já foi dito na secção 3.2.4, esta fase é supersaturada de nitrogênio, sendo que a fase magnética possui maior concentração de nitrogênio do que a paramagnética.

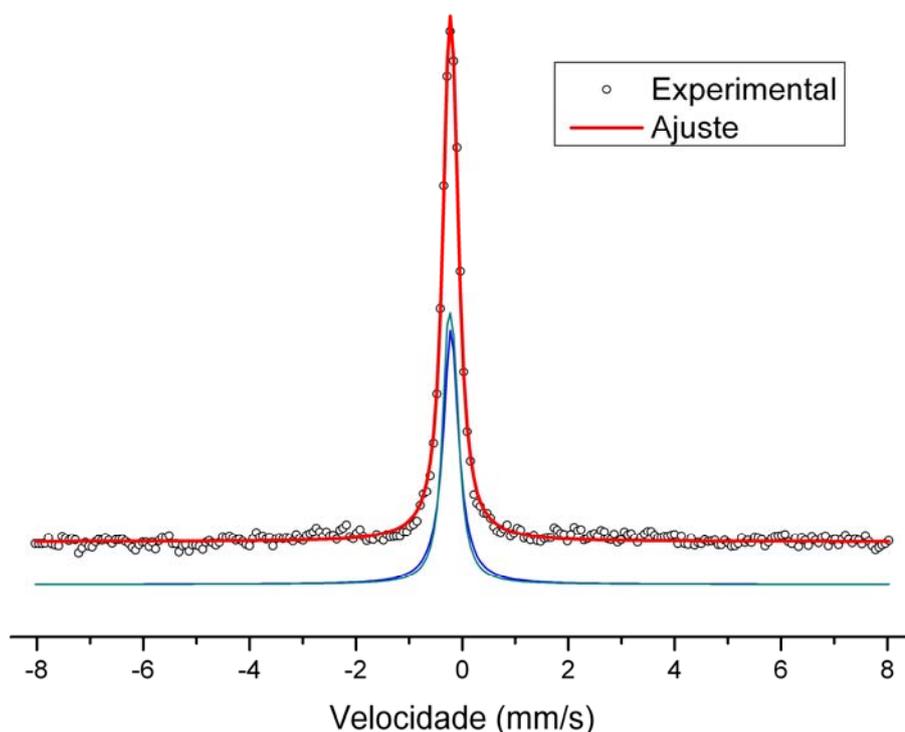
A formação destas fases  $\gamma_N(m)$  e  $\gamma_N(p)$ , pode ser atribuída à presença de defeitos na rede cristalina. Sabe-se [76] que pequenas diferenças nas distâncias atômicas ocasionadas por defeitos na rede podem provocar a transição de uma fase paramagnética para uma ferromagnética. Isso explica o comportamento ferromagnético da fase  $\gamma_N$ . Além desse fator, é possível que a grande expansão da rede causada pela incorporação de nitrogênio produza o mesmo efeito [31,76,77].

As figuras a seguir apresentam os diversos espectros medidos por CEMS, (representados pelos pontos pretos) juntamente com os ajustes (linha contínua vermelha), abaixo dos quais são apresentados os sub espectros de cada fase.

Por outro lado, as tabelas apresentam os parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros, onde EQ indica o valor da interação quadrupolar, IS o desvio isomérico nuclear em relação ao ferro metálico, H é o campo magnético hiperfino,  $\Gamma$  é a largura de linha, além da área relativa para cada um dos sítios na amostra.

### 5.4.1- Amostra sem tratamento

A figura 54 e tabela 13 se referem respectivamente ao ajuste do espectro e os parâmetros utilizados respectivamente, da amostra sem tratamento. A precisão típica dos parâmetros ajustados é de cerca de 3 a 5 %. Nestas tabelas e nas seguintes, para as outras amostras, são apresentadas referências cujos parâmetros ajustados estão de acordo com os que utilizamos nos nossos ajustes.



**Figura 54:** Espectro Mössbauer do aço 316L não nitretado.

**Tabela 13:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro do aço não nitretado, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Sítio | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) |
|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|
| 1     | 0         | -0,09     | 0,34            | 50,7              |
| 2     | 0,13      | -0,09     | 0,28            | 49,3              |

O ajuste foi realizado com dois sítios sendo o primeiro com interação quadrupolar nula [78], e o segundo com uma interação quadrupolar [79] devida a alguns

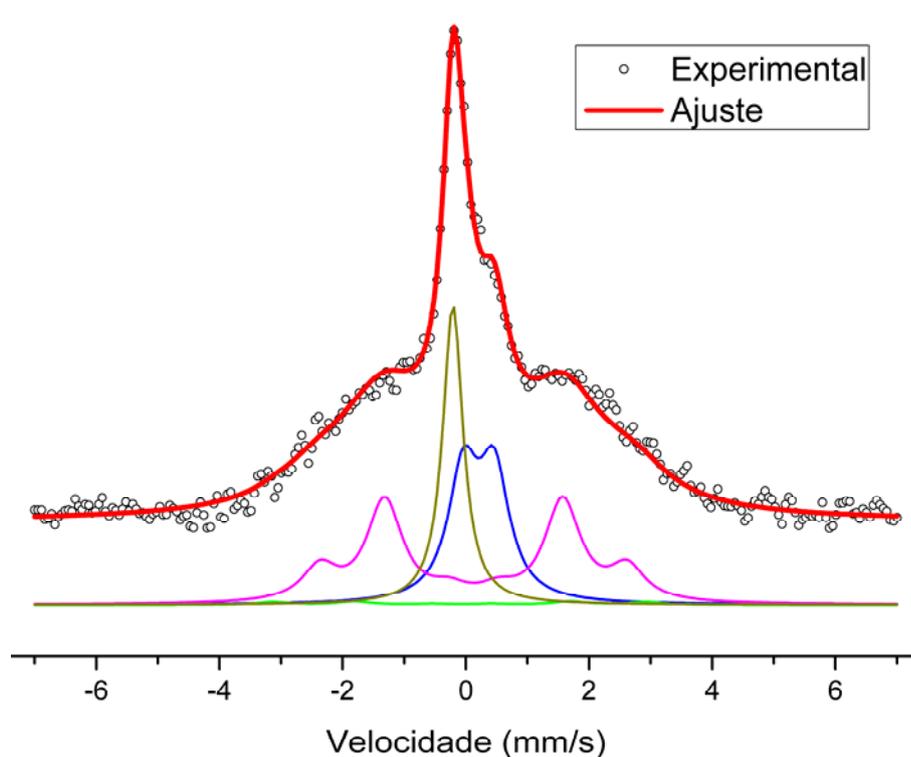
átomos vizinhos (elementos da liga) ao ferro, que alteram a simetria cúbica da estrutura C.F.C.

#### 5.4.2 – Amostras nitretadas

A seguir apresentamos todos os espectros ajustados com os parâmetros utilizados para as nove amostras nitretadas.

##### 5.4.2.1 – Amostras nitretadas a 350 °C

A figura 55 se refere ao ajuste do espectro e a tabela 14, apresenta os parâmetros utilizados para o ajuste das amostras nitretadas a 350°C durante 3h. As figuras e tabelas seguintes, 56 e 15; 57 e 16, se referem respectivamente, ao tempo de 4 h ; 5 h, para a mesma temperatura.

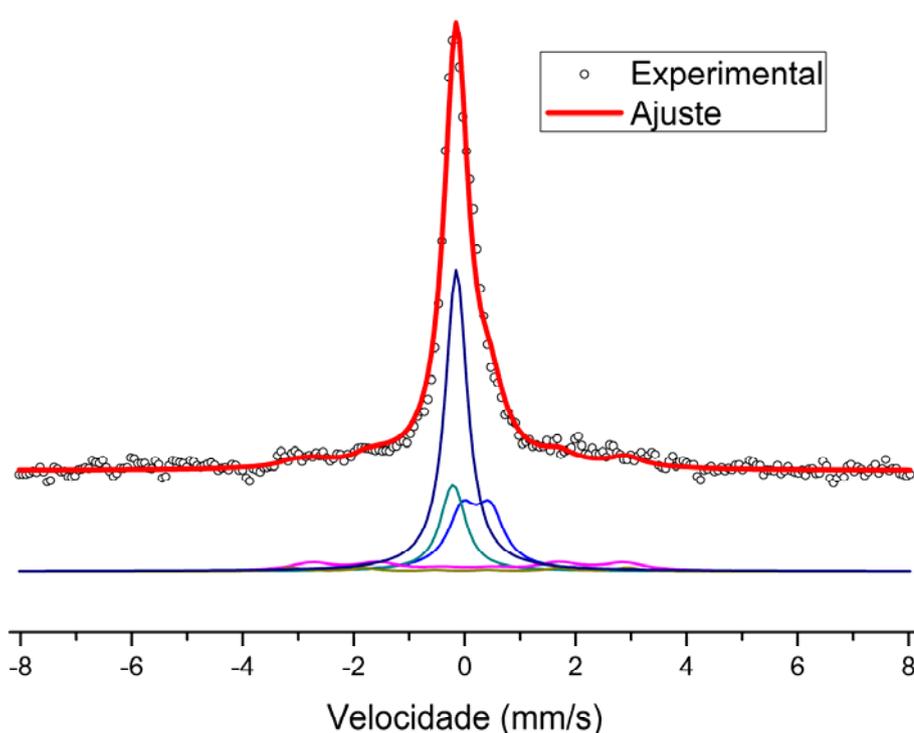


**Figura 55:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 3 h.

**Tabela 14:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase               | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|--------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$      | -     | -         | - 0,11    | 0,41            | 15,9              | 80   |
| $\gamma_N(m)$      | 15,5  | -         | 0,25      | 1,50            | 62,9              | 32   |
| $\epsilon - Fe_2N$ | -     | 0,50      | 0,33      | 0,59            | 19,9              | 81   |
| $\gamma' - Fe_4N$  | 18,8  | - 0,04    | 0,04      | 0,67            | 1,3               | 82   |

Devido à baixa temperatura de tratamento, os íons de nitrogênio não têm energia suficiente para formar nitretos de ferro que aparecem em pequena quantidade. Dessa forma, a camada nitretada apresenta quase 80% da fase  $\gamma_N$ , sendo magnética na sua maior parte, que indica que a porcentagem de nitrogênio nesta fase  $\gamma_N$  é alta. O outro restante da camada nitretada é formada praticamente pela fase  $\epsilon$ . A fase  $\gamma'$  é encontrada em proporção muito baixa, pois é a fase que precisa de maior energia para ser formada, como mostra o modelo de Kölbl, que indica ser ela a última fase a se formar.

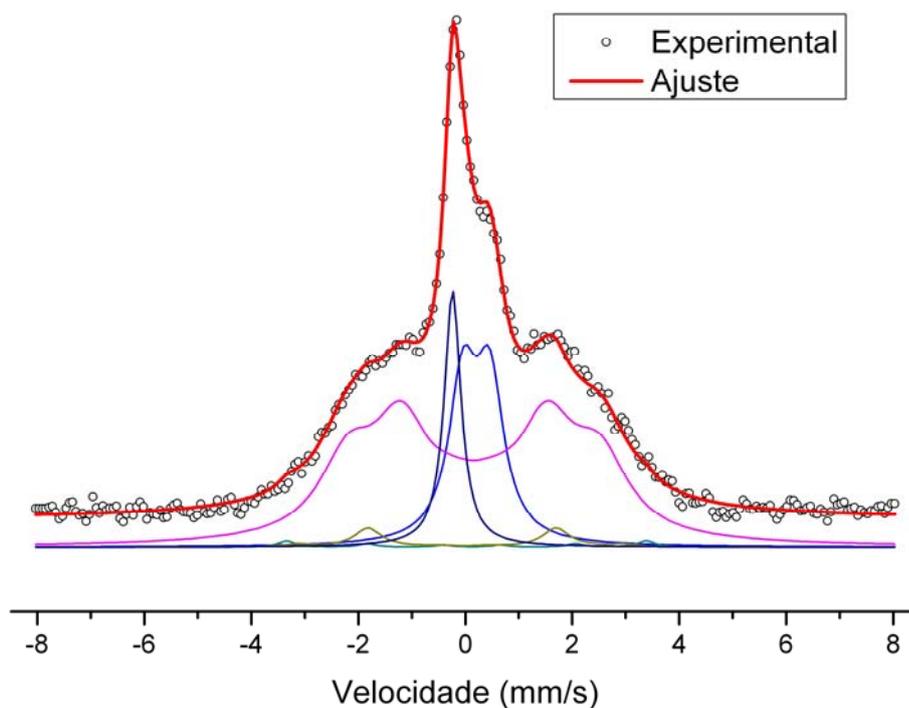


**Figura 56:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 4 h.

**Tabela 15:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase               | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|--------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma$           | -     | 0,13      | - 0,09    | 0,50            | 15,4              | -    |
| $\gamma_N$ (p)     | -     | -         | - 0,03    | 0,48            | 48,6              | 82   |
| $\gamma_N$ (m)     | 17,5  | -         | 0,18      | 0,90            | 10,7              | 81   |
| $\epsilon - Fe_2N$ | -     | 0,50      | 0,33      | 0,62            | 22,7              | 81   |
| $\gamma' - Fe_4N$  | 18,9  | - 0,04    | 0,04      | 0,5             | 2,6               | 82   |

A presença da matriz neste ajuste indica que algo aconteceu durante o processo de nitretação, já que no caso anterior, com menor tempo, esta fase não apareceu. Provavelmente o processo de nitretação não foi homogêneo, e possivelmente alguma região não foi nitretada ou a camada formada foi inferior ao valor de  $\sim 0,5 \mu\text{m}$ , que é a profundidade que o CEMS alcança.



**Figura 57:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 350°C por 5 h.

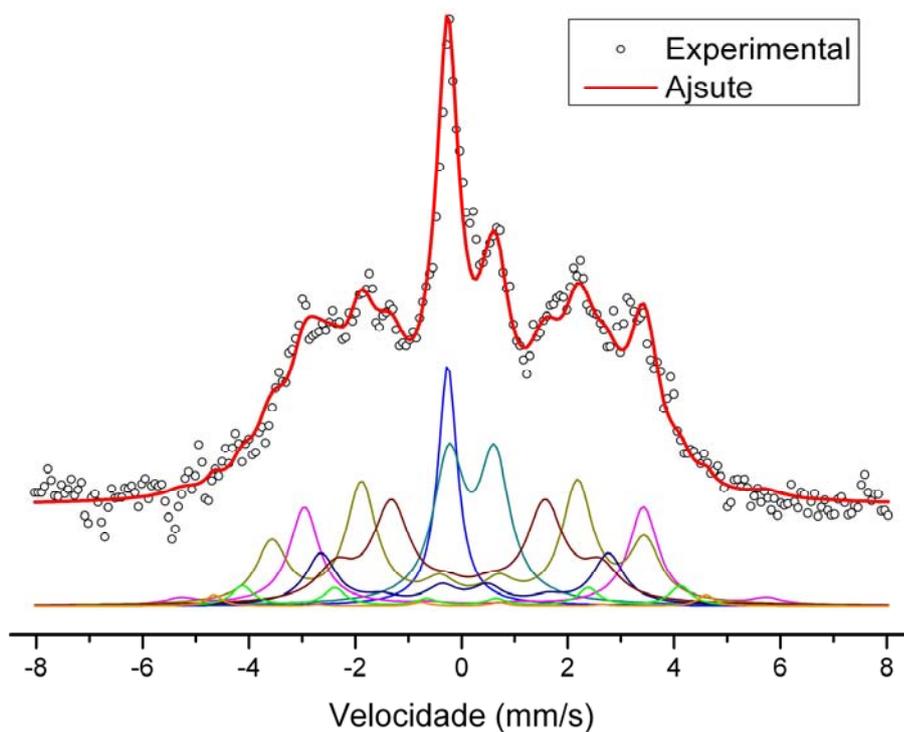
**Tabela 16:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 350°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase               | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|--------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N$ (p)     | -     | -         | - 0,11    | 0,38            | 11,6              | 80   |
| $\gamma_N$ (m)     | 14,6  | -         | 0,28      | 0,60            | 59,7              | 32   |
| $\epsilon - Fe_2N$ | -     | 0,50      | 0,33      | 0,75            | 24,2              | 81   |
| $\epsilon - Fe_3N$ | 20,9  | - 0,09    | 0,19      | 0,40            | 1,3               | 82   |
| $\gamma' - Fe_4N$  | 18,9  | - 0,04    | 0,04      | 0,52            | 3,2               | 82   |

Comparando a concentração de nitretos de ferro, obtidos para o tratamento de 3hs e 5hs, verificamos que ela aumentou de 20% para quase 30%. Podemos assim, afirmar que para a temperatura de 350°C a camada nitretada é formada basicamente pela fase  $\gamma_N$ , cuja concentração diminui com o aumento do tempo de nitretação.

#### 5.4.2.2 – Amostras nitretadas a 400°C

A figura 58 se refere ao ajuste do espectro e a tabela 17, apresenta os parâmetros utilizados para o ajuste das amostras nitretadas a 350°C durante 3h. As figuras e tabelas seguintes, 59 e 18; 60 e 19, se referem respectivamente, ao tempo de 4 ; 5 h, para a mesma temperatura.

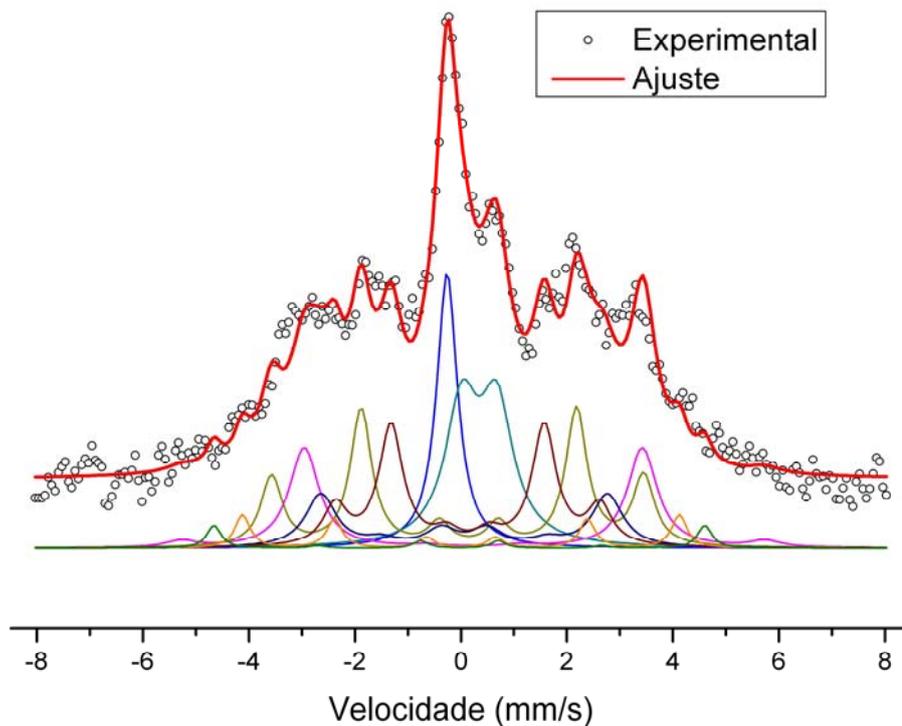


**Figura 58:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 3 h.

**Tabela 17:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase                       | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$              | -     | -         | -0,14     | 0,44            | 9,4               | 82   |
| $\gamma_N(m)$              | 15,5  | -         | 0,25      | 0,85            | 21,1              | 32   |
| $\gamma_N(m)$              | 16,8  | -         | 0,18      | 0,70            | 9,4               | 81   |
| $\varepsilon - Fe_{2,47}N$ | -     | 0,86      | 0,31      | 0,70            | 17,6              | 84   |
| $\varepsilon - Fe_{2,5}N$  | 25,6  | -         | 0,12      | 0,47            | 3,7               | 85   |
| E - $Fe_3N$                | 28,8  | -         | 0,09      | 0,35            | 1,0               | 86   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,8  | -0,21     | 0,16      | 0,70            | 24,9              | 83   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 34,2  | -         | 0,35      | 0,68            | 12,9              | 34   |

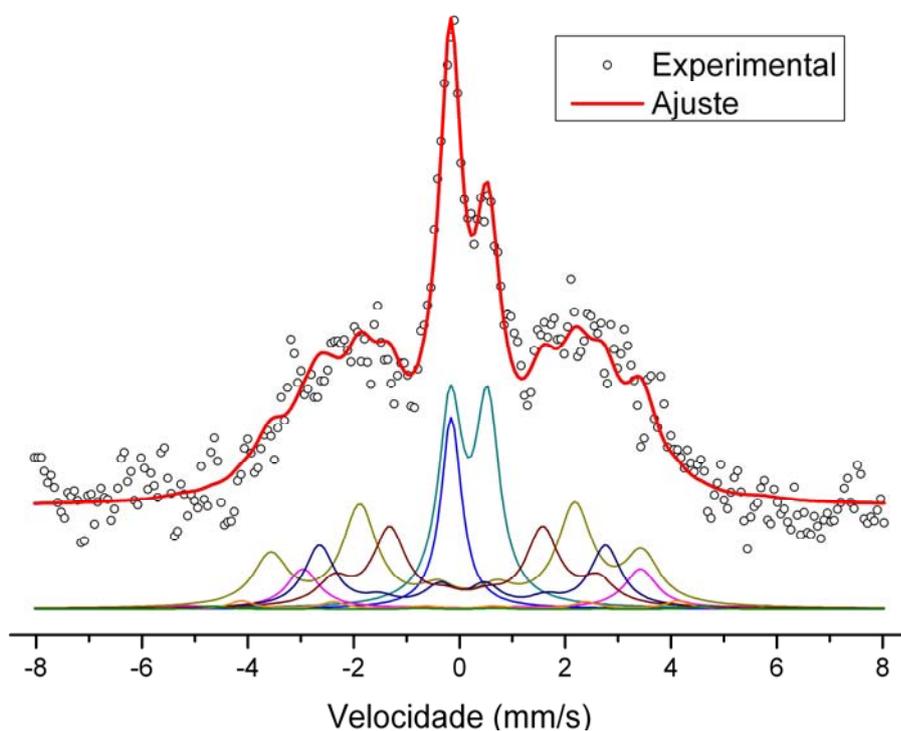
Na nitretação a 400°C podemos perceber que a camada nitretada superficial (~0,5  $\mu\text{m}$ ) já não é formada basicamente pela fase  $\gamma_{\text{N}}$ , sendo apenas 40% no tratamento a 3 h, quase a mesma concentração da fase  $\gamma'$  sendo o restante pela fase  $\varepsilon$ .



**Figura 59:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 4 h.

**Tabela 18:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase                                    | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|---|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_{\text{N}}(\text{p})$           | -     | -         | -0,14     | 0,47            | 12,0              | 82   |
| $\gamma_{\text{N}}(\text{m})$           | 15,5  | -         | 0,25      | 0,55            | 17,7              | 32   |
| $\gamma_{\text{N}}(\text{m})$           | 16,8  | -         | 0,18      | 0,70            | 10,1              | 81   |
| $\varepsilon - \text{Fe}_{2,5}\text{N}$ | 25,6  | -         | 0,12      | 0,36            | 4,8               | 85   |
| $\varepsilon - \text{Fe}_{2,6}\text{N}$ | -     | 0,66      | 0,47      | 0,75            | 18,7              | 84   |
| $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$     | 28,8  | -         | 0,09      | 0,35            | 2,0               | 86   |
| $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$         | 21,8  | -0,21     | 0,16      | 0,49            | 21,0              | 83   |
| $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$         | 34,2  | -         | 0,35      | 0,75            | 13,7              | 34   |



**Figura 60:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 400°C por 5 h.

**Tabela 19:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 400°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

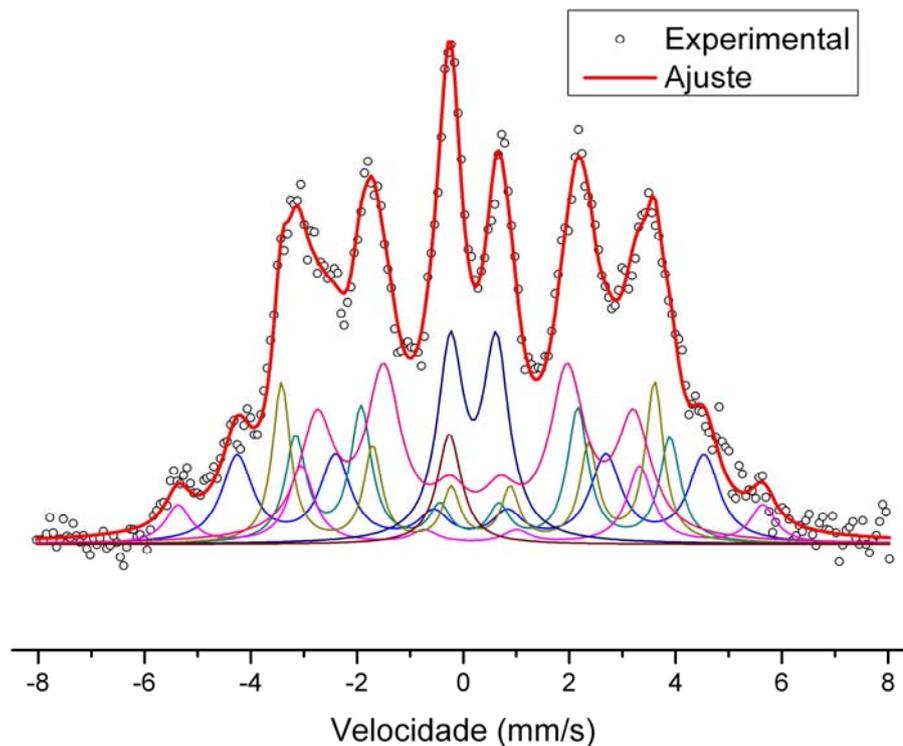
| Fase                      | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|---------------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$             | -     | -         | -0,04     | 0,47            | 9,5               | 82   |
| $\gamma_N(m)$             | 15,5  | -         | 0,25      | 0,76            | 17,5              | 32   |
| $\gamma_N(m)$             | 16,8  | -         | 0,18      | 0,70            | 13,4              | 81   |
| $\varepsilon - Fe_{2,5}N$ | 25,6  | -         | 0,12      | 0,55            | 2,0               | 85   |
| $\varepsilon - Fe_{2,6}N$ | -     | 0,70      | 0,30      | 0,55            | 22,6              | 84   |
| $\varepsilon - Fe_3N$     | 28,8  | -         | 0,09      | 0,50            | 0,4               | 86   |
| $\gamma' - Fe_4N$         | 21,8  | -0,21     | 0,16      | 0,80            | 27,9              | 83   |
| $\gamma' - Fe_4N$         | 34,2  | -         | 0,35      | 0,75            | 6,7               | 34   |

Nas amostras nitretadas a 400°C percebemos que em 3 h a fase  $\gamma'$  tem um valor máximo dentre as amostras nitretadas a esta temperatura, depois diminui em 4 h e

continua no mesmo valor, para 5h, enquanto a fase  $\gamma_N$  aumenta com o tempo de nitretação, o que está de acordo com a literatura [6].

### 5.4.2.3 – Amostras nitretadas a 450°C

A figura 61 se refere ao ajuste do espectro e a tabela 20, apresenta os parâmetros utilizados para o ajuste das amostras nitretadas a 350°C durante 3h. As figuras e tabelas seguintes, 62 e 21; 63 e 22, se referem respectivamente, ao tempo de 4 h ; 5 h, para a mesma temperatura.

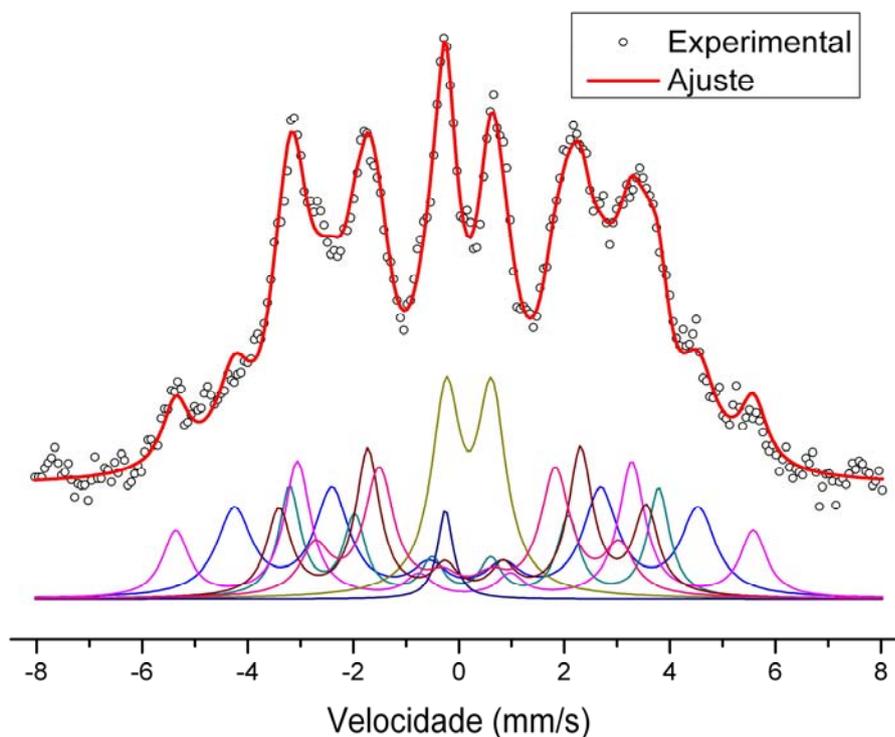


**Figura 61:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C por 3 h.

**Tabela 20:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 450°C por 3 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase                       | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$              | -     | -         | -0,14     | 0,54            | 3,5               | 82   |
| $\varepsilon - Fe_{2,4}N$  | 18,5  | -         | 0,35      | 0,79            | 29,0              | 87   |
| $\varepsilon - Fe_{2,47}N$ | -     | 0,86      | 0,32      | 0,59            | 13,1              | 84   |
| $\varepsilon - Fe_{2,67}N$ | 27,3  | -         | 0,26      | 0,70            | 16,2              | 87   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,8  | -0,24     | 0,33      | 0,41            | 14,5              | 83   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,9  | 0,25      | 0,36      | 0,48            | 15,0              | 18   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 34,2  | -         | 0,26      | 0,59            | 8,7               | 81   |

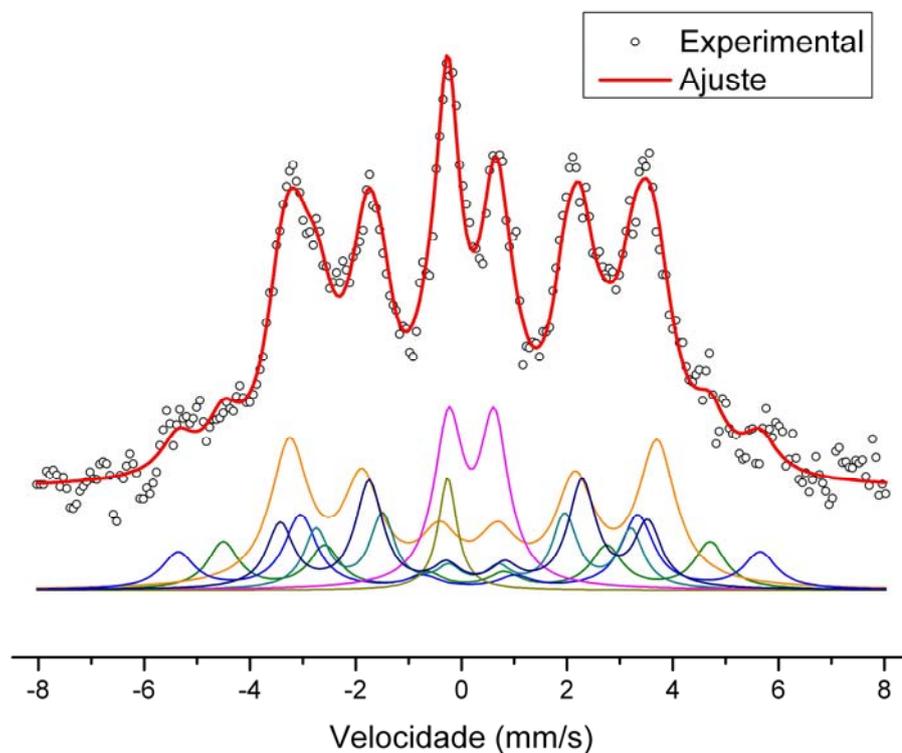
Na nitretação a 450°C podemos perceber que a camada nitretada superficial é formada basicamente pela fase  $\gamma'$  e  $\varepsilon$ , praticamente sem a fase  $\gamma_N$ . Isto se deve ao fato de que a camada de compostos é maior do que 0,5  $\mu m$ .



**Figura 62:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C por 4 h.

**Tabela 21:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 450°C por 4 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase                       | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$              | -     | -         | - 0,14    | 0,35            | 1,9               | 82   |
| $\varepsilon - Fe_{2,4}N$  | 17,9  | -         | 0,28      | 0,68            | 15,2              | 87   |
| $\varepsilon - Fe_{2,47}N$ | -     | 0,86      | 0,31      | 0,67            | 15,4              | 84   |
| $\varepsilon - Fe_{2,67}N$ | 27,3  | -         | 0,26      | 0,80            | 20,8              | 87   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,7  | 0,24      | 0,29      | 0,50            | 13,3              | 82   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 34,0  | -         | 0,33      | 0,61            | 16,0              | 34   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,6  | -0,22     | 0,30      | 0,56            | 17,4              | 87   |



**Figura 63:** Espectro ajustado e as fases formadas para a amostra nitretada a 450°C por 5 h.

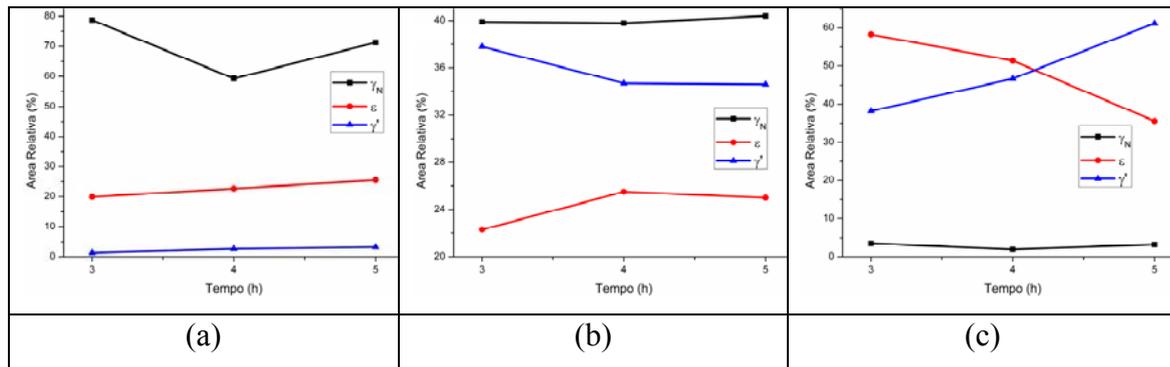
**Tabela 22:** Parâmetros hiperfinos ajustados ao espectro da amostra nitretada a 450°C por 5 h, com precisão de cerca de 3 a 5 %.

| Fase                       | H (T) | EQ (mm/s) | IS (mm/s) | $\Gamma$ (mm/s) | Área Relativa (%) | Ref. |
|----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------|
| $\gamma_N(p)$              | -     | -         | -0,14     | 0,43            | 3,2               | 82   |
| $\varepsilon - Fe_{2,4}N$  | 18,5  | -         | 0,35      | 0,57            | 11,4              | 87   |
| $\varepsilon - Fe_{2,47}N$ | -     | 0,86      | 0,31      | 0,66            | 14,2              | 84   |
| $\varepsilon - Fe_{3,2}N$  | 28,6  | 0,02      | 0,21      | 0,72            | 10,0              | 82   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,6  | -0,22     | 0,28      | 0,63            | 15,9              | 87   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 21,6  | 0,09      | 0,30      | 0,87            | 33,2              | 82   |
| $\gamma' - Fe_4N$          | 34,2  | -         | 0,26      | 0,75            | 12,1              | 81   |

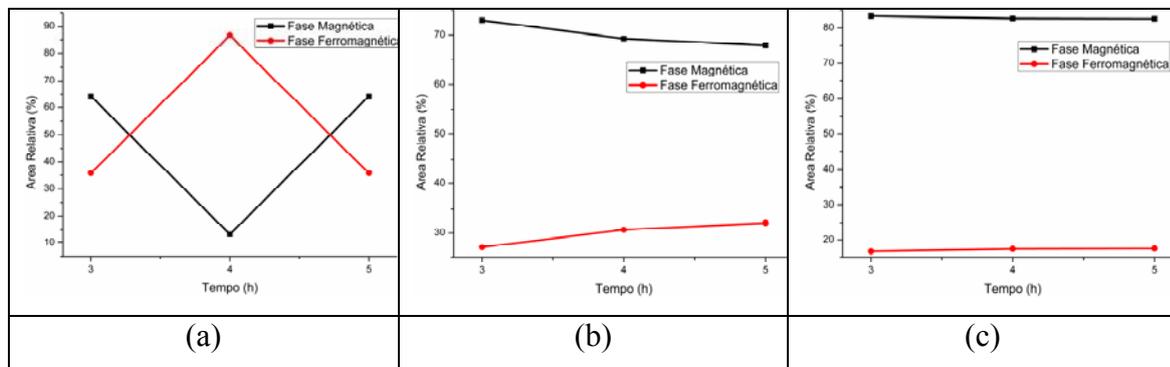
Podemos perceber que as fases  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  respectivamente diminuem e aumentam com o aumento do tempo de nitretação. Comparando as fases formadas com as outras temperaturas de tratamento, podemos perceber que nas nitretações a 3 e 4 h temos maior concentração da fase  $\gamma_N(m)$  do que  $\gamma_N(p)$ , tendendo esta a desaparecer, para o tempo de 5 h, quando só temos uma pequena porcentagem da mesma. A explicação para isso seria que como a  $\gamma_N(m)$  tem maior concentração de nitrogênio do que a  $\gamma_N(p)$ , esta se forma primeiro. Com a difusão de nitrogênio, ela evolui para  $\gamma_N(m)$ , que caminha para a região mais inferior da camada de difusão, fazendo com que a  $\gamma_N(p)$  fique na região superior da camada de difusão, a qual é medida pela técnica CEMS.

A fase  $\gamma_N$  tende a se transformar em outras fases mais estáveis com o aumento do tempo e temperatura de tratamento, como a fase  $\varepsilon - Fe_{2,3}N$  e  $\gamma' - Fe_4N$  [31].

As figuras 64 e 65 mostram respectivamente, as porcentagens das fases formadas e a soma das fases magnéticas e paramagnéticas em função do tempo, para as diferentes temperaturas de tratamento.



**Figura 64:** Porcentagem das fases ajustadas em função do tempo para as amostras nitretadas a: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.

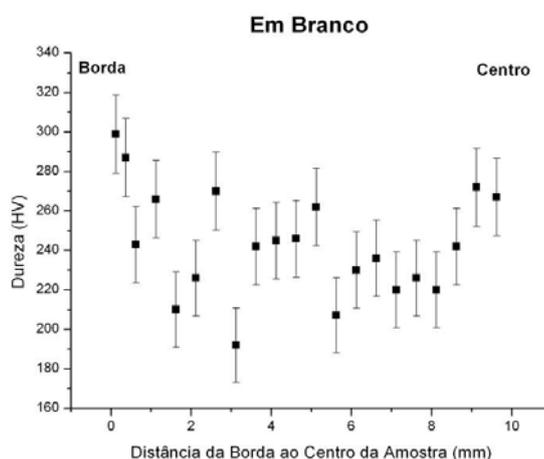


**Figura 65:** Soma das porcentagens das fases magnéticas e paramagnéticas em função do tempo para as amostras nitretadas a: (a) 350°C, (b) 400°C e (c) 450°C.

Quanto à relação das fases magnéticas e paramagnéticas, podemos observar que para o tempo de nitretação de 400°C, as fases magnéticas diminuem com o aumento do tempo, enquanto as paramagnéticas aumentam, o que concorda com os resultados de Basso [34]. Em relação à temperatura acontece o inverso: aumentam as fases magnéticas e diminuem as paramagnéticas, o que concorda com os resultados de Gontijo et. al. [81].

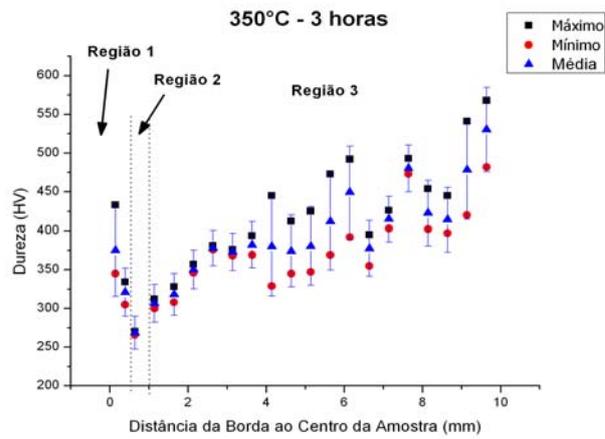
## 5.5 – RESULTADOS DE DUREZA

As medidas de dureza foram feitas na superfície da amostra, da borda até o seu centro, como foi mostrada na **figura 39**, as quais indicam também a homogeneidade da camada nitretada. Para comparação do processo de nitretação, primeiramente apresentamos na figura 66 o valor de dureza da superfície da amostra em branco (matriz).

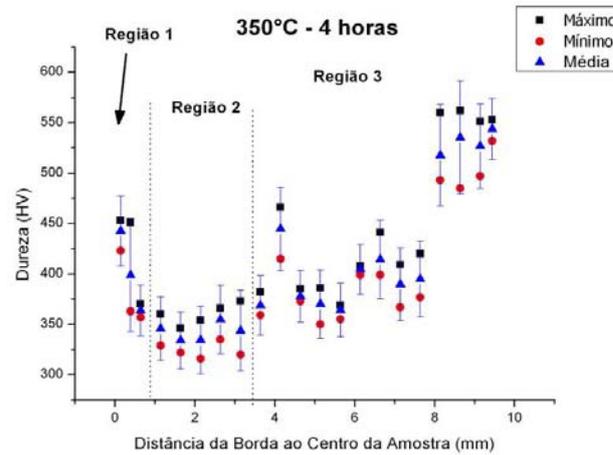


**Figura 66:** Dureza da amostra não nitretada

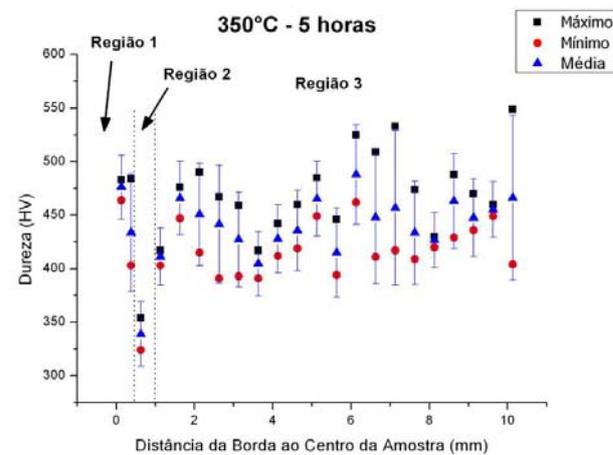
As figuras 67 até 75 apresentam os gráficos de microdureza vickers (HV) em função da distância da borda ao centro da amostra. Nos gráficos são apresentados os valores máximo e mínimo medidos em cada posição, além do seu valor médio. Dividiremos os gráficos nas três regiões, as quais correspondem respectivamente às regiões de cor amarela, preta ou cinza da figura 39.



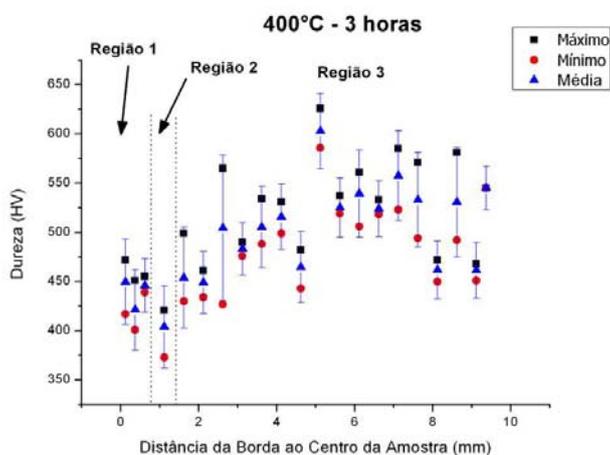
*Figura 67: Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 3 h.*



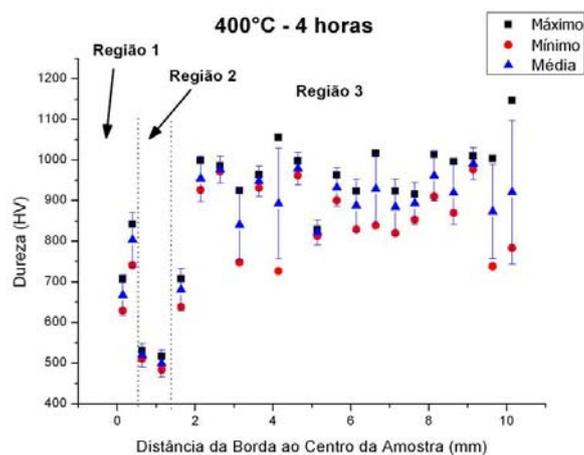
*Figura 68: Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 4h.*



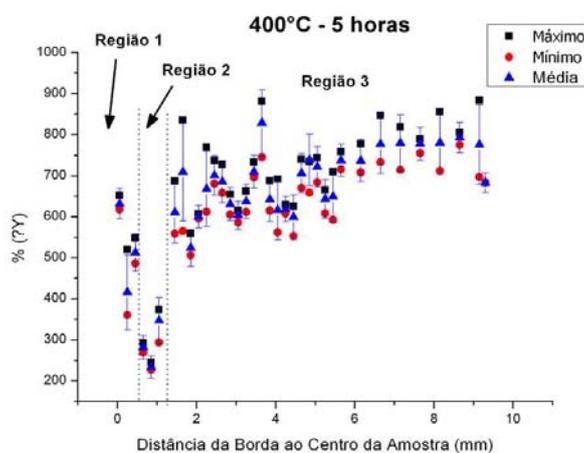
*Figura 69: Valores de dureza da amostra nitretada a 350°C durante 5h.*



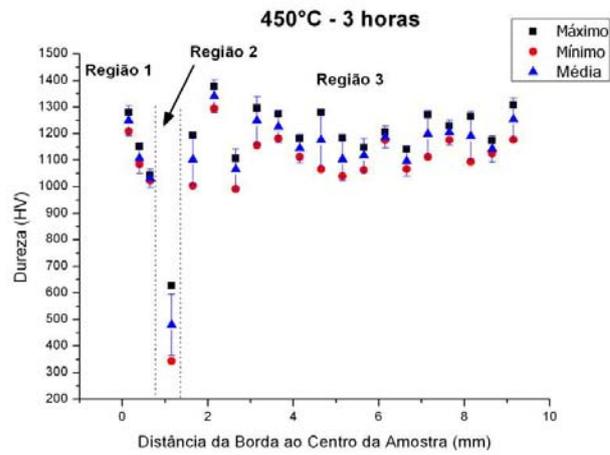
**Figura 70:** Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 3 h.



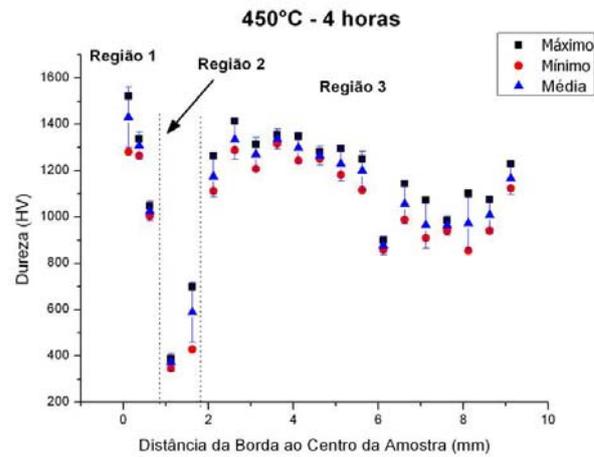
**Figura 71:** Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 4 h.



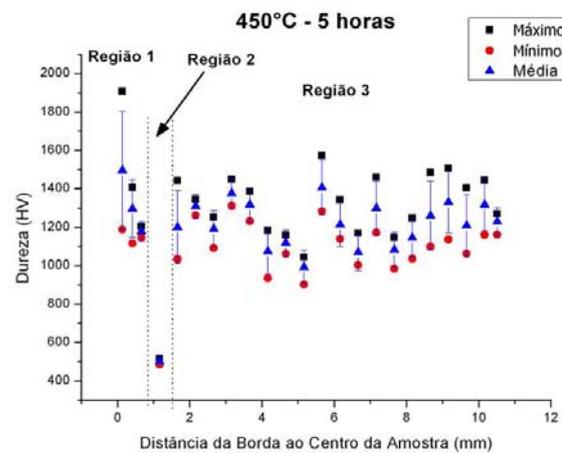
**Figura 72:** Valores de dureza da amostra nitretada a 400°C durante 5 h.



**Figura 73:** Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 3 h.



**Figura 74:** Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 4 h.



**Figura 75:** Valores de dureza da amostra nitretada a 450°C durante 5 h.

Um exame das figuras mostra que, exceto para a amostra nitretada a 350°C por 4h, na distância de aproximadamente 1mm da borda (que é a região onde o halo termina) de todas as outras amostras, o valor da dureza apresenta um mínimo, coincidindo com a região preta da figura 41. Esta região que já foi observada em outros trabalhos [67, 88] se deve à baixa intensidade do plasma nesta parte da amostra, o que por outro lado resulta em pequena atividade dos íons e portanto, em dificuldade na formação de compostos. Lembremos que essa região pode ser visualmente observada nas amostras, conforme as fotos da figura 40, pág.58.

Esta região para a amostra nitretada a 350°C por 4 h é bem maior do que as outras amostras, indicando que ela teve uma região não nitretada bem maior.

A tabela 23 apresenta os valores médios de dureza encontrada nas amostras considerando e desconsiderando esta região.

**Tabela 23:** Valores médios da dureza considerando (e não) a região 2.

|                 |     | Dureza (HV <sub>0,05</sub> ) x 10 |                          |
|-----------------|-----|-----------------------------------|--------------------------|
|                 |     | Considerando a região             | Desconsiderando a região |
| Branco (Matriz) |     | 24,3 ± 4,1                        |                          |
| 350° C          | 3 h | 39,0 ± 7,3                        | 39,6 ± 7,0               |
|                 | 4 h | 40,8 ± 7,7                        | 40,8 ± 7,7               |
|                 | 5 h | 44,0 ± 5,4                        | 44,5 ± 5,1               |
| 400° C          | 3 h | 49,3 ± 6,7                        | 49,5 ± 6,7               |
|                 | 4 h | 85 ± 14                           | 88 ± 11                  |
|                 | 5 h | 64 ± 13                           | 67 ± 10                  |
| 450° C          | 3 h | 110 ± 17                          | 117 ± 10                 |
|                 | 4 h | 110 ± 23                          | 113 ± 20                 |
|                 | 5 h | 120 ± 19                          | 123 ± 16                 |

Todas as amostras nitretadas apresentaram valor de dureza superior ao da amostra em branco, isto indica que o tratamento de nitretação a plasma melhora a dureza superficial das amostras e pela comparação dos resultados da Tabela

acima, se considerarmos a amostra como um todo, vemos que a sua região não nitretada não têm grande influência na sua dureza.

Podemos perceber que com o aumento da temperatura, aumenta-se o valor da dureza, o que concorda com outros autores. [7,69,70,73]

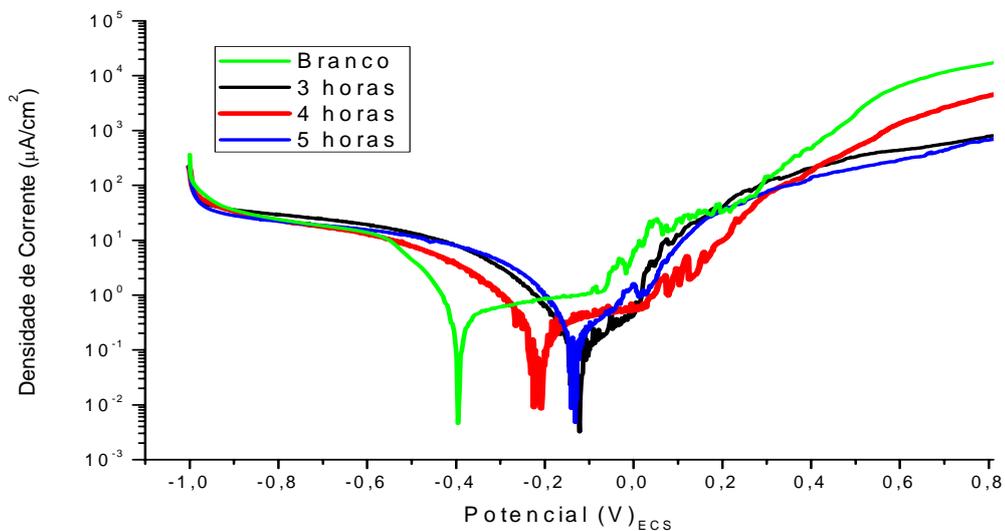
Borgioli et al. [5] demonstraram que com o aumento do tempo, também aumenta o valor de dureza, o que se observa nas amostras nitretadas a 350°C e também a 450°C levando em conta os valores dos desvios. Esse comportamento não é observado para 400°C, em que houve o máximo de dureza, para 4 h.

## **5.6 – RESULTADOS DE CORROSÃO**

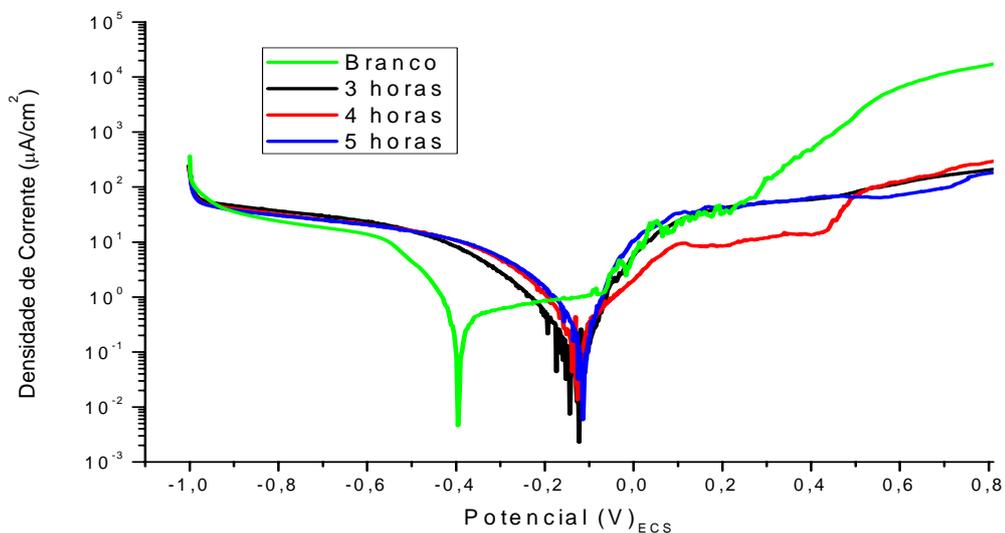
O método eletroquímico de polarização potenciodinâmica permitiu avaliar a influência da camada nitretada, em diferentes tempos (3, 4 e 5 h) e temperaturas (350, 400 e 450 °C) de nitretação à plasma, sobre o substrato metálico AISI 316L, em meio eletrolítico aerado e aquoso contendo cloreto de sódio (NaCl 3%). Foi avaliada também, para comparação, a resposta eletroquímica do eletrodo de aço inoxidável austenítico AISI 316L não nitretado, sob as mesmas condições experimentais.

### **5.6.1- Curvas de polarização potenciodinâmica**

Foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmicas ou potenciocinéticas para as amostras nitretadas a 350°, 400° e 450°C, conforme estão apresentadas nas figuras 76, 77 e 78 respectivamente, onde se tem variação contínua do potencial de eletrodo em função do tempo  $t$ , a uma velocidade de varredura  $dE/dt = 1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ . Em cada uma dessas figuras é apresentada também a curva para a amostra não nitretada para ser comparada com a resposta de cada conjunto de amostras.



**Figura 76:** Curva de Polarização Catódico-Anódica das amostras AISI 316L nitretadas a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 3, 4 ou 5 h, e não nitretada, em solução aquosa de NaCl 3%,  $dE/dt = 1\text{ mV/s}$ .



**Figura 77:** Curva de Polarização Catódico-Anódica das amostras AISI 316L nitretadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3, 4 ou 5 h, e não nitretada, em solução aquosa de NaCl 3%,  $dE/dt = 1\text{ mV/s}$ .



comportamento muito semelhante à amostra não nitretada e, em comparação com as demais curvas, foi a que atingiu maiores valores de densidade de corrente, para  $E = 0,8V$ , indicando elevada dissolução anódica.

É interessante destacar que, a curva de polarização obtida para a amostra nitretada a  $400\text{ }^{\circ}C$  por 4 h apresentou uma faixa de potencial em torno de 0,1 a 0,4 V, com os menores valores de densidade de corrente em comparação com as demais curvas na mesma região de potencial. Isto é um indicativo de que o eletrodo permanece passivo dentro desta faixa de potencial. A partir do potencial anódico ( $\cong 0,4\text{ V}$ ), é observado um aumento de densidade de corrente, mas não tão elevados quanto aos da amostra não nitretada.

A Tabela 24 permite uma comparação de alguns parâmetros eletroquímicos de interesse, extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas (Figuras 76, 77 e 78) das amostras não nitretada e nitretadas.

Para o potencial  $E = 0,00\text{ V}$ , próximo ao potencial de corrosão das amostras nitretadas, são observados valores diferentes de densidade de corrente para diferentes temperaturas de tratamento. Foram encontrados valores mínimos desta densidade para amostras nitretadas a  $350\text{ }^{\circ}C$ , ao contrário das nitretadas a  $450\text{ }^{\circ}C$ . Este comportamento deve ser devido à porcentagem das fases formadas durante o processo de nitretação. Por meio das medidas de CEMS, observamos que a variação da fase  $\epsilon$  para as amostras nitretadas a  $350$  e  $400\text{ }^{\circ}C$  (da tabela 33, pág.81) não é muito significativa, podendo indicar que as fases  $\gamma_N$  e  $\gamma'$  são as responsáveis por esta diferença de densidade de corrente. Na amostra nitretada a  $350\text{ }^{\circ}C$ , tem-se grande proporção da fase  $\gamma_N$  e praticamente nada da  $\gamma'$ , para  $400^{\circ}C$  as fases são equilibradas e para  $450^{\circ}C$ , a situação se inverte: temos grande proporção da fase  $\gamma'$  e quase nada da  $\gamma_N$ . Ou seja, com o aumento da fase  $\gamma'$  e o decréscimo da fase  $\gamma_N$ , temos o aumento da densidade de corrente próxima ao potencial de corrosão.

**Tabela 24:** Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras em branco e nitretadas.

(com precisão de cerca de 3 a 5 %).

| Amostra         | Ecorr (V)<br>(± 0,01) | j(E=0,00 V)<br>$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | j(E=0,20 V)<br>$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | j(E=0,40 V)<br>$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | j(E=0,80 V)<br>$\mu\text{A}/\text{cm}^2$<br>.10 <sup>2</sup> |      |
|-----------------|-----------------------|--|--|--|--|------|
| Branco (Matriz) | -0,40                 | 6,70                                     | 32,2                                     | 472                                      | 166  |      |
| 350° C          | 3 h                   | -0,12                                    | 0,51                                     | 38,9                                     | 210  | 7,89 |
|                 | 4 h                   | -0,21                                    | 0,52                                     | 9,8                                      | 181  | 43,0 |
|                 | 5 h                   | -0,13                                    | 1,29                                     | 35,8                                     | 142  | 6,71 |
| 400° C          | 3 h                   | -0,12                                    | 5,69                                     | 41,7                                     | 59,8   | 2,04 |
|                 | 4 h                   | -0,13                                    | 2,03                                     | 8,5                                      | 13,4   | 2,85 |
|                 | 5 h                   | -0,11                                    | 10,6                                     | 43,7                                     | 64,3   | 1,78 |
| 450° C          | 3 h                   | -0,14                                    | 38,7                                     | 234                                      | 170  | 12,5 |
|                 | 4 h                   | -0,16                                    | 365                                      | 76,5                                     | 213  | 3,29 |
|                 | 5 h                   | -0,17                                    | 133                                      | 161                                      | 343  | 31,7 |

### 5.6.2 - Verificação da relação $\varepsilon/\gamma'$ :

Em trabalho anterior [6], observou-se que a razão entre concentrações das fases  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  tinha relação com a resistência à corrosão, ou seja, com o aumento desta razão, encontrou-se a melhor resistência, e foi então proposto este modelo empírico: Quanto maior o valor da razão  $\varepsilon/\gamma'$ , melhor a resposta à corrosão.

A tabela 25 mostra a sequência das melhores resistências à corrosão, o valor da razão  $\varepsilon/\gamma'$  para cada caso e uma nova equação empírica,

$$\frac{|\varepsilon - \gamma'|}{\varepsilon + \gamma'} \cdot \frac{1}{\gamma_N} \quad (21)$$

envolvendo agora não apenas as fases  $\varepsilon$  e  $\gamma'$ , mas também a fase  $\gamma_N$ . A introdução desta nova equação ou relação empírica, é uma tentativa de explicar nossos resultados, apresentados na tabela 25. A inclusão desta fase  $\gamma_N$ , é bem vinda, uma vez que vem sendo apontada a sua influência na melhor resposta à corrosão [4,7].

**Tabela 25:** Sequência das melhores resistências à corrosão e os valores para as relações  $\varepsilon/\gamma'$  e para a nova equação proposta. (As precisões são em torno de 5 a 6 %)

| Melhores Resistências à Corrosão em ordem Crescente<br>( temperatura / tempo de nitretação) |     | $\varepsilon/\gamma'$ | $\frac{ \varepsilon - \gamma' }{\varepsilon + \gamma'} \cdot \frac{1}{\gamma_N}$<br>( $10^{-3}$ ) |
|---|-----|-----------------------|---|
| 400°C   | 4 h | 0,73                  | 3,8   |
|   | 5 h | 0,72                  | 4,0   |
|   | 3 h | 0,59                  | 6,5   |
| 350°C   | 5 h | 8,0                   | 10,9  |
|   | 3 h | 15,3                  | 11,1  |
| 450°C   | 4 h | 1,1                   | 26,0  |
|   | 3 h | 1,5                   | 60,0  |
|   | 5 h | 0,58                  | 83,1  |

Como pode ser visto na tabela 25, a segunda coluna não explica a ordem da primeira coluna, ou seja, o modelo proposto anteriormente não explica os resultados das respostas à corrosão, deste trabalho. Com a intenção de explicá-los, tentamos empiricamente algumas outras equações, envolvendo além dessas fases, a fase  $\gamma_N$ . Após várias tentativas, obtivemos a equação 21 apresentada acima. O teste dessa equação, apresentado na última coluna da tabela, mostra que o *seu valor mínimo* corresponde à *melhor resistência* à corrosão. Esta equação está de acordo com a observação de vários autores, que indicam que a fase  $\gamma_N$  é a responsável pela resistência à corrosão, uma vez que sua concentração está no divisor da equação; ou seja, para maior valor desta concentração, maior resistência à corrosão. Quanto às outras fases,  $\varepsilon$  e  $\gamma'$ , encontramos a melhor resistência à corrosão, quando ambas estão presentes e em equilíbrio, na camada nitretada.

## 6 – CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos amostras de aço inoxidável AISI 316L, em forma de disco, nitretadas a diferentes temperaturas (350°, 400° e 450°C) e tempos (3, 4 e 5 h).

Numa visão geral, percebemos que a amostra nitretada a 350°C durante 4 h não foi totalmente nitretada, como pode ser visto pela presença da matriz nas análises de CEMS e DRX, além da irregularidade e quase desaparecimento da camada nitretada no MEV. Portanto para efeito de conclusão, não incluiremos esta amostra, por estar fora dos padrões aqui observados. A exclusão desta amostra é uma das grandes vantagens de estudos sistemáticos, como o presente, que evidenciam dados insatisfatórios.

A partir dos nossos resultados, podemos concluir que:

- A análise visual evidenciou a formação de halos externos na superfície das amostras nitretadas, os quais apresentaram praticamente o mesmo valor de largura para os diferentes parâmetros, o que indicou que a pressão, que se manteve constante, tem um papel importante na formação desses halos.
- As espessuras das camadas nitretadas aumentaram com o tempo e temperatura de tratamento.
- Houve um aumento do valor da dureza superficial de todas as amostras nitretadas em relação à matriz. Este valor aumenta, quando a temperatura de nitretação aumenta.
- Os difratogramas de DRX evidenciaram a presença da fase supersaturada de nitrogênio  $\gamma_N$  para todas as amostras, além de nitretos de cromo em pequenas proporções, nas amostras nitretadas a 400° e 450°C.
- Uma análise preliminar dos difratogramas determinou a estrutura triclinica para essa fase  $\gamma_N$ , além de fornecer uma estimativa da concentração de nitrogênio para todas as amostras nitretadas. O valor desta concentração aumentou com a temperatura de tratamento.

- A análise CEMS indicou além da fase  $\gamma_N$ , a presença de nitretos de ferro, com fase hexagonal  $\varepsilon$  e cúbica  $\gamma'$ , cujas linhas de DRX eram mascaradas pelas linhas largas da fase  $\gamma_N$  nos difratogramas. As proporções deste nitretos dependem bastante da temperatura de tratamento e menos do tempo.
- Com o aumento da temperatura, a proporção das fases magnéticas aumenta enquanto as paramagnéticas diminuem, o que ocorre inversamente com o aumento do tempo.
- Os ensaios de corrosão indicaram que todas as amostras nitretadas tiveram um aumento na resistência à corrosão em comparação com a amostra em branco. Dentre elas, as nitretadas à temperatura de 400° C obtiveram os maiores valores, ao contrário das amostras de 450° C.
- Dentre todas as amostras nitretadas, podemos classificar a nitretada a 400°C durante 4 h, como a que apresentou a melhor camada, pois além de maior resistência à corrosão, também teve um aumento significativo em sua dureza.
- O modelo anteriormente proposto para amostras de aço inoxidável 316L nitretadas a plasma, no qual o valor máximo da razão  $\varepsilon/\gamma'$  justificava a melhor resposta à corrosão foi testado neste conjunto de amostras, sem sucesso. Um novo modelo foi proposto, e permitiu explicar não só o conjunto completo destas amostras, como também as amostras do trabalho que originou o primeiro modelo proposto. Segundo este modelo, as amostras que apresentarem o menor valor para a relação envolvendo as concentrações das diferentes fases formadas,  $\frac{|\varepsilon - \gamma'|}{\varepsilon + \gamma'} \cdot \frac{1}{\gamma_N}$ , deverão dar a melhor resposta a resistência à corrosão.
- Vemos que, ao contrário do modelo anterior, no modelo aqui proposto, a fase  $\gamma_N$  também tem um papel importante, o que é interessante, uma vez que este papel vem sendo salientado por diferentes autores. Salientamos a importância de se aliar a Espectroscopia Mössbauer no estudo da resistência à corrosão, pois as discussões desses autores, baseadas apenas em difratogramas de DXR não são tão convincentes, uma vez que não observam com clareza as outras fases, cujo papel é tão importante quanto o da fase  $\gamma_N$ .

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

1. Realizar medidas de DRX em ângulos rasantes, para comparar seus resultados diretamente com os resultados de CEMS.
2. Realizar medidas de CXMS, que alcançam uma maior profundidade em relação ao CEMS, para uma análise mais completa da camada nitretada.
3. Realizar ensaios de toxicidade, de corrosão à temperatura do corpo humano e de fadiga, para as amostras nitretadas, visando sua utilização como biomaterial.
4. Acompanhar o processo de corrosão, utilizando técnicas microscópicas de alta resolução e medidas de espectroscopia Mössbauer, para entender o mecanismo de proteção das camadas nitretadas.
5. Variar os parâmetros: pressão do gás e constituição dos gases do processo de nitretação a plasma, para estudar a sua influência na formação das fases. Analisar a sua resistência à corrosão, e testar a validade do modelo proposto também neste caso.
6. Preparar amostras que apresentem o máximo possível da fase  $\gamma_N$  em sua camada nitretada, visando um estudo mais aprofundado da mesma, principalmente através de DRX.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Borgioli, F. et. al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474-2480, 2005.
- [2] - Bordji, K. et. al. Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. **Biomaterials**, v. 17, n.5, p. 491-500, 1996.
- [3] - Shettlemore, M.G.; Bundy K.J. Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity. **Biomaterials**, v. 22, n. 16, p. 2215-2228, 2001.
- [4] – Li, C.X.; Bell T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527-1547, 2004.
- [5] - Fossati, A. et. al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 11, p. 3511-3517, 2006.
- [6] - Olzon-Dionysio, M. et. al. Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3607-3614, 2008.
- [7] - Fossati, A. et. al. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n.6, p. 1513-1527, 2006.
- [8] - Cook, D. C. Application of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion. **Hyperfine Interactions**, v. 153, p. 61-82, 2004.
- [9] – Dillom, C.P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. 1. ed. New York: CRC Press, 1995. 384 p. (Série: Corrosion Technology, 9).
- [10] – Aços Villares S.A. **Composição Química de Aços**. 6 ed. 1980. p. 28.
- [11] - Padilha, A. F.; Guedes, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. 1. ed. São Paulo: Hemus, 1994. 176 p.
- [12] - Silva, A. L. C.; Mei, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo: Sumaré, 2006. 664 p.

- [13] – Washko, S.D.; Aggen, G. Wrought Stainless Steels. In: **ASM Metals Handbook, Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. 10 ed. EUA: ASM International, 1990. p 1353-1354.
- [14] – Núcleo Inox. **Tipos de Aços Inoxidáveis**. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/>. Acesso em: 11 fev. 2009.
- [15] – Massalski, T.B.; Okamoto, H. **Binary alloy phase diagrams**. 2 ed. EUA: ASM International, 1990. p. 1729.
- [16] - Coey, J.M.D.; Smith, P.A.I. Magnetic Nitrides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200 , n. 1-3, p. 405-424, 1999.
- [17] - Sumiyama, K. et. al. Structure change in Fe<sub>4</sub>N powders by mechanical milling: a new aspect and correction of our previous reports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 282, n.1-2, p. 158-163, 1999.
- [18] – Borsa, D.M.; Boerma, D.O. Phase Identification of Iron Nitrides and Iron Oxy-Nitrides with Mössbauer Spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 151/152, p. 31-48, 2003.
- [19] – Rothery, W. H. **Estrutura das ligas de ferro: introdução elementar**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1968. p. 213.
- [20] – Jack, K.H. The Iron-nitrogen sytem: The Crystal Structures of ε-Phase Iron Nitrides. **Acta Crystallographica**, v. 5, n.4, p. 404-411, 1952.
- [21] - Samandi, M. et. al. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, n. 1-3, p. 261-266, 1993.
- [22] - Bacci, T. et. al. Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 2-3, p. 251-256, 2001.
- [23] - Marchev, K. et. al. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, n. 3, p. 225-228, 1998.
- [24] - Borgioli, F. et. al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure .**Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5505-5513, 2006.

- [25] - Zhu, X.M.; Lei, M.K. Surface engineering of biomedical metallic materials by plasma-based low-energy ion implantation. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 5, p. 522-525, 2005.
- [26] – Fewell, M. P. et. al. The nature of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1-23, p.300-306, 200.
- [27] - Renevier, N. et. al, Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1-3, p. 1400-1405, 1998.
- [28] - Marchev, K. et. al. The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels: Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, n. 1-3, p. 67-70, 1999.
- [29] – Marchev, K. et. al. The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the  $\gamma$  parent phase and a review of structural identifications of this phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 184-188, 1999.
- [30] - Menthe, E.; Rie, K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 199-204, 1999.
- [31] - Blawert, C. et. al. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 189-198, 1999.
- [32] - Ozturk, O.; Williamson, D.L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 8, p. 3839-3850, 1995.
- [33] – Mingolo, N.; Tschitschin, A.P.; Pinedo, C.E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4215-4218, 2006.
- [34] – Basso, R.L.O. **Espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma**. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

- [35] – Williamson, D.L. et. al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, n. 1-3, p. 15-23, 1994.
- [36] - Edenhofer, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding. In: **Heat Treatment of metals**, v.1, part. 1, p.23-28, 1974.
- [37] – Alves Júnior, 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: 11 fev. 2008.
- [38] – Ahmed, N.A.G. **Ion plating technology: Developments and Applications**. New York, Wiley, 1987. 184 p.
- [39] – Kaufman, H.R.; Cuomo, J.J.; Harper, J.M.E. Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 725-756, 1982.
- [40] – Howatson, A.M. **Descargas electricas en gases**. Ed. Madrid: Urmo, 1965. 198 p.
- [41] – Rechenberg, H. R. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**. São Paulo: IFUSP, 1995. 51 p. Apostila.
- [42] – Lederer, C.M.; Shirley, V.S.; Perlman, I. **Table of Isotopes**. 6 ed. New York: Wiley-Interscience, 1978. p. 165.
- [43] – Flewitt, P.E.J.; Wild, R.K. **Physical methods for materials characterization**. 1 ed. Bristol: Institute of Physics, 1994. p.230-239.
- [44] – Jirásková, Y.; Blawert, C.; Schneeweiss, O. Thermal Stability of Stainless Steel Surfaces Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation **Physica Status Solidi (A)**, v. 175, n.2, p. 537-548, 1999.
- [45] – Shaaf, P. et. al. Rapidly produced thin films: laser-plasma induced surface reactions **Advances in Solid State Physics**, v. 42, 219-231, 2002.
- [46] – Karyagin, S. V. A possible cause for the doublet component asymmetry in the Mössbauer absorption spectrum of some powdered tn compounds. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 148, p. 1102-1105, 1963.
- [47] – Goldanskii, V.I.; Makarov, E. F.; Khrapov, V. V. On the difference in two peaks of quadrupole splitting in Mössbauer spectra. **Physics Letters**, v. 3, n. 7, p. 344-346, 1963.

- [48] - Bleicher, L.; Sasaki, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em cristais**. Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2009.
- [49] – Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5 ed. Tradução: Adir M. Luiz, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p. 50.
- [50] – Gentil, V. et. al. **Curso de Corrosão**.
- [51] – Gentil, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 453 p.
- [52] - 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. 1809-1827, 1992.
- [53] –Wranglen, G. **An introduction to corrosion and protection of metals**. 1 ed. London: Chapman and Hall Ltd., 1985.
- [54] – Dawson, J. L.; Ferreira, M. G. S. Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 26, n.12, p. 1009-1026, 1992.
- [55] – Szklarska-Smialowska, Z. **Pitting corrosion of metals**. Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986.
- [56] – Uhlig, H. H.; Revie, R.W. **Corrosion and corrosion control**. 3 ed. New York: John Wiley, 1985. 464 p.
- [57] – Jones, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 572 p.
- [58] – Bockris, J.O’M.; Khan, S.U.M. **Surface electrochemistry: a molecular level approach**. 1 ed. New York: Plenum Press, 1993. 1014 p.
- [59] – Notas de, Faldini, S. B. **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: 11 fev. 2009.
- [60] – Wikipédia. **Potenciostato**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>>. Acesso em: 11 fev. 2009.
- [61] - Stansbury, E.E. Potentiostatic Etching. In: **ASM Metals Handbook, Volume 9 – Metallography and Microstructures**. 9 ed. EUA: ASM International, 1990.
- [62] - Jorge Júnior., A. M.; Botta Filho, W. J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais**. São Carlos: ABM/UFSCar, 2003. Apostila. 137 p.

- [63] – Laboratório de Filmes Finos, Instituto de Física da Universidade de São Paulo. **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 11 fev. 2009.
- [64] - Kestenbach, H. J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão**. Tradução de W. J. Botta Filho. São Paulo: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1989. 104 p.
- [65] - Smith R.L.; Sandland, G.E. An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, v. 102, p. 623-641 , 1922.
- [66] – Picard, S. et. al. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 303, n. 1-2, p. 163-172, 2001.
- [67] - Cullity, B.D.; Stock, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. Indiana, EUA: Prentice Hall, 1967. 664 p.
- [68] – de Souza, S.D. et. al. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Artigo submetido à revista.
- [69] – Li, G-J. et. al. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2749-2754, 2008.
- [70] – Gontijo, L.C. et. al. Comparação entre os comportamentos dos Aços Inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L Nitretados a Plasma. **Revista Brasileira de Aplicações em Vácuo**, v. 26, n. 3, p. 145-150, 2007.
- [71] – Lei, M.K.; Zhang, Z.L. Plasma source ion nitriding: A new low temperature, low-pressure nitriding approach. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 13, n. 6, p. 2986-2990, 1995.
- [72] – Gil, L. et. al. Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4424-4429, 2006.
- [73] – Jeong, B-Y.; Kim, M-H. Effects of Pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 2-3, p. 249-254, 2001.
- [74] - Foerster, C.E. et. al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion

ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 257, n. 1-2, p. 732-736, 2007.

[75] – Cheng, L. et. al. Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 24, n. 3, p. 509-514, 1990.

[76] – Turek, I.; Hafner, J. Magnetism of amorphous iron: From magnetism to antiferromagnetism and spin-glass behavior. **Physics Review B**, v. 46, n. 1, p. 247-256, 1992.

[77] – Williamson, D.L. et. al. Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe---Cr---Ni stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 127/128, p. 930-934, 1997.

[78] – Dos Santos, C.A. **Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio**. 1984. 177 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1984.

[79] – Cordier-Robert, C. et. al. Nitrogen implantation of stainless steel studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 5, p.352-354, 1994.

[80] – dos Santos, C.A. et. al. Iron nitride and carbonitride phases in a nitrogen implanted carbon steel. **Applied Physics Letters**, v. 41, n. 3, p. 237-239, 1982.

[81] - 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, n. 1-2, p. 315-321, 2006.

[82] – Jirásková, 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. 477-488, 2001.

[83] – Kuhnen, C.A. Mössbauer studies and electronic structure of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 111, n. 1-2, p. 95-104, 1992.

[84] – Firrao, D. et. al. The Influence of carbon on nitrogen Substitution in iron  $\epsilon$ -phases. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 6, p. 1773-1788, 1982.

[85] – Mekata, M.; Yoshimura, H.; Takaki, H. Magnetic study on hexagonal nitrides of

3d transition metals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33 , n. 1, p. 62-69, 1972.

[86] – DeCristofaro, N; Kaplow, R. Mössbauer spectroscopy of hexagonal iron-nitrogen alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 8, n. 3, p. 425-430, 1977.

[87] – Chen, G.M. et. al. Mössbauer and Magnetic Studies of  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N,  $2 < x < 3$ . **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 26, p. 5326-5332, 1983.

[88] – Sousa, R.M. et. al. Nitretação Iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. **Revista Matéria**, v. 13, n.1, p. 119-124, 2008.