Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Medidas de nitrogênio profundo em aços especiais

Jessica Fleury Curado

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Nemitala Added (Orientador-IFUSP)

Prof. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)

Prof. Dr. Augusto Camara Neiva (Escola Politécnica – USP)

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Curado, Jessica Fleury

Medidas de nitrogênio profundo em aços especiais. São Paulo, 2007.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Deptº Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Nemitala Added

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Aço; 2. Nitrogênio; 3. Física Nuclear.

USP/IF/SBI-009/2007

Aço e Flor

Quem nunca viu
que a flor, a faca e a fera
tanto fez como tanto faz,
e a forte flor que a faca faz
na fraca carne,
um pouco menos, um pouco
mais,
quem nunca viu
a ternura que vai
no fio da lâmina samurai,
esse, nunca vai ser capaz.

Paulo Leminski

*Dedico à minha família e à
todos os amigos que sempre
me apoiaram.*

Agradecimentos

Ao Professor Nemitala Added pela orientação nesta tese, pela paciência desde a iniciação científica, pelos ensinamentos e discussões sobre física, pela amizade e por sempre acreditar em meu trabalho.

À Professora Márcia Rizzutto, ao Professor Manfredo Tabacniks e à todos os colegas do grupo GFAA por sempre estarem dispostos a discutir e ajudar.

Aos técnicos Marcel e Marquinhos pela colaboração e auxílio no Laboratório LAMFI.

À Professora Márcia Fantini pela colaboração no Laboratório de Cristalografia.

Aos meus maravilhosos pais, José Carlos e Maria, e aos meus irmãos Paulo e Rebeca, que mesmo distantes sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Aos grandes amigos Elisângela, Suene, Karin, Julian, Florence, Silvana, Karina, Selma e César por todas as horas felizes, pela ajuda e pelo apoio em todas as horas.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte técnico e financeiro.

Abstract

The aim of the present work was to characterize nitrated steel samples, estimating the elemental concentrations and determining the depth profile of the element nitrogen, used to improve the ductility of the material. The samples were characterized using the following techniques: "Elastic Recoil Detection Analysis" (ERDA) for the determination of the atomic concentration and analysis of the depth profile for light elements at the surface of the samples, "Particle Induced X-Ray Emission" (PIXE) for the determination of the composition of the matrix of the steel and the respective mass density of this material, "Nuclear Resonant Analysis" (NRA) for the determination of the relative concentration at different depths, analysing a deeper profile of the element nitrogen at the samples and "X-Ray Diffraction" (XRD) for the determination of the crystalline structure of the samples. For the accomplishment of this study two sets of samples have been used: the set of samples MET composed by samples with deeper nitrogen concentration obtained from distinct thermal treatments, and the set of samples CEFET, which contains nitrogen close to the surface area of the samples, used for the study of NRA technique. The techniques demonstrated to be sensible to the modifications carried out in the samples. We were able to identify that the different thermal processes modify the characteristics and properties of the samples. The results obtained for the samples of the first set show that although they have the same concentration in the metallic alloy, they present differences of crystalline structure. Moreover, correlating the results obtained for the various employed techniques it was possible to correctly verify the effect of nitrogen dissolution cuts of different depths of the same piece.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar amostras de aço nitretado, calculando as concentrações elementares e determinando o perfil em profundidade do elemento nitrogênio, utilizado para melhorar a ductibilidade do material. As amostras foram caracterizadas através das técnicas “Elastic Recoil Detection Analysis” (ERDA) para a determinação da concentração atômica e a análise do perfil em profundidade de elementos leves na região superficial das amostras, “Particle Induced X-Ray Emission” (PIXE) para a determinação da composição da matriz do aço e a densidade de massa do material, “Nuclear Resonant Analysis” (NRA) para a determinação da concentração relativa em diferentes profundidades, realizando um perfil em profundidade mais interna do elemento nitrogênio nas amostras e “X-Ray Diffraction” (XRD) para a determinação da estrutura cristalina das amostras. Para a realização deste estudo foram utilizados dois conjuntos de amostras, o conjunto MET composto por amostras com nitrogênio mais profundo, obtidas a partir de tratamentos térmicos distintos e o conjunto de amostras CEFET, que contém nitrogênio na região superficial das amostras, utilizados para o estudo da técnica NRA. As técnicas utilizadas demonstraram ser sensíveis a modificações realizadas nas amostras, podendo-se concluir que os diferentes processos térmicos aos quais as amostras foram submetidas alteram as características e propriedades das amostras. Os resultados obtidos para as amostras do conjunto MET mostram que apesar de possuírem a mesma concentração na liga metálica, apresentam diferenças nas estruturas cristalinas. Além disso, é possível verificar que o efeito de dissolução do elemento nitrogênio nas amostras em cortes de diferentes profundidades de uma mesma peça pode ser corretamente avaliado ao correlacionar os resultados obtidos pelas diversas técnicas empregadas.

Índice

Listagem de Figuras	i
Listagem de Tabelas	vi
1. Introdução	01
2. A importância do aço	
2.1 Introdução.	04
2.2 A estrutura do aço.	06
2.3 Tratamentos utilizados para a confecção de aços.	08
2.4 Adição de elementos.	10
2.5 A importância do nitrogênio.	11
3. Técnicas Experimentais	
3.1 Elastic Recoil Detection Analysis.	13
3.2 Particle Induced X-Ray Emission.	23
3.3 Nuclear Resonant Analysis.	26
3.4 X-Ray Diffraction	32
4. Descrição Experimental	
4.1 Amostras utilizadas.	36
4.2 Laboratório Pelletron.	38
4.2.1 Elastic Recoil Detection Analysis.	41
4.3 Laboratório LAMFI.	49
4.3.1 Particle Induced X-Ray Emission.	50
4.3.2 Nuclear Resonant Analysis.	53
4.4 Laboratório de Cristalografia.	59
4.4.1 X-Ray Diffraction.	60

Capítulo 5 - Resultados

5.1 Elastic Recoil Detection Analysis.	63
5.2 Particle Induced X-Ray Emission.	71
5.3 Nuclear Resonant Analysis.	76
5.4 X-Ray Diffraction	80

6. Análise e Discussões

6.1 Elastic Recoil Detection Analysis.	86
6.2 Particle Induced X-Ray Emission.	90
6.3 Nuclear Resonant Analysis.	93
6.4 X-Ray Diffraction	98

7. Conclusões	101
---------------	-----

Referências Bibliográficas	105
----------------------------	-----

Listagem das Figuras

Figura 1. Esquema estrutural de uma dendrita.	7
Figura 2. Gráfico de distribuição de energia em relação ao ângulo para diversos elementos, sendo cloro o núcleo residual.	14
Figura 3. Gráfico de distribuição de energia em relação ao ângulo para diversos elementos, sendo cloro o núcleo ejetado.	15
Figura 4. Comparação esquemática entre as geometrias das técnicas RBS e ERDA.	16
Figura 5. Configuração esquemática de um experimento ERDA. Os ângulos de incidência θ_1 e de saída θ_2 são medidos em relação à normal da amostra.	17
Figura 6. Exemplo de diagrama de níveis de energia de raios-X apresentando as principais séries e transições permitidas.	24
Figura 7. Desenho esquemático da geometria de espalhamento frontal utilizada em um experimento NRA. E_{inc} corresponde à energia inicial, $C(x)$ representa a concentração de determinado elemento na amostra, $\sigma(x)$ é a curva de seção de choque para a reação e x é a profundidade atingida na amostra.	28
Figura 8. Difração de raios X por uma rede cristalina.	33
Figura 9 . a. Perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B . b. Alargamento devido ao tamanho do grão cristalino.	34
Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório Pelletron.	40
Figura 11. Foto da câmara de espalhamento montada na linha 30B do Laboratório Pelletron utilizada neste estudo.	41
Figura 12. Esquema do arranjo experimental do sistema ERDA.	42
Figura 13. Espectro biparamétrico $E-\Delta E$ obtido para a amostra de calibração de Al dopado com Au, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais. A numeração indica as seguintes reações: (1) $^{197}\text{Au}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{197}\text{Au}$, (2) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{27}\text{Al}$, (3) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{27}\text{Al})^{35}\text{Cl}$, (4) $^{16}\text{O}(^{35}\text{Cl}, ^{16}\text{O})^{35}\text{Cl}$, (5) $^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl}, ^{12}\text{C})^{35}\text{Cl}$	44

Figura 14. Projeção em energia do espectro biparamétrico. Os picos numerados representam as reações: (1) $^{197}\text{Au}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{197}\text{Au}$, (2) soma das reações $^{16}\text{O}(^{35}\text{Cl}, ^{16}\text{O})^{35}\text{Cl}$ e $^{14}\text{C}(^{35}\text{Cl}, ^{14}\text{C})^{35}\text{Cl}$, (3) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{27}\text{Al})^{35}\text{Cl}$, (4) $\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{27}\text{Al}$	45
Figura 15. Projeção em perda energia do espectro biparamétrico. Os picos numerados representam as faixas correspondentes aos elementos: (1)carbono, (2)oxigênio, (3)alumínio e (4)cloro.	46
Figura 16. Espectro biparamétrico E- ΔE obtido para a amostra de aço MET1, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.	47
Figura 17. Espectro biparamétrico E- ΔE obtido para a amostra de aço MET22, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.	47
Figura 18. Espectro biparamétrico E- ΔE obtido para a amostra de aço MET3, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.	48
Figura 19. Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório LAMFI. (1) Fonte de Íons, (2) Pelletron 5SDH, (3) Imã defletor, (4) Quadrupolo magnético focalizador, (5) Câmara para análises RBS, (6) Canalização PIXE, (7) Câmara para análise PIXE, (8) Detector de Si(Li), (9) Console de controle. . . .	49
Figura 20. Esquema do arranjo experimental do sistema PIXE. O detector L está posicionado a um ângulo de 90° em relação ao feixe e detector K está posicionado em um ângulo de 45° em relação ao feixe.	51
Figura 21. Espectros obtidos através do detector K para amostras de aço do conjunto MET.	52
Figura 22. Espectro obtido através do detector K para a amostra referenciada CRM 298.	52
Figura 23. Esquema do arranjo experimental do sistema NRA.	54
Figura 24. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	55

Figura 25. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 4, 5 e 6, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	56
Figura 26. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	56
Figura 27. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 4, 5 e 6, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	57
Figura 28. Espectros obtidos utilizando o detector de Raios-X. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	57
Figura 29. Espectros obtidos utilizando o detector de Raios-X. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	58
Figura 30. Foto do equipamento Difratorômetro Rigaku-Denki.	59
Figura 31. Esquema das diferentes geometrias realizadas, a. Geometria simétrica $\theta - 2\theta$ e b. Incidência rasante. As relações entre as geometrias são dadas por: $a_1 = a_2$, $t_1 = t_2$, $\theta_1 > \theta_2$ e $p_1 > p_2$	61
Figura 32. Difratomogramas das amostras de aço utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$	62
Figura 33. Difratomogramas das amostras de aço utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.	62
Figura 34. Espectro biparamétrico E- ΔE obtido para a amostra de aço MET1, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.	64
Figura 35. Projeção em energia e simulação para o cloro obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.	65

Figura 36. Projeção em energia e simulação para o nitrogênio obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.	65
Figura 37. Projeção em energia e simulação para o oxigênio obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.	66
Figura 38. Projeção em energia e simulação para do carbono obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.	66
Figura 39. Espectro obtido para a amostra de aço MET1 utilizando a técnica PIXE. Estão indicados alguns elementos observados, tais como vanádio, cromo e ferro. Os picos não indicados no espectro correspondente, picos formados pela soma de picos anteriores.	71
Figura 40. Espectro obtido para o padrão de aço referenciado CRM298 utilizando a técnica PIXE. Estão indicados alguns elementos observados. Os picos não indicados no espectro correspondente, picos formados pela soma de picos anteriores.	72
Figura 41. Espectro obtido para a Amostra 1 de aço pertencente ao conjunto CEFET, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado utilizando o detector NaI.	76
Figura 42. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.	77
Figura 43. Espectro obtido para a Amostra 1 de aço pertencente ao conjunto CEFET, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado. No espectro estão indicados alguns elementos observados como cromo, ferro e níquel.	77
Figura 44. Espectros obtidos pelo detector de Raios-X normalizados pelo área correspondente à transição Fe K α	78
Figura 45. Difrátogramas das amostras de aço utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$	80
Figura 46. Difrátogramas das amostras de aço utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.	81

Figura 47. Difratoograma obtido para a amostra MET3. É possível observar as principais linhas das ligas apontadas pelo sistema de busca JCPDS. “434-L stainless steel” corresponde aos picos da estrutura principal da amostras. A estrutura secundária corresponde a ligas de ferro e níquel, neste caso “Austenite” e “Taenite” cuja diferença está na concentração do elemento níquel, variando pouco o posicionamento das linhas.	82
Figura 48. Gráfico para as ressonâncias encontradas na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	95
Figura 49. Desenho esquemático das distâncias entre as ressonâncias em diferentes meios. Na figura a. são apresentadas as ressonâncias em um único meio, neste caso, ar. Na figura b. são apresentadas as ressonâncias considerando a transição entre o ar e a amostra de aço. Esta diferença é devido às diferentes densidades dos meios.	95

Listagem das Tabelas

Tabela 1. Amostras utilizadas neste estudo.	36
Tabela 2. Reações utilizadas para a calibração do sistema ERDA. Os valores apresentados correspondem à energia da reação sem perdas em qualquer material.	44
Tabela 3. Valores das Ressonâncias para a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. E_p corresponde ao valor da energia do próton. O valor para o raio gama emitido nesta reação é 4,43 MeV.	53
Tabela 4. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET1 obtido pela técnica ERDA.	68
Tabela 5. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET2 obtido pela técnica ERDA.	69
Tabela 6. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET3 obtido pela técnica ERDA.	69
Tabela 7. Valores das espessuras calculadas para os filmes finos de carbono (C) e de óxido de ferro (FeO_2) para as amostras estudadas. A espessura dos filmes é dada em ($1\text{E } 15 \text{ átomos/cm}^2$)	70
Tabela 8. Valores de concentração para o padrão referenciado CRM298. A primeira coluna indica o valor certificado. A segunda coluna fornece o valor relativo entre os elementos estudados.	73
Tabela 9. Concentração relativa entre os elementos das amostras utilizando como referência o elemento ferro.	74
Tabela 10. Concentração percentual para os elementos analisados nas amostras.	75
Tabela 11. Valores obtidos para as concentrações em massa do elemento nitrogênio para o conjunto de amostra CEFET.	79
Tabela 12. Valores correspondentes ao tamanho do cristalito nas superfícies das amostras. Cálculo realizado para os picos mais intensos, correspondentes à estrutura principal do aço. O alargamento instrumental foi considerado $b=0,1^\circ$ para todas as reflexões.	83

Tabela 13. Valores correspondentes ao tamanho do cristalito na amostra MET3 que apresenta uma estrutura secundária, correspondendo a uma liga de Ferro com o elemento Níquel. O alargamento instrumental foi considerado $b=0,1^{\circ}$ para todas as reflexões.	83
Tabela 14. Valores de distâncias interplanares da estrutura principal obtido para o conjunto de amostra MET.	84
Tabela 15. Valores calculados para as distâncias interplanares de rede da estrutura cúbica secundária presente na amostra MET3.	84
Tabela 16. Valores de parâmetro de rede obtidos através do sistema JCPDS, para diferentes materiais de estrutura cúbica.	85
Tabela 17. Valores calculados para o parâmetro de rede da estrutura cúbica principal, correspondente ao aço.	85
Tabela 18. Valores calculados para o parâmetro de rede da estrutura cúbica secundária presente na amostra MET3.	85
Tabela 19. Concentração relativa entre os elementos das amostras utilizando como referência o elemento ferro.	92
Tabela 20. Valores de secção de choque e larguras das ressonâncias ocorridas na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	96

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento da pesquisa na área de materiais tem sido muito significativo, com ênfase especial nas indústrias de microeletrônica e metalúrgica induzindo avanços na área de análise de materiais. Este desenvolvimento é devido à necessidade da melhor caracterização tanto da composição quanto do perfil de profundidade de diferentes compostos em distintos materiais.

Em especial, o crescimento da indústria aciaria nas últimas décadas vem sendo muito expressivo principalmente motivado pela utilização do aço como matéria-prima para a fabricação de uma gama enorme de produtos manufaturados e semimanufaturados.

Devido às diferentes aplicações e vantagens, o estudo do aço tem sido amplamente realizado com destaque à caracterização da composição de sua liga e ao perfil em profundidade de compostos depositados durante sua fabricação.

Um dos elementos que podem ser adicionadas durante a confecção do aço é o nitrogênio. A adição deste elemento traz como consequência o efeito de endurecimento por precipitação. Este efeito causa melhorias em propriedades mecânicas tais como resistência ao desgaste e à pressão e melhorias na ductibilidade do material [1-4].

Diversos estudos voltados a aplicações industriais vêm sendo desenvolvidos com o intuito de aprimorar as técnicas de nitretação [5-6], e como consequência desses estudos, a caracterização das amostras se faz importante.

O objetivo do presente trabalho é caracterizar amostras de aço nitretado, calculando as concentrações elementares e determinando o perfil em profundidade do elemento nitrogênio utilizando diferentes técnicas não destrutivas correlacionando os resultados obtidos. As técnicas de caracterização aplicadas foram “Elastic Recoil Detection Analysis” (ERDA), “Particle Induced X-Ray Emission” (PIXE), “Nuclear Resonant Analysis” (NRA) e “X-Ray Diffraction” (XRD).

A técnica ERDA permite a determinação e a análise de elementos leves. Baseada na interação de partículas de um feixe monoenergético com as partículas do alvo utiliza o conceito de conservação de momento e energia em uma colisão elástica. Ao utilizar esta técnica, é possível identificar a presença de concentrações pequenas do elemento Nitrogênio na superfície da amostra [7].

A utilização da técnica PIXE permite a determinação e a análise de elementos com massa superior a $Z=13$, estudando as propriedades dos raios-X característicos emitidos pelas amostras. Esta técnica possibilita a identificação dos elementos metálicos presentes nas amostras [8].

A técnica NRA envolve uma reação nuclear entre um núcleo do alvo e uma partícula do feixe. Utilizando as ressonâncias dessa reação é possível identificar e determinar o perfil de um dado elemento [9]. Diversas reações podem ser utilizadas para a determinação do Nitrogênio, entre elas a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, utilizada neste estudo.

As estruturas e propriedades cristalinas das amostras podem ser estudadas com o auxílio da técnica XRD. Através deste método é possível determinar a formação de compostos nítricos cristlinos nas amostras de aço [10].

No Capítulo 2 são apresentadas algumas características e generalidades a respeito do aço, tais como algumas classificações e a importância de sua caracterização. No Capítulo 3 são apresentados os princípios teóricos das técnicas utilizadas. No Capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais. Nos Capítulos 5 e 6 serão respectivamente apresentados e discutidos os resultados obtidos. E por fim no Capítulo 7 serão apresentadas as conclusões e considerações finais.

Capítulo 2

A importância do aço

2.1 Introdução

O aço é uma das mais versáteis e mais importantes ligas metálicas conhecidas pelo ser humano.

O aço é uma liga de natureza relativamente complexa. A rigor os principais elementos de sua composição são o ferro e o carbono, mas diversos elementos secundários são utilizados para alterar sua composição química, estrutura e propriedades não podendo ser considerado uma liga binária.

Sua utilização está condicionada a aplicações específicas devido a vantagens técnicas que outros materiais oferecem em relação ao aço como, por exemplo, o alumínio (no transporte por sua maior leveza), o cimento (mesmo combinado com o aço, por sua maior resistência ao fogo), e os materiais cerâmicos (resistentes a altas temperaturas) [11].

Atualmente, emprega-se o aço em muitas aplicações devido a sua nítida superioridade econômica frente às demais ligas de outros materiais. Isto se deve a diferentes condições tais como:

- Existência de numerosas jazidas de minerais de ferro suficientemente ricas, puras e fáceis de explorar, além da possibilidade de reciclar a sucata.
- Os procedimentos de fabricação (aciaria) são relativamente simples e econômicos.

- Apresentam uma interessante combinação de propriedades mecânicas que podem ser modificadas dentro de uma ampla faixa em que variam os componentes da liga e suas quantidades, mediante a aplicação de tratamentos.
- Sua plasticidade permite obter peças de formas geométricas complexas com relativa facilidade.
- A experiência acumulada na sua utilização permite realizar previsões de seu comportamento, reduzindo custos de projetos e prazos de colocação no mercado.

Tal é a importância industrial deste material que sua metalurgia recebe a denominação especial de siderurgia, e sua influência no desenvolvimento humano foi tão importante que uma parte da história da humanidade foi denominada Idade do ferro, que iniciou em 3500 a.C, e que ainda perdura até hoje [12].

Devido à grande variedade de tipos de aço, foram criados sistemas para a sua classificação, os quais periodicamente são submetidos a revisões. Os tipos de aço podem ser classificados com base em propriedades comuns, tais como a composição química, o processo de acabamento e a forma do produto acabado. Dentro destas categorias, podem existir outros subgrupos, como no caso da classificação por composição.

Segundo a composição química, pode-se destacar dois grandes grupos de aços: os **aços não ligados** (aço carbono) e os **aços ligados** (aço inoxidável). O primeiro grupo apresenta teor em massa de carbono inferior a 2% em massa e o segundo grupo pode ser dividido em dois subgrupos, os aços fracamente ligados (em que nenhum elemento da liga ultrapassa 5% em massa) e os aços fortemente ligados ou especiais (cujo teor de um ou mais elementos ultrapassa 5% em massa).

De acordo com a estrutura do aço, pode-se considerar 5 subgrupos: **perlíticos**, sem elementos de liga ou com teores relativamente baixos (até 5%) possuindo boa usinabilidade, **martensíticos**, cujo o teor da liga supera 5%, apresentam dureza elevada e baixa usinabilidade, **austeníticos**, possuem elevados teores de certos elementos de liga (Ni, Mn ou Co), são não magnéticos e resistentes ao calor, **ferríticos**, igualmente caracterizados por elevados teores de certos elementos de liga (Cr, W ou Si), mas baixo teor de carbono, não apresentando reação ao processo de têmpera e **carbídicos**, caracterizado por apresentar quantidades consideráveis de carbono e elementos formadores de carbonetos.

A classificação em produtos é relativa à forma obtida e é dividida em dois grupos: **planos** e **não-planos**. São exemplos de produtos planos, placas, bobinas, chapas e folhas. São exemplos de produtos não-planos, linguotes, blocos, tarugos, vergalhões, fios, barras e tubos.

2.2 A Estrutura do Aço

O aço, assim como os demais metais, solidifica-se com a formação de cristais, que vão crescendo em diferentes direções, formando os denominados eixos de cristalização. A partir de um eixo principal, crescem eixos secundários, que por sua vez se desdobram em novos eixos e assim por diante até que toda a massa do metal se torne sólida. O conjunto formado pelo eixo principal e pelos eixos secundários de um cristal é denominado dendrita. Quando duas dendritas se encontram origina-se uma superfície de contato que impede o término do processo de cristalização formando os grãos que compõem o metal, de modo que todos os metais após sua solidificação completa são constituídos de inúmeros grãos justapostos e unidos [13].

Figura 1. Esquema estrutural de uma dendrita.

A formação de cristais no ferro ocorre segundo dois tipos de reticulados: o reticulado cúbico de corpo centrado (CCC), onde se verifica que os átomos de ferro localizam-se nos oito vértices e no centro do cubo, e o reticulado cúbico de face centrada onde os átomos ficam posicionados nos oito vértices e no centro de cada face do cubo.

Além do ferro, o aço apresenta em sua constituição carbono e elementos de liga. Estes elementos, no processo de confecção, vão formar junto com o ferro uma solução, cuja cristalização dependerá da temperatura e da quantidade de carbono presente, formando um determinado tipo de reticulado.[13]

Sendo o aço um agregado cristalino, seus cristais (grãos) se encontram justapostos e suas propriedades dependem muito da homogeneidade de sua estrutura cristalina, ou seja, de sua composição química, do tamanho dos grãos, de sua uniformidade. Os tratamentos térmicos bem como os trabalhos mecânicos modificam em maior ou menor intensidade alguns destes aspectos (arranjo, dimensões, formato dos grãos) e, conseqüentemente podem levar a alterações nas propriedades de um determinado tipo de aço, conferindo-lhe características específicas.

2.3 Tratamentos utilizados para a confecção de aços

Existe uma variedade ilimitada de aços para diferentes finalidades e usos. Assim o aço utilizado na estrutura de uma ponte não é o mesmo utilizado numa boa lâmina.

As propriedades de uma peça de aço podem ser alteradas por diferentes métodos. Enquanto o metal está na forma líquida, sendo fundido, diferentes elementos químicos podem ser acrescentados alterando assim suas propriedades.

Depois de solidificado, o aço pode ser forjado, laminado, resfriado, temperado (resfriamento rápido) ou receber banhos de ácidos ou eletroquímicos. Quando o aço é tratado por um desses processos, uma mudança ocorre em sua estrutura cristalina e o resultado pode ser apreciado através de um microscópio eletrônico que mostrará os diferentes tamanhos dos grãos de ferro. Em geral, uma peça de aço com grãos finos é mais resistente que uma outra com grãos maiores, ou duros.

Quando a estrutura é alterada para ter grãos menores entre os maiores, se curvará mais facilmente sem se quebrar. Para produzir tais características é necessário adicionar outros elementos de liga. É a combinação de elementos no aço que o torna superior, mas o mais importante é o tratamento térmico. Um tratamento térmico (têmpera) inadequado pode arruinar o aço, tornando-o imprestável para uma boa lâmina [14].

A maioria destes tratamentos aplicados tem origem térmica ou termoquímica.

Tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os aços com o objetivo de alterar as suas propriedades, modificando a sua estrutura. Estes tratamentos levam em consideração a temperatura crítica do material, ou seja, valor da temperatura em que ocorrem alterações na estrutura do material.

Os tratamentos térmicos geralmente utilizados são o recozimento, a normalização (que consiste no aquecimento do aço a uma temperatura acima de sua temperatura crítica seguida de resfriamento ao ar), a têmpera (que consiste no resfriamento rápido do aço a partir uma temperatura superior à sua temperatura crítica), o revenimento (que corresponde ao aquecimento após a têmpera), o coalescimento (que consiste em um aquecimento e resfriamento abaixo da temperatura crítica e tratamentos isotérmicos).

Tratamento termoquímico é o conjunto de operações que visa modificar total ou parcialmente a composição química dos aços. São baseados em processos que, além de envolver calor, existe a adição de elementos químicos na superfície do aço.

Os tratamentos termoquímicos mais utilizados são a nitretação (baseada na introdução de nitrogênio em sua superfície), a carbonitretação (baseada no enriquecimento superficial simultâneo com carbono e nitrogênio) e a cementação (baseada na introdução de carbono na superfície).

2.4 Adição de elementos

Os aços apresentam algumas limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais. Nesses casos, recorre-se aos aços-ligas, cuja importância cresce dia a dia [15,16]. A introdução de outros elementos de liga nos aços é feita quando se deseja diferentes efeitos tais como:

- Aumentar a dureza e a resistência mecânica.
- Conferir resistência uniforme através de toda a seção em peças de grandes dimensões.
- Diminuir o peso (consequência do aumento da resistência) de modo a reduzir a inércia de uma parte em movimento ou reduzir a carga-morta em um veículo ou em uma estrutura.
- Conferir resistência à pressão.
- Aumentar resistência ao calor.
- Aumentar resistência ao desgaste.
- Aumentar a capacidade de corte.
- Melhorar as propriedades elétricas e magnéticas.

Existem atualmente uma grande variedade de ligas produzidas, cada uma apresentando propriedades específicas em função de sua composição química.

“Aço inox” é o termo empregado para identificar famílias de aços contendo no mínimo 11% de cromo que lhes garantem elevada resistência à oxidação, conhecida popularmente como “ferrugem”. De acordo com os elementos de liga contidos, os aços inoxidáveis são agrupados em famílias de aços com características semelhantes e destinados a aplicações específicas.

Existem diversos sistemas de classificação sendo um dos mais utilizados a classificação devido à sua estrutura. A padronização é reconhecida pela ABNT como:

a) austeníticos: contem tipicamente 18% de cromo, 8% de níquel e baixo teor de carbono. Atualmente esta família responde por cerca de 70% do total de aços inox produzidos em todo o mundo, principalmente em função de características como: excelente resistência à corrosão, alta resistência mecânica, boa soldabilidade, boa conformabilidade, facilidade de limpeza, durabilidade, recomendando-os à arquitetura e construção em geral;

b) ferríticos: são ligas de ferro-cromo, contendo valores muito elevados de Cromo, superior à 25%. Apresenta boa resistência à corrosão em meios menos agressivos, boa ductilidade, razoável soldabilidade;

c) martensíticos: também são ligas ferro-cromo, contendo tipicamente entre 11% e 18% de Cromo. Uma característica desta família é a de poder atingir altas durezas (1379 MPa) através de tratamento térmico, entretanto não são especificados para uso na construção civil.

2.5 A importância do nitrogênio

Estudos vêm sendo desenvolvidos em relação ao nitrogênio, aproveitando o seu efeito de endurecimento por precipitação (propriedade de certos elementos de liga se dissolverem no ferro formando soluções supersaturadas que se precipitam) em aços de baixo e médio teor de carbono. Isto pode acontecer se o teor de nitrogênio estiver acima de 0,01% podendo ser notado ao microscópio óptico como agulhas de nitreto de ferro.

São diversas as técnicas utilizadas para o acréscimo no nitrogênio em aço. A nitretação convencional em aço é realizada em uma atmosfera parcialmente dissociada de amônia ou em um banho de ciano-cianato [17]. Ambas as técnicas oferecem altos riscos para danos ambientais e acidentes industriais. Para evitar possíveis acidentes, novas técnicas como a implantação iônica vêm sendo muito utilizadas [18,19].

Quando comparados com o aço inoxidável sem adição de nitrogênio, os aços nitretados exibem diversas melhorias em suas propriedades como maior resistência ao desgaste e a pressão e maior ductibilidade [20,21].

Os processos de nitretação trariam certas vantagens em aplicações industriais e automotivas. Além do aumento da resistência do material, haveria a redução de custos e grande economia de energia, pela eliminação das operações de demais tratamentos térmicos.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste Capítulo serão descritos os principais conceitos das técnicas experimentais utilizadas para a realização deste estudo.

3.1 “Elastic Recoil Detection Analysis” (ERDA)

A técnica “Elastic Recoil Detection Analysis” é utilizada principalmente para a determinação e análise de elementos leves. Baseada na interação entre partículas de um feixe monoenergético de alta energia com os átomos do alvo, tem os mesmos princípios da técnica de Espalhamento Rutherford (RBS) utilizando o conceito de conservação de momento e energia em uma colisão elástica. A diferença entre as duas técnicas está no posicionamento do detector e no feixe incidente [22].

O posicionamento do detector deve ser feito considerando as propriedades cinemáticas das reações. Para cada reação específica, existe uma curva de distribuição de energia em função do ângulo (Figuras 2 e 3). Através destas curvas o posicionamento para o detector deve ser definido considerando as partículas a serem observadas assim como as energias correspondentes.

Um exemplo seria reações envolvendo o elemento Cloro. Na técnica ERDA, utilizando um feixe de Cloro, o detector deverá estar localizado em ângulos dianteiros observando desta forma os elementos leves com uma grande separação em energia, conforme apresentado na Figura 2. Na técnica RBS o detector estaria localizado em ângulos traseiros facilitando a observação de elementos de maior massa, conforme apresentado na Figura 3. As figuras foram obtidas através de contas teóricas.

Figura 2. Gráfico de distribuição de energia em relação ao ângulo do detector para diversos elementos, sendo Cloro o núcleo residual.

Figura 3. Gráfico de distribuição de energia em relação ao ângulo do detector para diversos elementos, sendo Cloro o núcleo ejetado.

No método RBS, o feixe normalmente deve ser um elemento mais leve do que o analisado e são detectadas as partículas retro-espalhadas. Já no método ERDA, o feixe deve ser um elemento mais pesado do que o analisado e são detectadas as partículas com espalhamento frontal conforme observado na Figura 4.

Figura 4. Comparação esquemática entre as geometrias das técnicas RBS e ERDA.

São quatro os fundamentos básicos da técnica ERDA[23]:

- Transferência de energia do projétil para o núcleo alvo em uma colisão elástica, introduzindo o conceito de fator cinemático.
- Uso da secção de choque de Rutherford para a probabilidade da ocorrência da colisão.
- Perda de energia da partícula se movendo em um meio denso, sendo aplicado o conceito de Secção de Choque de Freamento (“Stopping Power”).
- Flutuações estatísticas na perda de energia de um átomo se movendo em um meio denso (alargamento “Straggling”).

Fator Cinemático K

Fator cinemático é definido como a relação entre as energias do íon antes e depois de uma colisão.

Quando uma partícula de massa M_1 , movimentando-se em velocidade constante, colide elasticamente com uma partícula de massa M_2 , inicialmente em repouso, uma parte da energia da partícula em movimento será transferida para a partícula estacionária. Desta forma, pode-se definir o fator cinemático K através da conservação de energia e dos momentos paralelos e perpendiculares à direção de incidência, com a origem do sistema de coordenadas do laboratório localizada no átomo alvo.

Figura 5. Configuração esquemática de um experimento ERDA. Os ângulos de incidência θ_1 e de saída θ_2 são medidos em relação à normal da amostra.

As expressões de energia e quantidade de movimento são dadas por:

$$(1) \quad M_1 v_1 \cos \phi = M_1 v \cos \theta_1 + M_2 v_2 \cos \theta_2$$

$$(2) \quad M_1 v_1 \sin \phi = M_1 v \sin \theta_1 - M_2 v_2 \sin \theta_2$$

$$(3) \quad \frac{1}{2} M_1 v^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2$$

onde θ_1 indica ao ângulo de incidência, θ_2 corresponde ao ângulo de saída e ϕ dado pela relação $\phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$

Eliminando os termos dependentes de ϕ e v_1 , a razão entre as velocidades antes e após a colisão é dada por:

$$(4) \quad \frac{v_2}{v} = \frac{2M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2}$$

A razão entre as energias antes e após a colisão é denominada de fator cinemático K :

$$(5) \quad K = \frac{4M_1 M_2 \cos^2 \theta}{(M_1 + M_2)}$$

onde $M_1 > M_2$, sendo M_1 a massa da partícula incidente e M_2 a massa do núcleo alvo.

Secção de Choque

O conceito de secção de choque é utilizado para expressar a probabilidade de interação entre partículas, sendo experimentalmente definido através do número de partículas detectadas, do número de total de partículas incidentes e do número de átomos por cm^2 na amostra.

A probabilidade de se detectar as partículas espalhadas por átomos do alvo é dada pela secção de choque diferencial definida como:

$$(6) \quad \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{A}{Q \cdot \Delta\Omega \cdot t \cdot N}$$

onde A é o número de partículas detectadas em um determinado ângulo sólido $\Delta\Omega$, Q é o número de partículas incidentes e $t \cdot N$ é o número de átomos de uma determinada espécie, por área irradiada da amostra.

Sendo Ω o ângulo sólido suficientemente pequeno em que as partículas estão chegando no detector é possível associar $d\sigma/d\Omega$ a uma secção de choque média definida por

$$(7) \quad \sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega$$

onde $\Omega = a/l^2$, com a representando a área efetiva do detector e l a distância do detector à amostra. Pode-se escrever então

$$(8) \quad A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t$$

A seção de choque de espalhamento pode ser calculada a partir da força que age nas partículas durante a colisão. Considerando a interação de natureza essencialmente coulombiana, a seção de choque no sistema de coordenadas do centro de massa é dada pela formulação clássica de Rutherford:

$$(9) \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4.E_c . \sin^2(\theta_c / 2)} \right)^2$$

A obtenção da secção de choque no sistema laboratorial é possível realizando uma transformação no referencial do centro de massa, utilizando uma relação entre os ângulos de espalhamento nos diferentes referenciais. A obtenção da seção de choque no sistema de coordenadas do laboratório é dada pela expressão:

$$(10) \quad \sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_L} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta_L} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_L)^2]^{1/2} + \cos \theta_L\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_L)^2]^{1/2}}$$

onde θ_L corresponde ao ângulo de espalhamento no referencial do laboratório.

Secção de Choque de Freamento (“Stopping Power”)

A perda média de energia de um átomo durante o movimento em um meio denso induz a capacidade da percepção de profundidade e o conceito de Secção de Choque de Freamento, que é expresso por:

$$(11) \quad \varepsilon \equiv \left(\frac{1}{\rho_N} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)$$

onde ρ_N é a densidade atômica total do meio.

Desta forma, a perda de energia do feixe durante o seu percurso dentro da amostra depende do tipo de partícula incidente e de sua energia, além da composição e da densidade do alvo.

O desenvolvimento teórico do poder de freamento eletrônico foi inicialmente formulado por Bohr em 1913. Em linhas gerais é necessário separar o fenômeno em colisões rápidas e lentas comparando a velocidade do íon com a velocidade média dos elétrons nas camadas atômicas ou moleculares.

Quando a velocidade do projétil é maior de que a velocidade dos elétrons no meio, o poder de freamento para determinado projétil aumenta à medida que sua energia diminui e aumenta linearmente com a densidade eletrônica do meio. No entanto, no regime de baixa velocidade, quando a velocidade do projétil é menor de que a velocidade dos elétrons no meio, o projétil já não se encontra mais totalmente ionizado e observa-se que o poder de freamento cresce linearmente com a velocidade.

É possível determinar a perda de energia de um feixe de íons num filme fino com espessura t através da seguinte aproximação:

$$(12) \quad \Delta E(t) = \int \frac{dE}{dx} dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} t$$

onde $dE/dx|_{in}$ é calculado utilizando uma energia intermediária entre a energia incidente e a energia residual. A hipótese de invariância de ϵ ou dE/dx ao longo da trajetória, cria uma escala linear entre ΔE e t .

Em amostras de espessura intermediária, pode-se usar a “aproximação de energia média” onde dE/dx é calculado para a energia média em cada percurso.

Alargamento em Energia (“Energy Straggling”)

O processo de flutuações estatísticas na perda de energia do átomo durante o movimento em um meio denso induz o conceito de alargamento (“Energy Straggling”) que corresponde à dispersão de energia durante a sua trajetória, estabelecendo um limite na precisão das perdas de energias que são utilizadas na determinação da massa e da profundidade dos átomos dos alvos.

O alargamento do pico de energia pelo efeito de “Straggling” tem diferentes contribuições:

- “Straggling” eletrônico devido à transferência de energia para os elétrons.
- “Straggling” nuclear devido à flutuações estatísticas.
- “Straggling” geométrico devido ao tamanho do feixe incidente e ao ângulo sólido do detector.
- “Straggling” devido à multiplicidade dos ângulos de espalhamento.
- “Straggling” devido à rugosidade e à não homogeneidade da amostra.

Os efeitos de maior importância correspondem à perda de energia para os elétrons e para os núcleos, sendo os demais efeitos de segunda ordem.

3.2 Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

O método de análise PIXE é uma técnica elementar poderosa e não destrutiva utilizada para a análise de amostra de diversas áreas como em biologia, geologia, arqueologia, no auxílio em conservação e restauração em obras de arte entre outros. Sua aplicação ajuda na identificação e quantificação de elementos, podendo fornecer respostas a perguntas a respeito da proveniência, da época e da autenticidade da amostra.

A teoria Quântica indica que os elétrons que orbitam um átomo devem ocupar níveis de energia discretos e estáveis. Ao bombardear uma amostra com os íons de energia suficiente (geralmente prótons com MeV de energia) as camadas eletrônicas mais internas (K e L) dos átomos serão ionizados. As vacâncias produzidas serão espontaneamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas emitindo raios-X característico do átomo. Transições ocorridas para a camada mais interna, a camada K, são denominados raios-X da série K, transições para a camada L são os raios-X da série L e assim por diante. Cada linha em determinada série recebe um índice conforme a sua transição. Este índice é dado por letras gregas, desta forma a linha mais intensa da série K, é denominada $K\alpha$, a segunda mais intensa é denominada $K\beta$, assim por diante, para as demais linhas e séries de acordo com a notação de Siegban [24]. A figura 6 abaixo mostra um diagrama esquemático de níveis atômicos em que as principais séries e transições permitidas pela regra de seleção quântica são apresentadas.

Figura 6. Exemplo de diagrama de níveis de energia de raios-X apresentando as principais séries e transições permitidas.

A análise elementar é realizada para os elementos da tabela periódica compreendidos entre o Alumínio e o Urânio com a obtenção de um único espectro. Os raios X dos elementos mais leves do que Alumínio não são observados devido a sua baixa energia sendo desta forma absorvidos na janela do detector ou no ambiente onde se encontra a amostra não atingindo o detector. Para a análise de elementos traço, pode-se utilizar um filtro de atenuação de raios X nas energias dos elementos principais permitindo que o detector meça os elementos traços com maior sensibilidade. Estes filtros causarão uma atenuação nos elementos mais leves, mas permitirão a análise dos elementos acima da borda de absorção do filtro [25].

Na análise PIXE de um filme fino, o número de raios-X detectados N_i é determinado por:

$$(13) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{Q}{qe \cos \alpha} \sigma_i(E_0) \rho_n l$$

onde Q é a carga coletada, Ω é o ângulo sólido subentendido pelo detector, σ_i é a seção de choque de produção de raios-X característicos, ε_i é a eficiência do detector, q é o estado de carga da partícula incidente, e é a carga do elétron e $\rho_n l$ é a espessura da amostra.

Esta equação pode ser reduzida:

$$(14) \quad N_i = r_i Q (\rho_n l)$$

onde r_i é denominado fator de resposta do arranjo experimental dado por:

$$(15) \quad r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{\sigma_i(E_0)}{qe \cos \alpha}$$

Para realizar a análise de alvos grossos, é necessário utilizar um fator de correção que leva em conta a perda de energia dentro da matéria, determinado a partir dos fatores de rendimento de alvos finos. Este fator de correção pode ser determinado através do programa CLARA [26].

Desta forma a concentração elementar de uma dada amostra é calculada por:

$$(16) \quad (\rho_n l) = \frac{N_i}{r_i Q f}$$

onde N_i corresponde a área de cada elemento e f é o fator de correção para alvos grossos.

3.3 “Nuclear Reaction Analysis” (NRA)

“Nuclear Reaction Analysis” é uma técnica que envolve uma reação nuclear entre um núcleo do alvo e uma partícula do feixe. Quando a energia da partícula incidente se aproxima ou excede a energia da barreira coulombiana, reações nucleares podem ocorrer. As reações resultam geralmente na emissão de uma partícula ou de um raio- γ .

A principal característica da técnica NRA é a possibilidade da determinação de elementos isótopos. Este fato restringe a aplicabilidade da técnica, mas torna-se uma importante ferramenta quando aplicada [27].

As reações comumente utilizadas utilizam feixes de deutério e de prótons, obtendo como resultado da reação partículas alfa, prótons e raios gamas.

Uma característica da técnica é que as energias dos produtos das reações são, na maioria das vezes, maiores do que a energia do feixe incidente, separando desta forma no espectro obtido as partículas retro-espalhadas dos produtos das reações.

Reações Gamma-Partícula

Nuclear Reaction Analysis com a emissão de raios- γ [28] não é uma técnica freqüentemente utilizada assim como ERDA e PIXE. Isto porque, nessas técnicas os elementos aparecem de forma simples e semelhante, de maneira sistemática, porém estas técnicas não diferenciam elementos isótopos. Estas técnicas são geralmente utilizadas para a determinação da composição elementar de amostras totalmente desconhecidas, ao contrário da técnica NRA que é utilizada quando a composição elementar da amostra é relativamente conhecida e uma reação γ é particularmente utilizada para quantificar concentrações ou detectar mudanças no perfil de concentração elementar.

Grande parte dos núcleos leves ($Z < 30$) possui ressonâncias fortes e bem definidas em sua secção de choque de reação quando bombardeados por íons leves de baixa energia ($< 3\text{MeV}$) facilitando a identificação através da detecção de raios gamas.

Considere um plano paralelo à superfície de uma amostra que contenha uma distribuição homogênea $N(x)$ de um isótopo do elemento estudado. Ao ser bombardeada por um feixe de partícula perpendicular à sua superfície, a amostra emite raios- γ que são detectados. Se a energia do feixe corresponder à energia E_r da ressonância, a reação ressonante ocorrerá somente na superfície da amostra.

Em energias de bombardeamento mais elevadas, devido a colisões no meio, as partículas do feixe devem perder energia conforme a sua penetração na matéria. Desta forma ao atingir a energia da ressonância E_r , a partícula se encontrará em uma profundidade maior dentro da amostra.

Ou seja, o rendimento detectado nesta energia E_b de bombardeamento reflete a concentração nesta profundidade. Desta maneira o rendimento da reação com relação à energia de bombardeamento dá uma estimativa da variação da concentração do elemento a partir da superfície da amostra.

Figura 7. Desenho esquemático da geometria de espalhamento frontal utilizada em um experimento NRA. E_{inc} corresponde à energia inicial, $C(x)$ representa a concentração de determinado elemento na amostra, $\sigma(x)$ é a curva de secção de choque para a reação e x é a profundidade atingida na amostra.

Na prática, o limite na resolução do perfil experimental em profundidade é devido à largura natural da ressonância, à definição da energia do feixe, e ao “straggling” da energia das partículas do feixe durante a perda de energia E_b - E_r .

A fim de deduzir a forma precisa do perfil real da concentração $N(x)$, deve-se considerar a forma da seção de choque da ressonância $\sigma(E)$, a distribuição da energia do feixe $g(E_b, E)$, e o “straggling” $f(E, E', x)$ da energia das partículas na profundidade x conforme na equação abaixo:

$$(17) \quad Y(E_b) = C \int_0^\infty dx \int_0^\infty dE \int_0^\infty dE' N(x) g(E_b, E) f(E, E', x) \sigma(E')$$

onde $Y(E_b)$ corresponde ao número de contagens obtidas à energia E_b , C é uma constante dada pelas condições de detecção como por exemplo a geometria e a carga coletada.

Possibilidade de reações

Entre as reações de ressonância induzidas por íons leves, podemos citar as induzidas por próton, que têm sido utilizadas para determinar o perfil em profundidade em diversas amostras. Isto, devido ao fato de que a maioria dos núcleos leves possuem ressonâncias (p,γ) ou $(p,\alpha\gamma)$ quando bombardeados com energia abaixo de 2MeV.

A secção de choque de uma ressonância isolada é calculada pela fórmula de Breit-Wigner:

$$(18) \quad \sigma_{ab}(E) = \frac{\pi\gamma\lambda^2\Gamma_a\Gamma_b}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2 / 4}$$

onde a e b são referentes às partículas incidentes e emergentes respectivamente, E é a energia do feixe incidente, E_r é a energia de ressonância, γ é o comprimento de onda de De Broglie correspondente, Γ é a largura a meia altura da ressonância. As secções de choque de ressonância, assim como as energias das ressonâncias, são valores tabelados e ambos são diretamente relacionados com a medida de raios- γ .

Concentração e escala de profundidade

Após a subtração da radiação de fundo e das possíveis interferências, a curva referente à medida de raios- γ , pode fornecer um perfil da concentração real dos átomos estudados. Desta forma a curva obtida para os raios- γ relacionada com a energia incidente, pode ser transformada em uma curva de concentração elementar contra profundidade analisada da amostra.

Quando o raio- γ proveniente de uma reação envolvendo um elemento A de uma amostra de composição A_nB_m ($n+m=1$) é comparado ao de um padrão da referência que contem uma fração atômica f do elemento A , a secção de choque deve ser considerada. Desta forma a fração atômica m de um elemento medido na amostra pode ser obtida como sendo:

$$(19) \quad m = \frac{fY_{A_mB_n}\varepsilon_B}{Y_{PR}\varepsilon_{PR} + fY_{A_mB_n}(\varepsilon_B - \varepsilon_A)}$$

onde PR representa o padrão de referência, A representa o elemento medido e B os demais elementos da amostra. Y_{PR} e Y_{AmBn} correspondem respectivamente ao número de contagens obtidas no padrão de referência e na amostra. O poder de freamento ε para diferentes elementos pode ser calculado utilizando tabelas. O poder de freamento para elementos compostos, se não for fornecida, pode ser obtida pela regra de Bragg:

$$(20) \quad \varepsilon_{AmBn} = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B$$

A profundidade x necessária para que a energia de incidente (E_i) das partículas seja reduzida à energia de ressonância (E_R) é dada por:

$$(21) \quad x = \int_{E_R}^{E_i} \frac{dE}{S(E)}$$

onde $S(E)$ é o poder de freamento na amostra. Na prática, as diferentes profundidades x_i correspondem a decréscimos sucessivos na energia incidente E_i que pode ser obtida por aproximações:

$$(22) \quad x(E_1) = \frac{E_1 - E_R}{S(E_1)}$$

$$x(E_i) = x_{i-1} + \frac{2(E_i - E_{i-1})}{S(E_i) + S(E_{i-1})}, i \geq 2$$

onde $S(E_i)$ é o poder de freamento na amostra em uma energia E_i .

3.4 X-Ray Diffraction (XRD)

A difração de raios-X é uma das ferramentas para investigar a ordem atômica da matéria. Inicialmente, a técnica era somente utilizada para a determinação e classificação de estruturas cristalinas. Com o avanço, a técnica também passou a ser aplicada em problemas de análises químicas, tais como composição e tamanho dos domínios cristalinos partículas, além de determinar as possíveis orientações cristalinas do material.

O fenômeno da difração de raios X é devido à interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado. A incidência dos raios-X sobre uma rede cristalina provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados proveniente de vários átomos caracteriza a difração.

Em um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller (hkl) [29]. Os índices de Miller são utilizados para descrever o conjunto de planos existentes num cristal definindo a orientação de um plano de átomos. A posição e orientação do plano de um cristal são determinadas por três pontos (do eixo cristalino) não colineares definidos pela intersecção desse plano com os eixos do sistema de coordenadas da célula.

O espalhamento coerente dos raios-X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg θ_B . A condição de difração é estabelecida pela Lei de Bragg dada por:

$$(23) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_B)$$

onde n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar e θ_B o ângulo de Bragg, como mostra a Figura 8.

Muitos destes valores d_{hkl} para compostos padrão, estão tabelados e disponíveis no sistema ICDD(JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

Figura 8. Difração de raios X por uma rede cristalina.

Analisando a Figura 8 podemos dizer que a diferença de caminho óptico entre os raios espalhados por dois planos consecutivos do cristal é $\lambda = 2d \sin(\theta_B)$, onde a condição de interferência construtiva é satisfeita. Estas condições resultam em um perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B .

Figura 9 . a. Perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B . b. Alargamento devido ao tamanho do grão cristalino e fatores instrumentais.

O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades espalhadas, é característico de cada substância, auxiliando na sua identificação e investigação de sua estrutura. A análise informa diretamente o tamanho, a forma e a orientação da cela unitária do cristal em estudo [30].

O tamanho médio dos grãos (denominados cristalitos) do material numa dada direção cristalográfica (hkl) também pode ser determinado através da difração de raios X, utilizando a altura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo. Para a obtenção do alargamento devido ao tamanho do cristalito, é necessário considerar o alargamento obtido na medida experimental e na medida de um padrão com tamanho de cristalito maior que $1\mu\text{m}$, onde somente o alargamento devido a efeitos instrumentais ocorre.

Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho do grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, temos:

$$(24) \quad B^2 = \beta^2 + b^2$$

onde B é a largura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e β é o alargamento causado pelo efeito de tamanho do grão do material de interesse.

O tamanho de cristalito numa dada direção (hkl) pode ser determinado pela equação de Scherrer [21]:

$$(25) \quad D_{(hkl)} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Capítulo 4

Descrição Experimental e Resultados

Neste capítulo, serão descritos os equipamentos e os procedimentos utilizados nos experimentos realizados.

4.1 Amostras Analisadas

As amostras utilizadas neste estudo foram gentilmente cedidas pelo pesquisador Alejandro Toro do Departamento de Metalurgia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As amostras consistiam em pequenas placas de aço cujas dimensões são de aproximadamente de 9,25(5) mm x 8,25(5) mm e 0,90(5) mm de espessura, havendo pequenas variações entre as amostras. As amostras são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Amostras utilizadas neste estudo.

Amostras utilizadas	Referência
410S-NS1	MET-1
410S-NS2	MET-2
410S-N	MET-3

As amostras sofreram inicialmente um processo de nitretação gasosa onde foram colocadas em uma fornalha sob uma atmosfera pura de nitrogênio ($<1\text{ppm O}_2$; $<0.5\text{ppm (CO+CO}_2)$; $<2\text{ppm H}_2\text{O}$) a uma temperatura de 1473K e a uma pressão de 0,25MPa durante 6 horas. Após a nitretação, as amostras MET1 e MET2 foram resfriadas em óleo e limpas com ultra-som, sofrendo a seguir um tratamento térmico a uma temperatura de 1273K durante 1 h sob a atmosfera de Argônio a 0,15Mpa. A amostra MET3 foi resfriada em ar com a intenção de produzir uma amostra com uma microestrutura menor.

As amostras MET1 e MET2, foram removidas de uma mesma peça inicial, mas em cortes de diferentes profundidades. A amostra MET-2, pertence à região superficial do material, e a amostra MET-1, corresponde a um corte na profundidade de 0,8mm.

Para o estudo da técnica NRA foram utilizadas diferentes amostras de aço nitretado cedidas pelo pesquisador Ricardo Fernando dos Reis do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET/PR). As amostras consistiam em pequenas placas de aço com tamanhos variados, nitretadas por plasma, sendo nomeadas de 1 a 6.

Para a calibração e validação de algumas medidas, também foi utilizada como amostra, um padrão referenciado de aço. O padrão referenciado utilizado EURONORM - CRM No. 298-1 Duplex Stainless Steel (0,2% N) corresponde a um disco de 25,10(5) mm de diâmetro e 2,00(5) mm de espessura e foram gentilmente cedidos pelo laboratório Kimab, Corrosion & Metals Research Institute.

4.2 Laboratório Pelletron

O Laboratório Pelletron do Instituto de Física da USP foi utilizado para a realização das análises utilizando a técnica ERDA. Para o experimento, foi utilizada a canalização localizada a 30° em relação à direção da saída principal do feixe (0°) localizada na sala experimental B (linha 30B).

O Laboratório Pelletron é composto por um acelerador do tipo Tandem, NEC modelo 8UD, uma fonte de íons do tipo MC-SNICS (MultiCathode - Source of Negative Íons by Cesium Sputtering) e eletroímãs utilizados para a seleção de massa e energia assim como para o transporte de feixe nas canalizações experimentais.

O feixe de prótons é produzido pela fonte de íons com carga negativa, no início do acelerador, onde sofre a primeira deflexão, de 90° por um eletroímã selecionador de massas (ME-20), sendo injetados no tubo acelerador. Como o feixe injetado é negativo, ele é acelerado num tubo mantido em alto-vácuo, de encontro ao terminal mantido em potencial positivo através de indução de cargas transportadas por correntes especiais (“pellets”). O feixe é acelerado por uma diferença de potencial de até 8 MV até atingir o terminal, onde uma folha fina de carbono é responsável por trocar a carga do íon tornando-se carga positiva.

Com isso o feixe é novamente acelerado através da mesma diferença de potencial, fazendo com que sua energia final (E) seja dada por:

$$(21) \quad E = eV_{\text{inf}} + e(Z + 1)V_T$$

onde V_{inf} é o potencial negativo aplicado à fonte de íons, e é a carga e Z é o estado de carga.

Na saída do acelerador, o feixe é novamente defletido de 90° pela ação de um eletroímã (ME200), cuja finalidade é separar as partículas do feixe em termos de massa (m), carga (q) e energia (E) utilizando-se da relação da trajetória em meio magnético:

$$(22) \quad Br = (2mE / q^2)$$

onde B é o campo magnético e r o raio da curvatura.

Através de um último imã seletor (“Switching”), o feixe é desviado para a canalização desejada, no caso desse estudo na canalização localizada a 30°B, onde o arranjo experimental apropriado foi montado.

Na Figura 10 é apresentado um diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório Pelletron.

Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório Pelletron.

4.2.1 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Arranjo Experimental e Aquisição de Dados

O arranjo experimental foi montado em uma câmara de espalhamento cujas dimensões são 1,00m de diâmetro e 30,00cm de altura.

As amostras foram montadas em uma torre localizada no centro da câmara. Esta torre é fixa na parte superior da câmara permitindo desta forma o controle vertical e angular das amostras, ajustando seu posicionamento em relação ao feixe.

Figura 11. Foto da câmara de espalhamento montada na linha 30B do Laboratório Pelletron utilizada neste estudo.

Uma câmara de ionização que utiliza um telescópio E- Δ E foi montada no interior da câmara de espalhamento. O telescópio é constituído de um contador a gás (Δ E), que utiliza gás P10 (90% ^{40}Ar + 10% CH_4) a pressão de 17 Torr, seguido de um detector de barreira de superfície de silício (E). Na entrada do telescópio, utilizou-se uma janela de Mylar de $35,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. A utilização deste sistema permite a identificação do número atômico da partícula coletada.

Neste experimento, utilizou-se um feixe de ^{35}Cl de 56,0 MeV que incidiu nas amostras com um ângulo de 60° em relação à normal. Utilizando o elemento cloro como feixe torna-se possível, devido à cinemática envolvida, a identificação de elementos leves presentes nas amostras. Para facilitar a identificação elementar dos ejetéis da reação, a câmara de ionização foi montada a 40° no referencial do laboratório.

Figura 12. Esquema do arranjo experimental do sistema ERDA.

Quando as partículas do feixe de Cl atingem a amostra, a maioria delas permanece dentro da amostra, 1 a cada 10000 produz espalhamento. Destas partículas espalhadas, apenas algumas vão atingir o detector. Quando um evento deste acontece, o detector recebe uma partícula produzindo um pulso. Este pulso de carga é convenientemente tratado por uma eletrônica analógica que produz ao final um sinal elétrico cuja amplitude é proporcional à energia depositada no detector.

Este sinal é processado por um analisador multicanal que o classifica conforme a sua amplitude que corresponde a uma escala em energia. Estes pulsos são então contados em relação às escalas de energia e ao final temos um histograma em contagens por energia, que é o espectro de ERDA.

Os dados foram adquiridos evento por evento (“modo fila”) feita por um sistema de aquisição do tipo buffer-multicanal acoplado a um microcomputador. As informações armazenadas correspondem à perda de energia da partícula durante o percurso no gás e a energia residual de perda do detector.

Para a calibração em energia do sistema, utilizou-se um alvo fino de alumínio dopado com ouro, cujos picos se mostram bem definidos e possuem energia de espalhamento bem determinada.

Resultados obtidos

Para a obtenção de espectros biparamétricos $E-\Delta E$ obtidos no Laboratório Pelletron, utilizou-se o programa “ScanRoot”, adaptado a partir do programa Root pelo professor Alexandre Suaide. Este programa permitiu a monitoração da experiência através da exibição de qualquer espectro definido, de uma maneira atualizada, podendo-se observar as taxas de contagem ao longo da experiência.

Na Figura 13 é apresentado um típico espectro biparamétrico obtido para a amostra de calibração, uma folha fina de Al dopado com Au.

A partir da projeção do espectro total no eixo referente à energia, obteve-se um histograma (Figura14) podendo-se obter diversas informações tais como a espessura da amostra e a calibração do sistema. Os picos existentes neste histograma correspondem às reações apresentadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Reações utilizadas para a calibração do sistema ERDA. Os valores apresentados correspondem à energia da reação sem perdas em qualquer material.

Pico	Reação	Energia (MeV)
1	$^{197}\text{Au}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{197}\text{Au}$	16,24
2	$^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{27}\text{Al}$	27,47
3	$^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{27}\text{Al})^{35}\text{Cl}$	31,15
4	$^{16}\text{O}(^{35}\text{Cl}, ^{16}\text{O})^{35}\text{Cl}$	27,28
5	$^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl}, ^{12}\text{C})^{35}\text{Cl}$	24,10

Figura 13. Espectro biparamétrico E-ΔE obtido para a amostra de calibração de Al dopado com Au, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais. A numeração indica as seguintes reações: (1) $^{197}\text{Au}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{197}\text{Au}$, (2) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{27}\text{Al}$, (3) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{27}\text{Al})^{35}\text{Cl}$, (4) $^{16}\text{O}(^{35}\text{Cl}, ^{16}\text{O})^{35}\text{Cl}$, (5) $^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl}, ^{12}\text{C})^{35}\text{Cl}$.

Figura 14. Projeção em energia do espectro biparamétrico. Os picos numerados representam as reações: (1) $^{197}\text{Au}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{197}\text{Au}$, (2) soma das reações $^{16}\text{O}(^{35}\text{Cl}, ^{16}\text{O})^{35}\text{Cl}$ e $^{14}\text{C}(^{35}\text{Cl}, ^{14}\text{C})^{35}\text{Cl}^{27}$, (3) $^{27}\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{27}\text{Al})^{35}\text{Cl}$, (4) $\text{Al}(^{35}\text{Cl}, ^{35}\text{Cl})^{27}\text{Al}$.

Conhecendo a energia das reações envolvidas é possível determinar a energia residual do sistema utilizando o algoritmo StopX que calcula a energia perdida por uma partícula quando esta atravessa um determinado material. Neste experimento, a partícula após sofrer a reação atravessa a janela de Mylar e a coluna de gás contida na câmara de ionização. Desta forma a energia residual é calculada por:

$$E = E_{\text{total}} - \Delta E_{\text{Mylar}} - \Delta E_{\text{Gás}}$$

Conhecendo as posições dos picos de calibração e a energia residual das reações é possível determinar uma curva de calibração para o sistema. Esta curva é dada por $E = 8,54(5) \text{ keV/Canal} + 200 (7) \text{ keV}$.

Devido ao fato da perda de energia de um íon através da matéria estar diretamente relacionado com a massa do íon, é possível obter uma calibração em perda de energia projetando o espectro biparamétrico no eixo correspondente. A projeção do espectro em perda de energia é apresentada na Figura 15. A curva dada pela calibração é dada por $Z = 2,3(2) + 0,048(2)\Delta E$, onde Z corresponde à massa do íon e ΔE à perda de energia.

Figura 15. Projeção em perda energia do espectro biparamétrico. Os picos numerados representam as faixas correspondentes aos elementos: (1)carbono, (2)oxigênio, (3)alumínio e (4)cloro.

Nas figuras 16 a 18 são apresentados os espectros biparamétricos obtidos para o conjunto de amostras MET. Pode-se identificar nestes espectros uma grande quantidade de elementos leves, entre eles o nitrogênio (Figura 16).

Figura 16. Espectro biparamétrico E - ΔE obtido para a amostra de aço MET1, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.

Figura 17. Espectro biparamétrico E - ΔE obtido para a amostra de aço MET22, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.

Figura 18. Espectro biparamétrico E - ΔE obtido para a amostra de aço MET3, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.

4.3 Laboratório LAMFI

O Laboratório LAMFI foi utilizado para a realização das análises utilizando as técnicas PIXE e NRA.

O Laboratório LAMFI é constituído por um acelerador eletrostático tipo Pelletron - Tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (N_2) para troca de carga do feixe construído pela NEC, National Electrostatic Corporation - EUA, que pode alcançar até 1,7 MV de tensão no terminal. Possui duas fontes de íons, sendo uma de rádio frequência (Alphatross), com câmara de troca de carga com vapor de rubídio, usualmente utilizado para a obtenção de feixe de partículas α , e a outra do tipo SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) sendo possível acelerar vários feixes iônicos sobre uma grande gama de energias para utilização em experimentos de retroespalhamento, indução de emissão de raios X, implantação iônica e física nuclear.

Figura 19. Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório LAMFI. (1) Fonte de Íons, (2) Pelletron 5SDH, (3) Imã defletor, (4) Quadrupolo magnético focalizador, (5) Câmara para análises RBS, (6) Canalização PIXE, (7) Câmara para análise PIXE, (8) Detector de Si(Li), (9) Console de controle.

O laboratório possui para a realização de experiências duas câmaras de irradiação e análise, que juntamente com sua eletrônica de controle e de aquisição de dados compõe as estações de análise PIXE e Multiuso.

4.3.1 Particle Induced X-Ray Emission(PIXE)

Arranjo Experimental e Aquisição de Dados

Para a aquisição dos dados, utilizou-se a estação de análise PIXE que consta de uma câmara de alto vácuo e um porta-amostras linear parcialmente automatizado com capacidade para 18 discos de 25,0mm de diâmetro, com controles-XY manuais e externos. Estão à disposição dois detectores de raios-X tipo Si(Li) integrados à uma eletrônica de controle e de aquisição de espectros.

Neste experimento, utilizou-se um feixe de ^1H com energia de 2,40 MeV, que incidiu na amostra formando um ângulo de 45° em relação a normal. Foram utilizados dois detectores de Raios-X. O detector L (Alta), posicionado 90° em relação ao feixe, possuindo uma janela de Mylar de 130 a 200 μm para a montagem do detector de Raios-X de baixa energia e o detector K (Baixa), posicionado a 45° em relação ao feixe observando a amostra de frente, possuindo uma janela de Berílio de 50 μm .

Figura 20. Esquema do arranjo experimental do sistema PIXE. O detector L está posicionado a um ângulo de 90° em relação ao feixe e detector K está posicionado em um ângulo de 45° em relação ao feixe.

Os dados dos dois detectores foram adquiridos simultaneamente por um sistema de aquisição do tipo buffer-multicanal acoplado a um microcomputador. Para a análise elementar do conjunto de amostras MET foi somente utilizado os espectros obtidos pelo detector K, porque no espectro obtido por este detector evidencia os elementos metálicos presentes na amostra.

Resultados obtidos

Os espectros obtidos para o conjunto de amostras MET e para o padrão referenciado CRM 298 pelo detector K são apresentados na Figura 21 e 22, respectivamente.

Figura 21. Espectros obtidos através do detector K para amostras de aço do conjunto MET.

Figura 22. Espectro obtido através do detector K para a amostra referenciada CRM 298.

4.3.2 Nuclear Resonant Analysis (NRA)

Arranjo Experimental e Aquisição de Dados

Para a aquisição dos dados deste experimento, utilizou-se a estação de análise Multi-uso, que consta de uma câmara de espalhamento, com 43,0cm de diâmetro interno e 15,0cm de altura onde está instalada uma flange com uma janela de 8 μm de Kapton possibilitando a realização de experimentos em ar.

O objetivo deste experimento é inicialmente investigar e conhecer as limitações da técnica NRA estudando a possibilidade de utilizar o procedimento para determinar o perfil de nitrogênio em amostras de aço.

Sendo um método de análise bem determinado e aplicado a análise de diversos materiais, a técnica NRA utiliza reações que possuem ressonâncias que envolvam o elemento desejado no estudo. Para a análise de nitrogênio, a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ pode ser utilizada, pois apresenta em sua secção de choque, cinco ressonâncias bem determinadas, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das Ressonâncias para a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. E_p corresponde ao valor da energia do próton, e $\sigma(\text{mb})$ corresponde a seção de choque. O valor para o raio gama emitido nesta reação é 4,43 MeV.

$E_p(\text{keV})$	$\sigma(\text{mb})$	Largura (keV)
335	0,03	110
429	300	0,12
897	800	1,7
1210	425	22,5
1640	340	68

Neste experimento, utilizou-se um feixe de ^1H com energia de 3MeV, podendo desta forma obter diferentes ressonâncias em diferentes profundidades nas amostras. Foram utilizados também, um detector de NaI para a obtenção dos raios γ provenientes das amostras e um detector de raios X. Os dados dos dois detectores foram adquiridos simultaneamente por um sistema de aquisição do tipo buffer-multicanal acoplado a um microcomputador.

Como o primeiro intuito é conhecer e estudar a técnica, foram medidas diversas amostras em uma única posição. Desta forma é possível comparar a concentração elementar de nitrogênio entre elas, a uma mesma profundidade.

As distâncias entre os componentes do aparato experimental são: 100mm entre o porta-amostra e a janela de saída do feixe; 95mm entre o porta amostra e o detector de raios γ e 57cm entre o porta amostra e o detector de raios X. Um esquema do arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 23.

Figura23. Esquema do arranjo experimental do sistema NRA.

As amostras analisadas foram cedidas pelo pesquisador Ricardo Reis (CEFET/PR). Para a análise também foram irradiadas, uma amostra de ferro que não contém nitrogênio para a subtração da radiação de fundo e o padrão referenciado de aço com nitrogênio CRM298.

Os espectros obtidos pelo detector de raios γ são apresentados na Figuras 24 e 25. Nas Figuras 26 e 27 os espectros são apresentados em maiores detalhes na região correspondente ao elemento carbono obtido na reação.

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os espectros obtidos pelo detector de raios X para as amostras de aço utilizadas neste experimento.

Figura 24. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 25. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 4, 5 e 6, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 26. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 27. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 4, 5 e 6, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 28. Espectros obtidos utilizando o detector de Raios X. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 29. Espectros obtidos utilizando o detector de Raios X. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, 2 e 3, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

4.4 Laboratório de Cristalografia

Para a realização das análises através da técnica XRD, foi utilizado o Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, com a colaboração da professora responsável Prof. Márcia Fantini.

O Laboratório de Cristalografia possui diversos equipamentos, dentre eles um Difratorômetro Rigaku-Denki (Rint2000) com geometria Theta-Theta com um gerador de raios X convencional de 3 kW. Este equipamento é utilizado para medidas de refletometria a baixos ângulos e análises de filmes finos.

Figura 30. Foto do equipamento Difratorômetro Rigaku-Denki.

O equipamento utiliza como fonte de radiação um tubo padrão de cobre, cuja radiação tem comprimento de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

4.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Arranjo Experimental e Aquisição de Dados

As medidas foram feitas utilizando radiação de Cu K α ($\lambda=0,15418$ nm) com monocromador de grafite. O feixe de raios X espalhado pela amostra é registrado por um detector de cintilação.

Inicialmente as medidas foram feitas com uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$, utilizando uma corrente de 20mA e uma tensão de 40kV. A varredura angular compreendeu o intervalo de 10° a 90° com passos de $0,05^\circ$, medidos a cada 10 segundos.

Em seguida, foram realizadas medidas com uma geometria assimétrica com incidência rasante, na qual o ângulo de incidência foi fixado em 3° . Foram utilizadas como condições uma corrente de 20mA e uma tensão de 40kV. A varredura angular compreendeu o intervalo de 3° a 90° com passos de $0,05^\circ$, medidos a cada 10 segundos.

As medidas foram realizadas com geometrias diferentes para que fosse possível a comparação entre diferentes profundidades na amostra. Como a absorção dos raios X pela amostra é constante, isto, é a distância máxima atingida pelos raios X dentro da amostra é sempre o mesmo, alterando-se o ângulo de incidência do feixe pode-se atingir diferentes profundidades. Para ângulos mais rasantes, a profundidade atingida é menor.

Figura 31. Esquema das diferentes geometrias realizadas, a. Geometria simétrica $\theta - 2\theta$ e b. Incidência rasante. As relações entre as geometrias são dadas por: $a_1 = a_2$, $t_1 = t_2$, $\theta_1 > \theta_2$ e $p_1 > p_2$.

Resultados obtidos

O conjunto de difratogramas relativo às amostras de aço é apresentado nas Figuras 32 e 33. Na Figura 32 são apresentadas as medidas realizadas utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$. Na Figura 33 são apresentadas as medidas realizadas utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.

Figura 32. Difratomogramas das amostras de aço utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$.

Figura 33. Difratomogramas das amostras de aço utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.

Capítulo 5

Análise dos dados experimentais

Neste Capítulo serão analisados os resultados experimentais obtidos e as análises realizadas com a utilização de diferentes técnicas.

5.1 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Na Figura 34 é apresentado espectro biparamétrico típico obtido utilizando a técnica com um telescópio ΔE -E para uma amostra de aço. Neste espectro pode-se identificar os elementos ferro, cloro, oxigênio, carbono e nitrogênio.

A concentração dos elementos presentes está relacionada com a escala de coloração e com a densidade de pontos presentes no espectro.

Pode-se notar a alta densidade de pontos na faixa correspondente ao feixe de cloro espalhado, isto devido ao fato de que o feixe é espalhado em átomos principalmente de ferro, elemento majoritário em uma liga de aço. Também é possível verificar uma alta densidade de pontos nas regiões de mais alta energia do espectro para os elementos carbono e oxigênio.

Com este experimento é possível analisar as amostras em uma espessura de 0,26(2) μm , espessura restringida pelo elemento ferro, elemento de maior massa observado pela técnica, neste experimento.

Figura 34. Espectro biparamétrico E - ΔE obtido para a amostra de aço MET1, utilizando um feixe de ^{35}Cl com energia de 56 MeV. Os eixos são indicados em números de canais.

A partir da delimitação de áreas no espectro biparamétrico, é possível selecionar uma região de interesse, como por exemplo uma faixa correspondente a um elemento, e realizar sua projeção no eixo em energia residual, obtendo desta forma histogramas. Selecionando as faixas correspondentes aos elementos presentes no espectro biparamétrico (Figura 34) é possível estudar o perfil em profundidade de cada elemento presente na amostra.

Nas Figuras 35 a 38 são ilustradas as projeções para os diferentes elementos estudados nas amostras do conjunto MET. Ao observarmos as projeções referentes aos elementos carbono e oxigênio (Figura 37 e 38), pode-se notar a presença de regiões que se destacam como picos na região de energia mais alta. Estes picos identificam a presença de um filme fino destes elementos na superfície da amostra.

Figura 35. Projeção em energia e simulação para o cloro obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.

Figura 36. Projeção em energia e simulação para o nitrogênio obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.

Figura 37. Projeção em energia e simulação para o oxigênio obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.

Figura 38. Projeção em energia e simulação para do carbono obtido na amostra MET1. A simulação foi realizada para uma profundidade de 26 μm , espessura limitada pelo elemento ferro.

Para a determinação da concentração dos elementos e dos filmes presentes nas amostras, utilizou-se o programa SIMNRA 5.0 [31] que simula e reproduz a integral de contagens para cada espectro de energia para as mesmas condições experimentais do nosso arranjo assumindo uma secção de choque de espalhamento Rutherford.

A concentração de possíveis elementos pesados é calculada através da análise do espectro relativo à projeção do feixe espalhado, desta forma, alterações na projeção desta faixa no espectro biparamétrico indicariam a presença destes elementos.

Utilizando o fato de que em uma liga comum o ferro se apresenta como elemento majoritário, supôs-se o ferro como elemento principal da liga aço ignorando uma possível presença de outros metais tais como cromo e níquel.

Em uma liga de aço, os elementos metálicos presentes (Fe, Cr e Ni,) possuem massas atômicas muito próximas. Desta forma haveria sutis alterações na projeção do feixe, dificultando a análise, mas não invalidando a obtenção e análise do elemento nitrogênio.

A penetração de íons em uma mesma amostra depende essencialmente de sua energia. Desta maneira, partículas de massas distintas com mesma energia inicial, atingem profundidades diferentes ao entrar na matéria, isto devido ao poder de freamento. Íons mais leves atingem maior profundidade do que íons mais pesados.

Para a análise elementar da amostra é necessário que o estudo seja realizado na mesma espessura para todos os elementos. Para a realização da análise e determinação da concentração elementar, utilizou-se a mesma profundidade para todos os elementos. Esta espessura foi limitada pelo ferro, elemento mais pesado estudado. Devido a esta limitação, não foi utilizado todo o espectro obtido para os elementos leves, mas somente a região correspondente à profundidade analisada, como pode ser observado anteriormente nas Figuras 35 a 38.

Como não foi possível obter diretamente o número de partículas incidentes na análise, para o cálculo das concentrações atômicas, utilizou-se a razão entre as contagens do elemento escolhido e as contagens para o elemento cloro retroespalhado pelo ferro na amostra.

Devido ao fato das relações estarem diretamente ligadas à concentração elementar da amostra, para atingir o valor correto da razão utilizou-se um processo de iteração onde se alterou o valor da concentração, cujo valor final é obtido com ajustes entre as relações experimentais e simuladas. Este ajuste é realizado comparando os valores da razão entre os elementos e o as contagens de cloro retroespalhado. O critério de definição para a escolha foi de que a diferença entre as razões estivesse menor do que 0,1%.

A partir deste processo, pode-se determinar a concentração relativa elementar das amostras. O cálculo das incertezas foi realizado considerando a estatística dos histogramas, utilizando propagações de incertezas e variações nas simulações realizadas.

Na simulação realizada, é possível determinar a presença e o posicionamento de camadas existentes nas amostras. Este fato é devido à variação de energia dos elementos conforme o posicionamento da camada no interior da amostra.

Nas tabelas abaixo são apresentados os valores obtidos para as concentrações atômicas obtidos para diferentes amostras utilizando a técnica ERDA.

Tabela 4. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET1 obtido pela técnica ERDA.

	Elemento	Concentração Atômica
Camada 1	C	$1,00 \pm 0,13$
Camada 2	O	$0,600 \pm 0,044$
	Fe	$0,400 \pm 0,041$
Camada 3	C	$0,01277 \pm 0,00090$
	N	$0,01080 \pm 0,00071$
	O	$0,00807 \pm 0,00064$
	Fe	$0,9684 \pm 0,0032$

Tabela 5. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET2 obtido pela técnica ERDA.

	Elemento	Concentração Atômica
Camada 1	C	$1,00 \pm 0,13$
Camada 2	O	$0,600 \pm 0,050$
	Fe	$0,400 \pm 0,052$
Camada 3	C	$0,0188 \pm 0,0014$
	N	$0,0183 \pm 0,0012$
	O	$0,00757 \pm 0,00077$
	Fe	$0,9553 \pm 0,0039$

Tabela 6. Valores das concentrações finais para cada elemento presente na amostra MET3 obtido pela técnica ERDA.

	Elemento	Concentração Atômica
Camada 1	C	$1,000 \pm 0,090$
Camada 2	O	$0,600 \pm 0,048$
	Fe	$0,400 \pm 0,045$
Camada 3	C	$0,0156 \pm 0,0011$
	N	$0,0245 \pm 0,0012$
	O	$0,01203 \pm 0,00084$
	Fe	$0,9479 \pm 0,0034$

Utilizando o programa SIMNRA, através das simulações também foi possível determinar as espessuras dos filmes finos de óxido de ferro e de carbono presentes nas amostras.

Tabela 7. Valores das espessuras calculadas para os filmes finos de carbono (C) e de óxido de ferro (FeO_2) para as amostras estudadas. A espessura dos filmes é dada em ($1\text{E} 15 \text{ átomos}/\text{cm}^2$).

Amostras	Espessura do filme C ($1\text{E}15 \text{ átomos}/\text{cm}^2$)	Espessura do filme FeO_2 ($1\text{E}15 \text{ átomos}/\text{cm}^2$)
MET 1	20 ± 3	50 ± 5
MET 2	30 ± 4	60 ± 5
MET 3	30 ± 4	60 ± 5

5.2 Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

Nas Figuras 39 e 40 são apresentados os espectros obtidos para uma amostra de aço do conjunto MET e para o padrão referenciado CRM298. Nos espectros estão indicados os picos correspondentes aos diversos elementos presentes nas amostras.

Figura 39. Espectro obtido para a amostra de aço MET1 utilizando a técnica PIXE. Estão indicados alguns elementos observados, tais como vanádio, cromo e ferro. Os picos não indicados no espectro correspondente, picos formados pela soma de picos anteriores.

Figura 40. Espectro obtido para o padrão de aço referenciado CRM298 utilizando a técnica PIXE. Estão indicados alguns elementos observados. Os picos não indicados no espectro correspondente, picos formados pela soma de picos anteriores.

Nos espectros os picos referentes a transições da camada K dos elementos presentes na liga aço podem ser observados. As áreas destes picos estão diretamente relacionadas com o número de raios X emitidos por determinado elemento. Estes raios X são provenientes de diferentes transições entre as camadas eletrônicas dos átomos presentes na amostra.

A utilização do padrão referenciado é uma maneira de certificar e normalizar a análise realizada. Os valores certificados das concentrações dos elementos utilizados neste estudo para o padrão são apresentados na Tabela 8. A primeira coluna apresenta os valores referenciados para todos os elementos presentes na amostra. A segunda coluna indica os valores normalizados para os elementos determinados nas amostras de aço.

Tabela 8. Valores de concentração para o padrão referenciado CRM298. A primeira coluna indica o valor certificado do padrão. A segunda coluna fornece o valor relativo entre os elementos estudados.

Elemento	% em massa (todos os elementos)	% em massa
V	$0,0607 \pm 0,0011$	$0,063314 \pm 0,000012$
Cr	$24,72 \pm 0,04$	$25,78473 \pm 0,00053$
Mn	$0,398 \pm 0,005$	$0,415142 \pm 0,000052$
Fe	$63,38 \pm 0,11$	$66,1099 \pm 0,0014$
Co	$0,055 \pm 0,001$	$0,057369 \pm 0,000010$
Ni	$7,056 \pm 0,018$	$7,35991 \pm 0,00021$
Cu	$0,201 \pm 0,003$	$0,209657 \pm 0,000031$
soma	$95,87 \pm 0,12$	$100,0000 \pm 0,0015$

Através da área correspondente a cada pico e utilizando a Equação 16 é possível determinar a concentração relativa de cada elemento presente na amostra utilizando como referência o elemento ferro. Para a obtenção da área dos picos, utilizou-se o programa QXAS (Quantitative X-Ray Analysis System) [32] utilizado na análise quantitativa de raios X. O pacote computacional QXAS, desenvolvido e distribuído pela IAEA (International Atomic Energy Agency) avalia o espectro ajustando a altura e a largura dos picos, ponderando também a contribuição do fundo presente no espectro.

Para a obtenção do termo de correção para alvos grossos, foi utilizado o programa CLARA, onde é necessário fornecer a composição da amostra estudada. Desta maneira foi utilizado um método de iteração, para determinar a concentração elementar das amostras estudadas. O critério limite para a iteração corresponde à diferença de 1% nos valores obtidos.

Os valores das concentrações relativas são apresentados na Tabela 9. As incertezas apresentadas foram calculadas utilizando a estatística do processo e o método de propagação de erros.

Tabela 9. Concentração relativa entre os elementos das amostras utilizando como referência o elemento ferro.

	Amostra MET1	Amostra MET2	Amostra MET3	Padrão CRM298
V/Fe	$0,00049 \pm 0,00011$	$0,000622 \pm 0,000094$	$0,00098 \pm 0,00011$	$0,00072 \pm 0,00013$
Cr/Fe	$0,18672 \pm 0,00097$	$0,18601 \pm 0,00095$	$0,1803 \pm 0,0011$	$0,3875 \pm 0,0020$
Mn/Fe	$0,00504 \pm 0,00047$	$0,00273 \pm 0,00041$	$0,00508 \pm 0,00045$	$0,00838 \pm 0,00069$
Fe/Fe	$1,0000 \pm 0,0027$	$1,0000 \pm 0,0026$	$1,0000 \pm 0,0039$	$1,0000 \pm 0,0033$
Co/Fe	-	$0,00252 \pm 0,00033$	-	$0,00849 \pm 0,00055$
Ni/Fe	-	$0,00038 \pm 0,00011$	$0,00073 \pm 0,00012$	$0,08125 \pm 0,00060$
Cu/Fe	$0,000764 \pm 0,000074$	$0,000529 \pm 0,000065$	-	$0,00347 \pm 0,00013$

Utilizando a concentração relativa, é possível determinar a concentração percentual em massa dos elementos detectados através da técnica PIXE (Tabela 10). Estes valores de concentrações não são absolutos, ou seja, não consideram a presença de elementos leves, tais como carbono, nitrogênio e oxigênio.

Tabela 10. Concentração percentual para os elementos analisados nas amostras.

	Amostra MET1	Amostra MET2	Amostra MET3	Padrão CRM298
V	$0,0414 \pm 0,0089$	$0,0522 \pm 0,0075$	$0,0824 \pm 0,0087$	$0,0483 \pm 0,0090$
Cr	$15,651 \pm 0,085$	$15,594 \pm 0,083$	$15,19 \pm 0,10$	$26,01 \pm 0,15$
Mn	$0,423 \pm 0,038$	$0,229 \pm 0,033$	$0,428 \pm 0,036$	$0,562 \pm 0,046$
Fe	$83,82 \pm 0,28$	$83,94 \pm 0,28$	$84,24 \pm 0,41$	$67,12 \pm 0,29$
Co	-	$0,211 \pm 0,026$	-	$0,570 \pm 0,037$
Ni	-	$0,0321 \pm 0,0089$	$0,061 \pm 0,010$	$5,454 \pm 0,043$
Cu	$0,0640 \pm 0,0059$	$0,0443 \pm 0,0052$	-	$0,2328 \pm 0,0085$

5.3 Nuclear Resonant Analysis (NRA)

Nas Figuras abaixo são apresentados os espectros obtidos para a Amostra 1 de aço do conjunto CEFET, para a amostra de ferro sem nitrogênio e para o padrão referenciado CRM298. Nas Figuras 41 e 42 são apresentados os espectros obtidos pelo detector de NaI. Nestes espectros, são apresentadas as contagens obtidas incluindo a contribuição do meio, ou seja, a contribuição proveniente da janela utilizada na câmara e do ar. Na Figura 45 são apresentados os espectros obtidos pelo detector de raios X.

Figura 41. Espectro obtido para a Amostra 1 de aço pertencente ao conjunto CEFET, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado utilizando o detector NaI.

Figura 42. Espectros obtidos utilizando o detector de NaI. Região correspondente ao elemento carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$. São apresentados os espectros obtidos para as Amostras 1, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado.

Figura 43. Espectro obtido para a Amostra 1 de aço pertencente ao conjunto CEFET, para a amostra de ferro e para o padrão referenciado. No espectro estão indicados alguns elementos observados como cromo, ferro e níquel.

A análise através da técnica NRA foi feita de forma comparativa utilizando um padrão referenciado contendo 0,263(4)% em massa do elemento nitrogênio. A partir deste padrão é possível determinar a concentração de nitrogênio nas amostras estudadas.

Para a realização das análises, foi necessário realizar um procedimento de normalização. Este procedimento é necessário, pois os espectros obtidos possuem valores de carga distintos. Este fator de normalização foi obtido através da área correspondente ao pico da transição Fe K α nos espectros obtidos pelo detector de raios X. Também foi necessário realizar uma normalização devido ao diferente número de átomos de ferro presente nas amostras. Os espectros normalizados são apresentados na Figura 44.

Figura 44. Espectros obtidos pelo detector de raios X normalizados pela área correspondente à transição Fe K α .

Após a normalização realizada utilizando os espectros de raios X, é possível normalizar os espectros de Raios Gama. Após esta correção os espectros podem ser comparados diretamente. Para compará-los é preciso subtrair as contagens espúrias. Essa subtração é feita utilizando a espectro de ferro. Esta amostra não tem o elemento nitrogênio em sua composição, mas seu espectro apresenta a curva característica da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Este fato é devido ao nitrogênio pertencente ao meio externo, principalmente do ar. A reação utilizada possui uma seção de choque relevante mesmo não estando na região da ressonância o que influencia o espectro obtido.

Após a subtração da radiação de fundo, é possível comparar as áreas dos espectros obtidos. A comparação com o espectro do padrão referenciado informa diretamente a porcentagem de nitrogênio existente na amostra. Os valores obtidos para as concentrações elementares são apresentados na Tabela 11. Para comparar os valores, as áreas foram normalizadas tendo o padrão referenciado um área equivalente ao valor 1. Os cálculos das incertezas foram realizados considerando a estatística do processo e utilizando propagações de erros.

Tabela 11. Valores obtidos para as concentrações em massa do elemento nitrogênio para o conjunto de amostra CEFET.

Amostra	área normalizada	% em massa referenciado
Padrão referenciado CRM298	$1,000 \pm 0,018$	$0,236 \pm 0,004$
Amostra 1	$1,78 \pm 0,66$	$0,47 \pm 0,17$
Amostra 2	$1,80 \pm 0,67$	$0,47 \pm 0,18$
Amostra 3	$1,68 \pm 0,64$	$0,44 \pm 0,17$
Amostra 4	$1,81 \pm 0,65$	$0,48 \pm 0,17$
Amostra 5	$1,34 \pm 0,65$	$0,35 \pm 0,17$
Amostra 6	$1,71 \pm 0,70$	$0,45 \pm 0,19$

5.3 X-Ray Diffraction (XRD)

O conjunto de difratogramas relativo às amostras de aço é apresentado nas Figuras 45 e 46. Na Figura 45 são apresentadas as medidas realizadas utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$. Na Figura 46 são apresentadas as medidas realizadas utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.

Figura 45. Difratogramas das amostras de aço utilizando uma geometria simétrica $\theta - 2\theta$.

Figura 46. Difratogramas das amostras de aço utilizando uma geometria assimétrica com incidência rasante.

Com o auxílio do sistema JCPDS [33] é possível indexar os picos presentes no difratograma, assim como as distâncias interplanares, utilizando como referência o posicionamento angular e as intensidades dos picos.

Comparando os difratogramas obtidos, é possível observar a presença de três picos mais intensos comuns às amostras. Estes picos são característicos de amostras de aço, que possuem como elementos majoritários em sua liga ferro e cromo, sendo representada no sistema JCPDS pela ficha “434-L stainless steel”.

A amostra MET3 possui uma segunda estrutura minoritária, como pode ser observado na Figura 45. Esta amostra sofreu um processo diferente de têmpera, sendo esfriada em ar ao invés de óleo como as demais amostras. A princípio, associou-se estes picos de menores intensidades a alterações ocorridas na superfície da amostra, como oxidação ou hidratação. Mas ao comparar com as fichas catalogadas no sistema JCPDS, descobriu-se a presença de uma segunda estrutura pertencente à liga do material. Estes picos são característicos de ligas que possuem níquel em sua composição tais como a Austenita e a Taenita, ligas metálicas apontadas pelo sistema, como pode ser observado na Figura 47.

Figura 47. Difratoograma obtido para a amostra MET3. É possível observar as principais linhas das ligas apontadas pelo sistema de busca JCPDS. “434-L stainless steel” corresponde aos picos da estrutura principal da amostras. A estrutura secundária corresponde a ligas de ferro e níquel, neste caso “Austenite” e “Taenite” cuja diferença está na concentração do elemento níquel, variando pouco o posicionamento das linhas.

Ressaltamos que este fato não descarta a possibilidade de haver o elemento níquel nas amostras MET 1 e MET 2, este não interfere na estrutura cristalina de forma a contribuir para o aparecimento de uma nova fase.

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetrias e distâncias interatômicas que determinam a célula unitária.

A partir da largura dos picos, é possível determinar o tamanho do cristalito nas diferentes direções. Este cálculo é feito utilizando a fórmula de Scherrer (Equação 25) que utiliza a largura da reflexão e é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Valores correspondentes ao tamanho do cristalito nas superfícies das amostras. Cálculo realizado para os picos mais intensos, correspondentes à estrutura principal do aço. O alargamento instrumental foi considerado $b=0,1^\circ$ para todas as reflexões.

Índices de Miller	Amostra MET1			Amostra MET2			Amostra MET3		
hkl	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$
110	44,49	0,453	192(2)	44,42	0,344	258(2)	44,48	0,331	210(2)
200	64,58	1,365	68(2)	64,46	0,840	111(2)	64,86	1,070	95(2)
211	81,98	0,913	115(2)	81,89	0,662	159(2)	81,98	0,841	118(2)

Tabela 13. Valores correspondentes ao tamanho do cristalito na amostra MET3 que apresenta uma estrutura secundária, correspondendo a uma liga de Ferro com o elemento Níquel. O alargamento instrumental foi considerado $b=0,1^\circ$ para todas as reflexões.

Índices de Miller	Amostra MET3		
hkl	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$
200	50,65	0,904	108(2)
220	74,71	0,795	84(2)

As estruturas existentes nas amostras pertencem ao grupo de estruturas cúbicas. Desta forma pode-se determinar os parâmetros de rede dessas estruturas através dos índices hkl, utilizando a equação:

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

onde d_{hkl} corresponde à distância interplanar.

Na Tabela 14, são apresentados os valores obtidos de distâncias interplanares para as amostras do conjunto MET. Na Tabela 15 são apresentados os valores obtidos para a segunda estrutura presente na amostra MET3.

Tabela 14. Valores de distâncias interplanares da estrutura principal obtido para o conjunto de amostra MET.

hkl	Amostra MET1 (Å)	Amostra MET2 (Å)	Amostra MET3 (Å)
110	2,039 ± 0,023	2,037 ± 0,031	2,037 ± 0,050
200	1,45 ± 0,10	1,44 ± 0,14	1,44 ± 0,14
211	1,176 ± 0,026	1,175 ± 0,036	1,175 ± 0,046

Tabela 15. Valores calculados para as distâncias interplanares de rede da estrutura cúbica secundária presente na amostra MET3.

hkl	Amostra MET3 (Å)
200	1,80 ± 0,43
220	1,27 ± 0,39

Na Tabela 16, são apresentados os valores dos parâmetros de rede para amostras padrões, utilizado no sistema JCPDS e nas Tabelas 17 e 18 são apresentados os valores obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 16. Valores de parâmetro de rede obtidos através do sistema JCPDS, para diferentes materiais de estrutura cúbica.

Ficha catalogada	Parâmetro de rede (Å)
“434-L stainless steel”	2,8664
“Austenite”	3,5911
“Taenite”	3,5975

Tabela 17. Valores calculados para o parâmetro de rede da estrutura cúbica principal, correspondente ao aço.

Hkl	Amostra MET1 (Å)	Amostra MET2 (Å)	Amostra MET3 (Å)
110	$2,884 \pm 0,032$	$2,880 \pm 0,043$	$2,881 \pm 0,071$
200	$2,89 \pm 0,21$	$2,89 \pm 0,28$	$2,88 \pm 0,28$
211	$2,882 \pm 0,063$	$2,879 \pm 0,088$	$2,88 \pm 0,11$

Tabela 18. Valores calculados para o parâmetro de rede da estrutura cúbica secundária presente na amostra MET3.

Hkl	Amostra MET3 (Å)
200	$3,60 \pm 0,87$
220	$3,6 \pm 1,1$

Capítulo 6

Discussão dos resultados

Neste Capítulo serão discutidos os resultados apresentados anteriormente para as diferentes técnicas utilizadas.

6.1 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

A análise utilizando o método ERDA teve como objetivo estudar a concentração e o perfil dos elementos leves presentes nas amostras do conjunto MET. As amostras sofreram inicialmente o mesmo processo de nitretação, diferindo no processo de têmpera ao qual foram submetidas. As amostras MET1 e MET2 foram obtidas de uma mesma amostra resfriada em óleo, ao contrário da amostra MET3 que foi resfriada em ar.

O experimento consistiu em incidir um feixe de cloro sobre os alvos e estudar as propriedades das partículas espalhadas emergentes nas amostras.

Observando os espectros biparamétricos obtidos (Figura 34), é possível identificar os elementos de menor massa, tais como carbono, nitrogênio e oxigênio. Também é possível identificar as faixas correspondentes ao elemento ferro, metal presente na liga de aço e ao elemento cloro do feixe espalhado.

Através desta técnica foi possível determinar uma média da concentração elementar na superfície das amostras. Esta média foi obtida devido à não existência de estruturas internas nas amostras, não sendo necessário determinar a concentração em diferentes camadas. A profundidade analisada corresponde a $0,26(2) \mu\text{m}$, espessura restringida pelo elemento ferro, elemento de maior massa observado pela técnica nestas amostras. Esta restrição não impede a observação de elementos mais leves em profundidades maiores, mas restringe a análise das amostras como um todo.

Para a determinação das composições relativas foi utilizado somente ferro como elemento pertencente à liga devido ao fato de que os demais elementos metálicos possuem massa muito próxima ao ferro, dificultando a sua identificação. Para a identificação dos elementos com massa superior à massa do feixe (Cl), foi utilizada a faixa correspondente ao elemento cloro espalhado pelas partículas da amostra. As energias de reação dos possíveis elementos metálicos presentes na liga de aço com o elemento cloro possuem valores próximos, sendo difícil separá-los na projeção em energia residual. Este fato não invalida a análise dos elementos leves presentes nas amostras.

O estudo dos histogramas obtidos a partir das projeções no eixo da energia residual, nos fornece informações sobre os perfis elementares das amostras. Através deste estudo, foi determinada a presença de filmes finos de carbono e oxigênio presente nas superfícies das amostras. Estes filmes foram identificados como um óxido de ferro proveniente do processo de têmpera no qual as amostras foram submetidas e um filme de carbono originário de um processo de irradiação anteriormente realizado nas amostras.

Para determinar as concentrações relativas dos elementos leves e dos filmes presentes nas amostras, foram realizadas simulações utilizando o programa SIMNRA 5.0. Os valores obtidos foram compatíveis entre as amostras, considerando que as amostras sofreram o mesmo processo de irradiação. Para o filme de carbono foram obtidos os valores $20(3)E15$ átomos/cm² para a amostra MET1 e $30(4)E15$ átomos/cm² para as amostras MET2 e MET3. Supondo a densidade atômica de uma amostra monoelementar é possível converter diretamente estes valores, correspondendo a 1,8(3) nm para a amostra MET1 e 2,6(4) nm para as amostras MET2 e MET3. Para o filme de óxido de ferro foram obtidos os valores $50(5)E15$ átomos/cm² para a amostra MET1 e $60(5)E15$ átomos/cm² para as amostras MET2 e MET3. Estes valores correspondem a 5,9(6) nm para a amostra MET1 e 7,1(5) nm para as amostras MET2 e MET3.

Estes resultados indicam que na profundidade analisada, a diferença no processo de têmpera não interfere na oxidação do material, e por consequência na formação dos filmes presentes.

Neste estudo, a concentração do elemento nitrogênio na profundidade analisada permanece constante nas amostras apresentando um perfil em profundidade homogêneo, porém seu valor apresentou uma pequena variação entre as amostras. Supondo que o processo de nitretação foi semelhante para as amostras e que o processo de têmpera foi diferenciado, pode-se assumir que a diferença das concentrações atômicas do nitrogênio é devida ao processo de têmpera nos quais as amostras foram submetidas.

As amostras MET1 e MET2, são provenientes de uma mesma peça inicialmente nitretada. A amostra MET2 corresponde à região superficial da peça inicial. A amostra MET1 corresponde a um corte em uma profundidade de aproximadamente 0,8mm. Espera-se que o processo de nitretação contribua de maneira diferente nas diversas profundidades do alvo, sendo que a maior concentração de nitrogênio deverá ser encontrada na superfície da amostra inicialmente nitretada.

Confrontando os resultados finais obtidos para a concentração atômica, sendo 0,0108(7)% para a amostra MET1 e 0,0183(12)% para a amostra MET2, é possível observar uma diminuição de aproximadamente 40% da amostra MET1 em relação à amostra MET2, fato que comprova um nível mais elevado da concentração do elemento nitrogênio na superfície da amostra inicialmente tratada. Este resultado também indica que o processo de nitretação efetuado permite a implementação do elemento nitrogênio não somente em regiões superficiais da amostra, mas em espessuras superiores a 0,8mm.

A amostra MET3 corresponde a uma superfície nitretada que sofreu um diferente tratamento térmico: a amostra foi resfriada em ar com a intenção de produzir uma amostra com uma microestrutura menor. Analisando a concentração atômica do nitrogênio na amostra MET3, cujo valor é dado por 0,0245(12)%, verifica-se um aumento de aproximadamente 34% com relação à amostra MET2. Este resultado pode indicar que o processo de têmpera interfere na difusão do nitrogênio na amostra, retendo maior número de átomos na superfície da amostra.

Comparando as concentrações atômicas do elemento oxigênio encontrado na região após o filme de óxido de ferro, é possível notar uma diferença especialmente entre a amostra MET3 e as demais. As amostras MET1 e MET2, possuem o valor da concentração para este elemento muito próxima, dentro da margem de incerteza, sendo 0,0081(7)% para a amostra MET1 e 0,0076(8)% para a amostra MET2. A amostra MET3 possui um valor de concentração atômica superior para o elemento oxigênio, valor dado por 0,0120(8)%. Este fato pode ser explicado devido à diferença no tratamento ao qual esta amostra foi submetida. Esta amostra foi resfriada em ar ao invés de ser resfriada em óleo como as demais.

O tratamento realizado na amostra MET3 mostrou-se mais eficiente na dissociação de elementos na superfície quando comparado ao tratamento no qual as amostras MET1 e MET2 foram submetidas. Tanto o elemento oxigênio quanto o elemento nitrogênio obtiveram uma taxa maior de concentração quando a amostra foi resfriada em ar.

6.2 Particle Induced X-Ray Emission(PIXE)

A análise utilizando o método PIXE teve como objetivo determinar a composição e a concentração dos elementos pesados, especialmente elementos metálicos presentes nas amostras de aço do conjunto MET.

O experimento consistiu em incidir um feixe de prótons com energia de 2,4 MeV sobre os alvos e estudar os raios X característicos emitidos pelas partículas presentes nas amostras.

Através desta técnica é possível determinar uma composição média em massa para os elementos com $Z > 13$ presentes na região superficial das amostras. A espessura analisada corresponde a 24,6(2) μm , espessura esta correspondente à penetração do próton no aço.

Nos espectros obtidos (Figuras 39 e 40) podem ser observados diversos picos correspondentes aos raios X emitidos pelos átomos da amostra. O posicionamento destes picos obedece a uma função crescente com relação ao número atômico Z da partícula emissora. A identificação dos picos foi realizada pelo programa computacional QXAS que possui em seu banco de dados os valores correspondentes às diferentes linhas de emissão de raios X para os elementos.

Utilizando as áreas correspondentes aos picos e os respectivos fatores de correção para alvos grossos, foram obtidos os valores para as concentrações elementares. O fator de correção para alvos grossos foi obtido utilizando o programa computacional CLARA.

Os valores obtidos para as concentrações foram determinados de forma relativa não incluindo nos cálculos a presença de elementos leves, que não são identificados pela técnica.

Para certificar o estudo realizado, foi analisado juntamente com as amostras o padrão referenciado CRM298. Na análise do padrão, os valores obtidos para as concentrações elementares em massa, dentro de um limite de três incertezas são aceitáveis quando comparados aos valores certificados, garantindo uma coerência na análise realizada.

Nas amostras analisadas, foram identificados diversos metais presentes em amostras típicas de aço. Foram determinados como elementos majoritários, ferro e cromo. As concentrações em massa obtidas para o elemento ferro são dadas por 83,8(3)% para a amostra MET1, 83,9(3)% para a amostra MET2 e 84,2(4)% para a amostra MET3. As concentrações obtidas para o elemento cromo são dadas por 15,7(1)% para a amostra MET1, 15,6(1)% para a amostra MET2 e 15,2(1)% para a amostra MET3.

Elementos minoritários, tais como vanádio, manganês, cobalto, níquel e cobre, foram identificados em pequenas concentrações distintas entre as amostras como pode ser observado na tabela abaixo.

Tabela 19. Concentração relativa entre os elementos das amostras utilizando como referência o elemento ferro.

	Amostra MET1	Amostra MET2	Amostra MET3	Padrão CRM298
V/Fe	$0,00049 \pm 0,00011$	$0,000622 \pm 0,000094$	$0,00098 \pm 0,00011$	$0,00072 \pm 0,00013$
Cr/Fe	$0,18672 \pm 0,00097$	$0,18601 \pm 0,00095$	$0,1803 \pm 0,0011$	$0,3875 \pm 0,0020$
Mn/Fe	$0,00504 \pm 0,00047$	$0,00273 \pm 0,00041$	$0,00508 \pm 0,00045$	$0,00838 \pm 0,00069$
Fe/Fe	$1,0000 \pm 0,0027$	$1,0000 \pm 0,0026$	$1,0000 \pm 0,0039$	$1,0000 \pm 0,0033$
Co/Fe	-	$0,00252 \pm 0,00033$	-	$0,00849 \pm 0,00055$
Ni/Fe	-	$0,00038 \pm 0,00011$	$0,00073 \pm 0,00012$	$0,08125 \pm 0,00060$
Cu/Fe	$0,000764 \pm 0,000074$	$0,000529 \pm 0,000065$	-	$0,00347 \pm 0,00013$

As concentrações obtidas para os elementos minoritários nas amostras do conjunto MET, dentro de três incertezas, mostram-se compatíveis. A ausência de elementos minoritários, tais como cobalto, níquel e cobre em algumas amostras do conjunto MET pode ser explicada devido à baixa concentração, estando no limite de detecção da técnica.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que as amostras estudadas possuem a mesma liga majoritária, pois os valores da concentração elementar de ferro e de cromo para as amostras do conjunto MET são similares dentro de uma margem de incerteza.

6.3 Nuclear Resonant Analysis (NRA)

A realização deste experimento teve como objetivo estudar a técnica NRA, utilizando-se de suas vantagens para o estudo do perfil mais profundo de nitrogênio em amostras de aço. Em princípio a técnica permite determinar a concentração de elementos em diversas profundidades, variando a energia do feixe incidente. Desta forma as ressonâncias características das reações estariam em diferentes posições dentro da amostra.

Como o primeiro intuito é conhecer e estudar a técnica, foram medidas diversas amostras em uma única posição. Desta forma é possível comparar a concentração elementar de nitrogênio entre elas com as ressonâncias estabilizadas a uma mesma profundidade.

O experimento consistiu em irradiar as amostras com um feixe de prótons de 3MeV e estudar as propriedades dos raios γ e raios X provenientes da amostra. Para a realização deste estudo foram utilizadas as amostras do conjunto CEFET. Para normalizar os resultados obtidos para as amostras, também foi irradiado o padrão referenciado CRM298 que contém 0,2% em massa de nitrogênio em sua composição e uma amostra de aço que não contém nitrogênio em sua composição.

Observando os espectros obtidos (Figura 41), é possível identificar a estrutura característica correspondente ao carbono produzido na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Além desta estrutura, observa-se outros picos e estruturas oriundas de contagens espúrias, provenientes de outras reações ocorridas principalmente no meio externo.

Para a realização das análises, foi necessário realizar um procedimento de normalização. Este procedimento é necessário, pois os espectros obtidos possuem valores de carga distintos, ou seja, não possuem o mesmo número de partículas incidentes. Este fator de normalização foi obtido através da área correspondente ao pico da transição Fe K α nos espectros obtidos pelo detector de raios x. Além disso, para realizar a comparação entre as amostras do conjunto CEFET e o padrão referenciado, foi necessário realizar uma normalização devido à diferente porcentagem de átomos de ferro nas amostras.

Devido ao fato das amostras serem mantidas a mesma distância e irradiadas à mesma energia sob as mesmas condições experimentais, é possível afirmar que as contagens espúrias possuem as mesmas origens. Desta forma pode-se realizar a subtração das mesmas, utilizando o espectro normalizado da amostra de aço que não contém nitrogênio em sua composição. Apesar desta amostra não conter nitrogênio em sua composição, seu espectro apresenta a curva característica da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Este fato é devido ao nitrogênio pertencente ao meio externo, principalmente do ar. No arranjo experimental utilizado, uma das ressonâncias existentes na reação, ocorreu em meio externo o que influenciou o espectro obtido.

As contribuições das ressonâncias dentro da amostra e no meio externo (principalmente ar) são diferentes, pois as densidades e o número de átomos de nitrogênio presentes são distintos. Calculando o número de átomos de nitrogênio presentes, no ar chegamos ao valor de $4,3 \cdot 10^{19}$ átomos/cm³, enquanto que no aço temos o valor de $6,7 \cdot 10^{20}$ átomos/cm³. Para compararmos os números de partículas detectadas em um espectro, além do número de átomos de nitrogênio presentes, deve-se que considerar o espaço percorrido no meio. No presente experimento, o feixe de prótons percorreu um espaço de 100mm entre a saída do feixe e a amostra, e aproximadamente uma espessura de 15 μ m na amostra. Esta diferença de percurso combinado com a largura das ressonâncias acarreta uma variação no número de contagens obtidas porque a contribuição total vindo do nitrogênio presente no ar é mais relevante do que a contribuição total do nitrogênio presente na espessura analisada da amostra.

Para ilustrar este fato, a Figura 48 apresenta as ressonâncias encontradas na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Nesta Figura podem ser observadas as energias, larguras e intensidades das ressonâncias. As distâncias entre as ressonâncias têm uma dependência direta com a densidade do meio em que elas ocorrem. No ar, cuja densidade é dada por $0,0013\text{g/cm}^3$, o espaço percorrido, ou seja, o espaço necessário para que haja a perda de energia é maior do que nas amostras de aço, cuja densidade é de $7,86\text{g/cm}^3$. Este fato é ilustrado na Figura 49.

Figura 48. Gráfico esquemático para as ressonâncias encontradas na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$.

Tabela 20. Valores de secção de choque e larguras das ressonâncias ocorridas na reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$.

$E_{\text{próton}} \text{ (keV)}$	$\sigma \text{ (mb)}$	Largura (keV)
335	0,03	110
429	300	0,12
897	800	1,7
1210	425	22,5
1640	340	68

Figura 49. Desenho esquemático das distâncias entre as ressonâncias em diferentes meios. Na figura a. são apresentadas as ressonâncias em um único meio, neste caso, ar. Na figura b. são apresentadas as ressonâncias considerando a transição entre o ar e a amostra de aço. Esta diferença é devida às diferentes densidades dos meios.

Após a subtração das contagens espúrias, é possível comparar as áreas dos espectros obtidos. A comparação com o espectro do padrão referenciado informa diretamente a porcentagem de nitrogênio existentes nas amostras. As amostras analisadas apresentam uma concentração de nitrogênio acima do padrão referenciado que possui 0,236(4)% em massa na sua composição. As amostras apresentaram uma concentração em massa variável de 0,35(17)% a 0,48(17)% de massa para o elemento nitrogênio.

Os valores de incerteza são elevados quando comparados aos valores das medidas. Esses valores foram calculados considerando a estatística do processo. Ao observar a região de interesse, é necessário subtrair as contagens de fundo, restando uma pequena contribuição das contagens referentes a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Outro fator relevante para o aumento das incertezas é que ao irradiar as amostras em ar, uma das ressonâncias da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ocorreu antes de atingir as amostras, incluindo no espectro obtido contagens referentes ao nitrogênio pertencente ao ar, ocasionando um aumento na incerteza sobre as medidas.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que a técnica NRA aplicada ao estudo do nitrogênio em aços produz bons resultados, apesar de que neste experimento o perfil não foi determinado, porém foram comparadas amostras distintas em uma mesma profundidade.

6.4 X-Ray Diffraction (XRD)

A análise utilizando o método XRD permitiu verificar a estrutura cristalográfica das amostras de aço pertencentes ao conjunto MET. O emprego da técnica teve como objetivo conhecer a estrutura cristalina da liga metálica e verificar a possível existência de compostos nitrogenados cristalinos em sua composição.

O experimento consistiu em irradiar as amostras com raios X provenientes de um tubo de Cu e estudar os mesmos após serem difratados na amostra. Para a realização deste estudo foram utilizados dois arranjos experimentais distintos, sendo o primeiro aplicando uma geometria simétrica e o segundo uma geometria assimétrica. Esta diferença possibilita o estudo dos planos cristalográficos em diferentes profundidades nas amostras fornecendo informações sobre filmes cristalinos na superfície das amostras.

Analizando os difratogramas obtidos, é possível observar diversos picos que indicam sua composição e estrutura. Comparando os difratogramas para as diferentes amostras, percebe-se que as amostras MET1 e MET2 possuem estrutura similar, composta por três picos característicos. O difratograma da amostra MET3 além de conter os picos em comum com as demais amostras possui uma estrutura secundária indicada pela presença de picos de menor intensidade.

Através do difratograma, é possível obter o posicionamento angular dos picos. Este posicionamento está diretamente relacionado com as distâncias interplanares das estruturas. A identificação dos picos foi realizada correlacionando as distâncias interplanares obtidas experimentalmente com fichas catalogadas pelo sistema de identificação JCPDS. Nesse catálogo são apresentadas as informações existentes sobre os compostos cristalográficos padrões incluindo o tipo de rede cristalina.

A estrutura principal das amostras analisadas foi identificada como sendo uma estrutura típica de aço, compostas pelos elementos ferro e cromo.

Na amostra MET3 foi identificada uma estrutura secundária. Esta estrutura é devido à diferença na formação da liga metálica. Nesta amostra, átomos de níquel estão presentes na estrutura de forma cristalina, formando um composto cristalino distinto. Esta diferenciação pode ter sido ocasionada pela diferença no tratamento térmico aplicado a esta amostra, que sofreu o resfriamento em ar, ao invés do resfriamento óleo como as demais amostras, ou simplesmente uma maior concentração de níquel nesta amostra. Esta estrutura foi apontada pelo sistema de busca JCPDS como compostos do tipo “Austenita” ou “Taenita”. Estes compostos têm em sua composição ferro e pequenas concentrações do elemento níquel.

As estruturas identificadas possuem uma rede cristalina cúbica, onde os planos são identificados pelos índices de Miller hkl. A partir desta identificação é possível determinar os parâmetros de rede da estrutura, ou seja, determinar o tamanho da cela unitária.

Os resultados obtidos para os parâmetros de rede tanto da estrutura principal quanto o da estrutura secundária na amostra MET3 são coerentes quando comparados aos compostos padrões. A pequena variação no valor é devido à diferença na composição das amostras com relação ao padrão utilizado no sistema JCPDS. Pequenas alterações na composição da amostra interferem e causam alterações nas propriedades estruturais do composto.

Através deste estudo, analisando as larguras dos picos presentes nos difratogramas também é possível determinar o tamanho do cristalito (grão) presente nas amostras. O tamanho do cristalito indica o grau de organização da estrutura do material analisado, quanto maior o seu tamanho, mais organizada é a sua estrutura. Nas amostras analisadas, pode-se observar uma variação no tamanho do cristalito. As amostras superficiais MET2 e MET3, possuem um grau de organização menor do que a amostra MET1, que corresponde a um corte da amostra primária. Essa desorganização pode ser atribuída ao tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas, afetando principalmente a região superficial das amostras.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que as amostras do conjunto MET possuem a mesma estrutura principal cristalina, formada por ferro e cromo, elementos majoritários da liga metálica. Não foi possível observar a presença de qualquer composto cristalino formado por nitrogênio. Estes resultados não indicam a presença deste elemento em uma estrutura cristalina, mas não descarta a presença de fases amorfas nitretadas.

Capítulo 7

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar amostras de aço nitretado, calculando as concentrações elementares e determinando o perfil em profundidade do elemento nitrogênio.

Para a realização deste estudo, foram utilizadas diferentes técnicas, que ao serem combinadas, permitem uma melhor avaliação das amostras.

Ao analisarmos em conjunto os resultados obtidos pelas técnicas ERDA e PIXE é possível discriminar todos os elementos presentes nas amostras. Através da técnica PIXE é possível afirmar que as amostras analisadas do conjunto MET possuem a mesma liga metálica, onde as variações nas concentrações elementares estão dentro da margem de incerteza do método. Também é plausível afirmar que a diferença no processo de têmpera não interfere na concentração dos elementos pertencentes à liga metálica.

Por sua vez, os resultados obtidos através da técnica ERDA apontam a presença de filmes finos de carbono e de óxido de ferro depositados na superfície das amostras. O filme de carbono deve ser originário de um processo de irradiação anteriormente realizado nas amostras e o filme de óxido de ferro é provavelmente proveniente do processo de têmpera no qual as amostras foram submetidas. Os resultados indicam que na profundidade analisada, a diferença no processo de têmpera não interfere na oxidação do material, e por consequência na formação dos filmes presentes.

Da mesma maneira é possível apontar nos resultados obtidos uma homogeneidade na concentração do elemento nitrogênio no interior das amostras. Comparando as amostras, em especial as amostras MET1 e MET2, provenientes de uma mesma peça tratada inicialmente, onde a amostra MET2 correspondente à região superficial da peça primordial e a amostra MET1 corresponde a um corte em uma profundidade de aproximadamente 0,8mm, pode-se observar uma diminuição na concentração do elemento nitrogênio de aproximadamente 40% da amostra MET1 em relação à amostra MET2. Esta diminuição é devida ao processo de dissolução do nitrogênio no interior da amostra. Este resultado também indica que o processo de nitretação efetuado permite a implementação do elemento nitrogênio não somente em regiões superficiais da amostra, mas em espessuras superiores a 0,8mm. Comparando a amostra MET3, que sofreu um diferente tratamento térmico sendo resfriada em ar, verificou-se um aumento de aproximadamente 34% no conteúdo de nitrogênio com relação à amostra MET2. Este resultado pode indicar que o processo de têmpera interfere na difusão do nitrogênio na amostra, retendo maior número de átomos na superfície da amostra.

Ao analisar os resultados obtidos, pode-se confrontar as técnicas PIXE e XRD. Na técnica PIXE, os resultados obtidos nos fornecem os elementos presentes nas amostras ignorando as possíveis formações de compostos ou estruturas cristalinas. Esta falta de informação é suprida pela técnica XRD que possibilita o estudo de estruturas cristalinas. Como dito anteriormente, através do método PIXE as amostras pertencentes ao conjunto MET possuem a mesma liga metálica. Este fato é confirmado através dos resultados obtidos pelo método XRD que indica que as amostras possuem a mesma estrutura cristalina, apontada como sendo uma estrutura cristalina típica do material aço. Na amostra MET3 foi identificada uma estrutura secundária, apontada como sendo um composto do tipo “Austenita” ou “Taenita”. Estes compostos têm em sua composição ferro e pequenas concentrações do elemento níquel.

Desta maneira, comparando os resultados fornecidos pelos dois métodos, é possível afirmar que embora as concentrações elementares das amostras permanecem as mesmas quando submetidas aos diferentes tratamentos térmicos, a estrutura cristalina é alterada. Nas amostras MET1 e MET2 este elemento minoritário tem sua presença dissociada em forma amorfa, ao contrário da amostra MET3, onde o Níquel se apresenta na estrutura cristalina do ferro, formando um diferente composto.

A análise realizada utilizando a técnica NRA teve como intuito conhecer e estudar a técnica. Esta técnica, quando bem conhecida, pode determinar o perfil em profundidade dos elementos, utilizando uma reação específica, como é o caso do elemento nitrogênio, onde foi empregada a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Os resultados obtidos mostram a necessidade da continuação dos estudos a respeito da técnica. Melhorias com respeito ao arranjo experimental utilizado devem ser aplicadas, tais como um possível isolamento da amostra com respeito ao meio externo.

Neste estudo, as amostras foram irradiadas no ar, o que acarretou algumas dificuldades nas análises. Apesar das dificuldades, a técnica mostrou-se apropriada para a determinação da concentração e de um perfil mais profundo do elemento nitrogênio. Este estudo indica que é possível aplicar o mesmo procedimento para diferentes condições iniciais, variando as energias e distâncias das amostras, obtendo dessa forma um perfil do nitrogênio contido em camadas mais profundas das amostras.

A diversidade de métodos aplicados garante uma análise mais segura, evidenciando as diferentes propriedades das amostras. Com a utilização das técnicas PIXE e XRD pode-se determinar a composição e a estrutura cristalina das amostras. Esta análise mostra-se necessária para a caracterização da liga metálica do aço. As técnicas ERDA e NRA, por sua vez mostram-se complementares no estudo do perfil em profundidade do nitrogênio. Através da combinação destes métodos é possível estudar diferentes profundidades em uma mesma amostra, na qual a análise superficial é obtida pela técnica ERDA e a análise das camadas mais internas das amostras pode ser realizada utilizando a técnica NRA.

Referências

- [1] C.Neelmeijer, R.Grötzschel, E.Hentschel, R.Klabes, A.Kolitsch and E.Richter, *Ion beam analysis of steel surfaces modified by nitrogen ion implantation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 66 (1992) 242-249.
- [2] P.Misaelides, F.Noli, Y.N.Tyurin, A.D.Pogrebnyak, G.Perdikakis, *Application of ion beam analysis to the characterization of protective coatings prepared by plasma detonation techniques on steel samples*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240(2005) 371-375.
- [3] J.Hirvonen and A.Anttila, *Annealing behavior of implanted nitrogen in AISI 316 stainless steel*, Applied Physics Letters 46 (1985) 835-836.
- [4] W.Möller, S.Parascandola, T.Telbizova, R.Günzel, E.Richter, *Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium*, Surface and Coatings Technology 136(2001) 73-79.
- [5] M.Ueda, G.F.Gomes, K.G/Kostov, H.Reuther, C.M.Lepienski, P.C.Soares Jr., O.Takai and M.M.Silva, *Results from Experiments on Hybrid Plasma Immersion Ion Implantation/Nitriding Processing of Materials*, Brazilian Journal of Physics, vol.34. n 4B (2004).
- [6] G.Terwagne, J.Colaux, D.R.Mitchell, K.T.Short, *Temperature effects of nitrided stainless steel coatings deposited by reactive DC-magnetron sputtering*, Thin Solid Films 469-470 (2004) 167-172.
- [7] A.Kolitsch, E.Hentschel and E.Richter, *Depth profiles of carbon, nitrogen and oxygen on carbon coated steel surfaces made by ion beam assisted deposition*, Diamond and Related Materials, 2(1993) 1175-1178.
- [8] G.Terwagne, H.Hody, J.Colaux, *Structural and quantitative analysis of stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering in a reactive atmosphere*, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 383-388.
- [9] S.Kumar, S.V.Kumar, G.L.N.Reddy, V.Kain, J.V.Ramana, V.S.Raju, *Depth profiling of nitrogen using 429keV and 897keV resonances in the $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ reaction*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 39(1989) 578-582.

- [10] Y.Hoshiguchi, T.Ohtsubo, K.Sugiyama, *Depth profile of nitrogen implanted steel*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240(2005) 704-710.
- [11] E.L.A Mesquita, L.L.Rugani, “Conformação dos aços inoxidáveis”, Acesita S.A. associada à USINOR, Dez/1997.
- [12] “Aço e Siderurgia”, Instituto Brasileiro de Siderurgia – Comunicação de Comunicação Social, Rio de Janeiro, 1984.
- [13] Vicente Chiaverini, “Aços e ferros fundidos”, 6ª edição, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990.
- [14] Toro, A.; Misiolek, W.Z.; Tschiptschin,A.P.; *Correlations between microstructure and surface proprieties in a high martensitic stainless steel*, Acta Materialia 2003, 51, 3363-3374.
- [15] Kern,K.T.; Walter, K.C.; Griffin Jr., A.J.; Lu, Y.; Nastasi,M.;Scarborough, W.K.; Tesmer,J.R.; Fayeulle, S.; *Boron and Nitrogen implantation of steels*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 1997, 127/128, 972-976.
- [16] Sun,Y.; *Enhancement in corrosion resistance of austenitic stailless steels by surface alloying with nitrogen and carbon*, Materials Letters 2005, 59, 3410-3413.
- [17] Santos, J.F.; Garzon,C.M.; Tschiptschin,A.P.; *Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding*, Materials Science and Engineering A 2004, 382, 378-386.
- [18] Youssef, A.A.; Budzynski, P.; Filiks, J.; Kobzev,A.P.; Sielanko,J.; *Improvement of wear and hardness of steel by nitrogen implantation*, Vacuum 2004, 77, 37-45.
- [19] Lee,J.H.; Park,J.W.; Lee,J.S.; Sohn, C.W.; Kil, J.K.; *Studies of N-ion implanted stainless steels oriented for industrial applications*, Surface & Coatings Technology 2005, 196, 353-357.
- [20] Tschiptschin,A.P.; Garzon, C.M.; Lopez, D.M.; *The effect of nitrogen on the scratch resistance of austenitic stainless steels*, Tribology International 2006, 39, 167-174.
- [21] Lin, J.F.; Chen, K.W.; Wei, C.C.; Ai, C.; *The effects of differeng nitrogen implantation conditions on penetration depth, mechanical proprieties, and tribological behavior of plasma-nitrided AISI 304 satainless steel*, Surface & Coatings Technology 2005, 197, 28-38.
- [22] Wei-Kan Chu; James W. Mayer; Marc-A.Nicolete; *Backscattering Spectrometry*; Academic press inc., 1978.

- [23] J.C. Barbour and B. L. Doyle; *Elastic Recoil Detection: ERD, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*; Materials Research Society, 1995.
- [24] Tabacnicks, M.H., *Análise de filmes finos por PIXE e RBS*, Publicação IFUSP, 1469/2000.
- [25] Sven A.E. Johansson; Jonh L. Capbell; Klas G. Malmqvist; *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley & Sons, inc., 1995.
- [26] Jim Heiji Aburaya; Nemitala Added; Manfredo Harri Tabacniks; Márcia de Almeida Rizzutto; Marcel Dupret Lopes Barbosa; *X-Ray production yield in standardized thick target PIXE*, Nucler Instruments and Methods in Physics Research B 249 (2006) 792-795.
- [27] G. Vizkelethy; *Nuclear Reaction Analysis: Particle-Particle Reactions, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*; Materials Research Society, 1995.
- [28] J.-P. Hirvonen; *Nuclear Reaction Analysis: Particle Gamma Reactions, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*; Materials Research Society, 1995.
- [29] Harold P. Klug; Leroy E. Alexander; *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and Amorphous Materials*, 2 edition, 1974.
- [30] B.D. Cullity; *Elements of X-Ray Diffraction*, 2 edition, 1978.
- [31] *Manual do Usuário do programa SIMNRA 5.02*.
- [32] QXAS – Manual do usuário – IAEA, www.iaea.org
- [33] JCPDS – International Center for Diffraction Data, www.icdd.com.