**ESPECTROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X
APLICADAS AO ESTUDO DE FERRO E AÇO
NITRETADOS POR PLASMA**

Eduardo José Miola

Tese apresentada à Interunidades,
Área em Ciência e Engenharia de
Materiais, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de
Doutor em Ciência e Engenharia
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Spinelli

DEDALUS - Acervo - EESC

31100017138

**São Carlos
2000**

Class.	TCC-EEY,
Curr.	3666
Nºbo	030/01

nt

Miola, Eduardo José
Espectroscopia Mössbauer e difração de
raios X aplicadas ao estudo de ferro e aço nitretados por
plasma/Eduardo José Miola.--São Carlos, 2000.
159 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, Instituto
Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos,
2000.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Spinelli

1. Nitretação por Plasma. 2. Espectroscopia Mössbauer.
I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE EDUARDO JOSÉ MIOLA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 25/08/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **DIRCEU SPINELLI** - EESC/USP (Orientador)

Profa. Dra. **REGINA HELENA PORTO FRANCISCO** - IQSC/USP

Prof. Dr. **MAURIZIO FERRANTE** - UFSCar

Prof. Dr. **CARLOS ALBERTO DOS SANTOS** - UFRGS

Prof. Dr. **MANFREDO HARRI TABACNIKS** - IF/USP

A meus pais

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dirceu Spinelli, pela amizade e excelente orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho.
- Aos Professores Sylvio Dionysio de Souza e Maristela O. M. Dionysio de Souza (DF-UFSCar), pela valiosa colaboração e ricas discussões nas interpretações do trabalho.
- Ao Professor Carlos Alberto dos Santos (IF-UFRGS), pelas discussões dos resultados de Mössbauer.
- Ao Professor Hercílio R. Rechenberg (IFUSP-USP), pela utilização do sistema de Mössbauer.
- Ao Professor Luiz Carlos Casteletti (EESC-USP), pela utilização do equipamento de nitretação por plasma.
- A Rosamel Melita Muñoz Riofano e Renato Cohen, pela amizade e colaboração neste trabalho.
- Ao Professor Clodomiro Alves Júnior, pelas sugestões no início do trabalho.
- A todos os funcionários, pós-graduandos e professores do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC –USP, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.
- A CAPES, pela bolsa concedida.

PUBLICAÇÕES

- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D. Nascente A. P. P. & Olivieri A. C., *Surface Characterisation of Plasma-Nitrided Iron by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Applied Surface Science, v.144-145, 1999, p.272-277.
- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., & Santos dos A. C., Nitriding of H 12 tool steel by direct-current and pulsed plasmas, Surface and Coating Technology. v.116-119, 1999, p. 347-351.
- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., Soares M. R. F., Vasconcellos M. A. Z. & Santos dos A. C., *Near-Surface Composition and microhardness Profile of Plasma Nitrided H-12 Tool Steel*, Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties Microstructure and Processing 256: v. 1-2, 1998, p.60-68.
- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., Carlos A. Olivieri, Hercílio R. Rechenberg & Renato Cohen, Aplicações da espectroscopia Mössbauer (CEMS) no Estudo de Aço carbono Nitretado , maio 1999, São Lourenço - MG, vol.1, pp.380.
- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., Paulo R. de Souza-Netto, Pedro A. P. Nascente & Carlos A. Olivieri, Leonardo C. Gontijo, Rogério Machado, *Aspectos Físicos dos Resíduos dos Desgastes do ferro Nitretado por Plasma*, maio 1999, São Lourenço - MG, vol.1, pp.401.
- Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., Paulo R. de Souza-Netto, Pedro A. P. Nascente & Carlos A. Olivieri, Leonardo C. Gontijo, Rogério Machado, *Homogeneidade da Nitretação por Plasma na Superfície dos Aços Baixo Carbono*, maio 1999, São Lourenço - MG, vol.1, pp.399.

• Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D., Pedro A. P. Nascente & Carlos A. Olivieri, *Caracterização de Ferro Nitretado por Plasma, pelas Técnicas CEMS e XRD*, XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Junho 1998, Caxambu - MG, vol.1, pp.391.

• Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S., Spinelli D. & Rechenberg H. R., *Estudo da Homogeneidade da Camada Superficial do Ferro Puro Nitretado por Plasma, pelas Técnicas CEMS e XRD*, XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Junho 1998, Caxambu - MG, vol.1, pp.395.

• Miola, E. J., Souza S., D., Olzon-Dionysio M. S. & Spinelli, D., *Caracterização de camada Nitretadas do Ferro, utilizando Técnica de Desgaste e de Difratometria de Raio X.*, XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Junho 1997, Caxambu - MG, vol.1, pp.374.

• Miola, E. J., Souza S. D., Olzon-Dionysio M. S. & Spinelli, D., *Nitretação Iônica no Aço Ferramenta H12: Método Dc Pulsado e não Pulsado*, XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Setembro 1996, Águas de Lindóia - SP, vol.1, pp.638.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 NITRETAÇÃO IÔNICA	5
2.1 INTRODUÇÃO	5
2.2 O PLASMA	6
2.2.1 Fundamentos da Descarga Elétrica	7
2.2.2 Descrição Geral da Descarga Luminescente	9
2.2.3 Aspectos Fundamentais da Química do Plasma	11
2.2.4 Interações do Plasma com a Superfície	14
2.3 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA	18
2.3.1 Método de Aquecimento	23
2.3.2 Vantagens da Nitretação Iônica	25
2.4 MODELOS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA	26
3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	30
3.1 INTRODUÇÃO	30
3.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS E DE RAIOS X DE CONVERSÃO	35
3.2.1 O Espectrômetro Mössbauer	40
3.2.2 A Fonte Mössbauer	41
3.2.3 Detectores de Fluxo de Gás	42
3.2.4 Calibração do Espectrômetro	44
4 COMPOSIÇÃO E EVOLUÇÃO TÉRMICA DOS AÇOS NITRETADOS	47
4.1 INTRODUÇÃO	47
4.2 SISTEMA Fe-C	47

4.3 SISTEMA Fe-N	50
4.3.1 As Estruturas dos Nitretos de Ferro	53
4.4 CARBONITRETOS DE FERRO	63
5 MATERIAIS E MÉTODOS	65
5.1 INTRODUÇÃO	65
5.2 EQUIPAMENTO PARA NITRETAÇÃO IÔNICA	65
5.2.1 Operação do Equipamento	68
5.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO	69
5.3.1 Caracterização Metalográfica	72
5.3.2 Difração de Raios X	73
5.3.3 Desgaste Mecânico	74
5.3.4 Ensaios de microdureza	76
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
5.3.6 Espectroscopia Mössbauer	78
5.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI H12	80
5.4.1 Ensaios de Microdureza	81
5.4.2 Difração de Raios X	81
5.4.3 Microanálise Eletrônica	81
5.4.4 Espectroscopia Mössbauer	82
6 RESULTADOS	83
6.1 - AMOSTRAS DE FERRO	83
6.1.1 Introdução	83
6.1.1.2 Nitretação em diferentes temperaturas	84
6.1.1.3 Nitretação durante tempos diferentes	95
6.1.1.4 Nitretação em diferentes frequências	101
6.2 - AMOSTRAS DE AÇO AISI H12	110
6.2.1 Introdução	110
6.2.2 Estado cristalográfico e químico da camada decompostos	111
6.2.3 Perfis do corte transversal das amostras	115
7 DISCUSSÃO	118
7.1 ANÁLISES DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE FERRO	118
7.1.1 Fe nitretado em diferentes temperaturas	118
7.1.2 Fe nitretado em tempos diferentes	125
7.1.3 Fe nitretado em diferentes frequências	131
7.2 ANÁLISES DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI H12	136
7.3 CORRELAÇÕES	147
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	149
9 CONCLUSÕES	150
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva característica da corrente versus voltagem	8
Figura 2 - Aspecto visual das regiões escuras e luminosas	10
Figura 3 - Interações que ocorrem na superfície do sólido	14
Figura 4 - Equipamento industrial automatizado para nitretação iônica ^[22, 23]	18
Figura 5 - Número de moléculas gasosas versus possibilidade de ionização ^[24]	20
Figura 6 - Voltagem e corrente em função do tempo	22
Figura 7 - Densidade de corrente em função da voltagem	23
Figura 8 - Representação esquemática do modelo de Kölbel ^[9, 32]	28
Figura 9 - Esquema de níveis das transições eletrônicas	30
Figura 10 – Distribuição de energia do processo ressonante	33
Figura 11 - Diagrama esquemático da desexcitação	36
Figura 12 - Geometria para o Efeito Mössbauer de retroespalhamento ^[42]	37
Figura 13 - Efeito das Interações Hiperfinas nos níveis de energia do ^{57}Fe	39
Figura 14 - Diagrama de blocos para espectroscopia Mössbauer	40
Figura 15 - Esquema de decaimento do ^{57}Co ^[5, 45]	42
Figura 16 - Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás	43
Figura 17 - Espectros de energia (PHA). (a) espectro da fonte	45
Figura 18 - Espectro PHA de elétrons, com amostra (a), sem amostra (b) ^[45]	46
Figura 19 - Sítios intersticiais da ferrita. (a) Interstícios octaédricos	48
Figura 20 - Sítios intersticiais da austenita. (a) Interstícios octaédricos	49

Figura 21 - Diagrama de fase do sistema Fe-N ^[50]	50
Figura 22 - Sítios intersticiais da fase ϵ . (a) Interstícios octaédricos	51
Figura 23 - Espectro Mössbauer da austenita Fe-1,86%C ^[53]	52
Figura 24 - (a) Estrutura cristalina do nitreto α' -Fe ₁₆ N ₂	53
Figura 25 - Espectro Mössbauer da martensita Fe-2,83% N (em massa)	54
Figura 26 - Arranjo estrutural da fase γ' -Fe ₄ N ^[57]	56
Figura 27 - Espectro Mössbauer do nitreto γ' -Fe ₄ N	56
Figura 28 - Arranjo estrutural da fase ϵ -Fe ₃ N (a) e da fase ς (b) ^[49]	58
Figura 29 – Camada de planos de interstícios octaedrais para os nitretos	59
Figura 30 - Variações das dimensões das fases ϵ e ξ	59
Figura 31 - (a) Campos hiperfinos magnéticos do Fe _{II}	60
Figura 32 - Espectro Mössbauer do nitreto ϵ -Fe _{3,2} N a 295K ^[53]	61
Figura 33 - Espectro Mössbauer dos nitretos ϵ e ς -Fe ₂ N	62
Figura 34 - Esquema do equipamento de nitretação por plasma	66
Figura 35 - Foto do equipamento de nitretação por plasma ^[69]	68
Figura 36 - Dimensões da amostra em forma de pastilha	70
Figura 37 - Procedimento experimental para nitretação do Fe	71
Figura 38 - Esquema simplificado de uma máquina de ensaio	75
Figura 39 - (a) Disposição das mossas, para obtenção do perfil	77
Figura 40 - Esquema de blocos do espectrômetro Mössbauer	79
Figura 41 - Micrografia óptica do ferro (99,8%). Ataque com Nital 2%	84
Figura 42 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada	85
Figura 43 - Micrografias das amostras de Fe nitretadas	86
Figura 44 - Micrografia típica da região da camada de difusão	87
Figura 45 - Difractogramas de GAXD da superfície das amostras de ferro	88
Figura 46 - Espectro de CEMS das amostras de aço H 12 nitretada	90
Figura 47 - Espectro Mössbauer para amostras nitretadas	91

Figura 48 - Etapas do desgaste realizado nas amostras de Ferro nitretados	93
Figura 49 - Espectro de CEMS do ferro nitretado a 500°C durante 3h	93
Figura 50 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada	95
Figura 51 - Micrografia ótica da evolução na espessura das camadas	96
Figura 52 - Difratomogramas de GAXD das amostras de ferro	97
Figura 53 - Espectro Mössbauer para amostras nitretadas	98
Figura 54 - Espectro de CEMS do ferro nitretado a 500°C durante 6h	100
Figura 55 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada	102
Figura 56 - Micrografias (MEV) do Ferro nitretado por 3h	103
Figura 57 - Difratomogramas das amostras nitretadas durante 3h	104
Figura 58 - Espectro de CEMS para amostras nitretadas	105
Figura 59 - Espectro de CEMS do ferro nitretado 2kHz	106
Figura 60 - Espectro de Mössbauer do ferro nitretado	110
Figura 61 - Difratomogramas de raios X θ -2 θ das amostras nitretadas	111
Figura 62 - Difratomogramas de raios x θ -2 θ das amostras nitretadas	112
Figura 63 - Difratomogramas de raios x com ângulo rasante	112
Figura 64 - Espectros de CEM das amostras nitretadas (AC)	113
Figura 65 - Espectro de CXMS da amostra nitretada em DC durante 1h	114
Figura 66 - Micrografia ótica do corte transversal das amostras nitretadas	115
Figura 67 - Perfis de microdureza Vickers	116
Figura 68 – Perfis do nitrogênio para amostras nitretadas em DC e AC	117
Figura 69 - Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas	123
Figura 70 - O “hard case” como função da raiz quadrada do tempo	126
Figura 71 – Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas	130
Figura 72 - Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas	135
Figura 73 - Áreas espectrais relativas para os espectros de CEMS	139
Figura 74 - Áreas espectrais relativas para os espectros de CEMS	139

Figura 75 – Espessura da camada de compostos e do “Hard case”	142
Figura 76 - “Hard case” como uma função da raiz quadrada do tempo	143

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Comparação entre a energia de recuo (E_R)	33
Tabela II - Resumo da maioria dos eventos durante o decaimento	37
Tabela III - Propriedades do nuclídeo Mössbauer $^{57}\text{Fe}^{[44]}$	42
Tabela IV – Nitretos formados no sistema Fe-N ^[49]	54
Tabela V - Parâmetros hiperfinos da austenita (γ) e da martensita (α')	55
Tabela VI - Parâmetros hiperfinos de alguns nitretos e carbonitretos	57
Tabela VII - Composição (% em massa) dos elementos presentes no Fe	69
Tabela VIII - Condições de tratamento da nitretação por plasma	71
Tabela IX - Condições de tratamento da nitretação por plasma	72
Tabela X - Composição (% em massa) dos elementos presentes no aço	80
Tabela XI - Condições de tratamento da nitretação do aço AISI H12	80
Tabela XII - Relação das amostras nitretadas e os parâmetros	92
Tabela XIII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros	94
Tabela XIV - Relação das amostras nitretadas com os parâmetros	99
Tabela XV - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros	101
Tabela XVI - Relação das amostras nitretadas em diferentes frequências	107
Tabela XVII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros	108
Tabela XVIII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros	109
Tabela XIX – Valores típicos dos parâmetros obtidos no ajuste	114
Tabela XX - Concentração de nitrogênio em função da temperatura	121

Tabela XXI - Concentração de nitrogênio em função da temperatura	128
Tabela XXII - Concentração de nitrogênio em função da frequência	134
Tabela XXIII – Áreas espectrais relativas de CEMS e CXMS	137
Tabela XXIV - Áreas espectrais relativas de CEMS e CXMS	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PHA	Analizador de Altura de Pulso
G^0	Átomo do gás, no Estado fundamental
G^+	Átomo do gás, no Estado Ionizado
γ	Austenita
Q_c	Calor por Condução
Q_{cv}	Calor por convecção
Q_r	Calor por Radiação
Q_t	Calor Total Liberado
H	Campo Hiperfino Magnético
$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$	Carbonitreto Épsilon
W	Ciclo de trabalho
γ_i	Coeficiente de emissão de elétrons secundários
$\hbar$	Constante de Planck
AC	Corrente Alternada
DC	Corrente Direta
ccc	Cúbica de Corpo Centrado
cfc	Cúbica de Face Centrada
δ	Desvio Isomérico
DRX	Difração de Raios X
GAXD	Difração de Raios X em Incidência Rasante
HV	Dureza Vickers
E_R	Energia de Recuo
E_0	Energia de Transição
$h\nu$	Energia do Fóton
E_γ	Energia do Fóton emitido
ϵ	Fase Épsilon
ξ	Fase Eta

γ	Fase Gama Linha
f	Frequência do Pulso
p(e)	Função Lorentziana
ΔE_Q	Desdobramento Quadrupolar
hcp	Hexagonal Compacta
IPT	Instituto de Pesquisas e Tecnológicas
N^+	Íon Atômico de Nitrogênio
N_2^+	Íon molecular do nitrogênio
^{57}Fe	Isótopo do ferro
keV	Kiloelétron-volt
kHz	Kilohertz
Γ	Largura da linha a meia altura
α'	Martensita
μs	Micro segundo
μm	Micrometro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
H_2	Molécula de Hidrogênio
N_2	Molécula de Nitrogênio
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	Nitreto de alfa duas linhas
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	Nitreto Épsilon
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	Nitreto Gama Linha
a	Parâmetros de Rede
W	Potência Fornecida pela Descarga
Q	Quantidade de Calor Perdida para o Aquecimento do Catodo
RF	Rádio Frequência
T_C	Temperatura de Curie
t_{off}	Tempo de Plasma Desligado
t_{on}	Tempo de Plasma Ligado
tcc	Tetragonal de Corpo Centrado
mbar	Unidade de Pressão
V	Volts

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a formação e evolução da camada de nitretos sobre substrato de ferro com pureza de 99,83% e do aço AISI H12, nitretados por plasma. As camadas foram obtidas com a variação sistemática das condições de nitretação, como temperatura, tempo e frequência do plasma. A atmosfera de trabalho empregada foi a de uma mistura gasosa de 20%N₂ + 80%H₂, mantida à pressão constante de 6 mbar, sob fluxo. Uma investigação detalhada da camada nitretada das amostras de ferro foi feita através de desgaste mecânico em passos sucessivos e após cada desgaste, as novas camadas foram analisadas por espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) auxiliadas por outras técnicas, como difração de raios X, microdureza e microscopia ótica e eletrônica. As análises superficiais demonstraram que a camada nitretada é formada por uma mistura de nitretos γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N e ϵ -Fe_{3,2}N, que variam suas proporções com as condições de nitretação. Abaixo desta camada outros nitretos são formados como ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3,2$) e α'' -Fe₁₆N₂. No aço H12, foi estudada a influência da nitretação por plasma em correntes contínua e pulsada. As amostras foram caracterizadas quanto ao perfil de microdureza, perfil de concentração de nitrogênio, difração de raios X e espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios X de conversão (CXMS). A camada composta próxima à superfície, como vista por CEMS, consiste de uma mistura de γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_x(N, C) enquanto a camada próxima à zona de difusão, investigada por CXMS, consiste de uma mistura de fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_x(N, C), α'' -Fe₁₆N₂ e γ -austenita. O crescimento da camada nitretada quando difundida utilizando corrente contínua segue uma lei parabólica, o que não ocorre com o processo com corrente alternada. Este efeito deve ser devido à taxa de "sputtering" do catodo e da difusão auxiliada por radiação, que são mais acentuadas no caso de corrente alternada, para tempos de nitretação $t < 2$ h. A situação é revertida para $t > 3$ h.

ABSTRACT

This work investigates the formation and evolution of nitride layers on a 99.83% pure iron and a AISI H-12 steel substrates by using plasma nitriding process. The layers were obtained by systematic variation of the nitriding conditions, such as temperature, time and plasma frequency. The employed atmosphere consisted of a gaseous mixture of H_2 -20% N_2 , at a constant pressure of 6.0 mbar in flux. A detailed investigation of the nitrided layer on iron samples was performed through surface mechanical wear in successive steps. After each step the layer was analysed by Conversion Electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), as well as by other techniques, as X-ray diffraction, microhardness and optical and electronic metallography. The surface analysis of iron samples showed that the nitrided layers are formed by a mixture of γ' - Fe_4N , ϵ - Fe_3N and ϵ - $Fe_{3.2}N$ nitrides, whose proportions have varied with the nitriding conditions. Below this layer, different nitrides are formed, ϵ - Fe_xN ($2 \leq x \leq 3.2$) and α'' - $Fe_{16}N_2$. For H-12 steel substrates it was also studied the influence of direct and pulsed current on the layer. The samples were characterized related to the microhardness profile, nitrogen concentration profile, X-ray diffraction and Conversion Electron and X-ray Mössbauer spectroscopy (CEMS) and (CXMS). The near-surface compound layer, as probed by CEMS, consisted of a mixture of γ' - Fe_4N , and ϵ - $Fe_x(N, C)$ phases. The near-diffusion zone compound layer, as probed by CXMS presented a mixture of γ' - Fe_4N , and ϵ - $Fe_x(N, C)$, α'' - $Fe_{16}N_2$ and γ -austenite phases. For the plasma process, the growth of the nitrided layers in direct current follows the parabolic law, what does not occur when process with pulsed current is used. This effect is probably due to cathode rate sputtering and radiation-enhanced diffusion, the latter being more accentuated in the case of pulsed current, for nitriding times $t < 2h$. The situation is reversed for $t > 3h$.

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o estudo das propriedades tribológicas das superfícies dos materiais tornou-se fundamental em inúmeras aplicações industriais, quando estão presentes os fenômenos de desgaste e corrosão. Existem várias técnicas de tratamentos superficiais visando melhorar as propriedades superficiais dos materiais, incluindo processos mecânicos, térmicos, físicos e químicos, sem que as propriedades de seu volume^[1] sejam alteradas. Nas últimas décadas, cada vez mais são utilizadas técnicas que fazem uso de feixe de íons ou feixes de elétrons, plasma, laser e deposição química e física de vapor, com tendência a abandonar as técnicas ditas convencionais, como: zincagem, galvanoplastia, nitretação gasosa, cementação e outras que também utilizam substâncias nocivas ao ambiente e de baixa eficácia. Existem dois métodos que utilizam partículas ionizadas para modificação da superfície^[2, 3]. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com uma alta energia média por íon. O outro método é o de deposição assistida por plasma, que consiste de um grande fluxo iônico com energia média por íon, suficiente para causar pulverização catódica e defeitos na rede cristalina do material, conhecida como implantação iônica por imersão em plasma (PI³). Estes processos oferecem a possibilidade de se modificar as propriedades superficiais de materiais metálicos através do controle dos parâmetros do plasma.

A nitretação por plasma é um dos processos que utiliza a deposição assistida por plasma, também conhecida como nitretação iônica ou nitretação por

descarga luminescente. Este processo termoquímico melhora o desempenho catalítico, a resistência à corrosão e à oxidação e também à adesão e as propriedades mecânicas da superfície, como dureza, fadiga, fricção e resistência ao desgaste^[1].

Embora a primeira patente desta técnica tenha sido registrada na década de 30 por J. J. Egan nos EUA e por Berghaus na Suíça^[4, 5, 6], somente por volta da década de 60 passou efetivamente a ser empregada, apesar do seu alto custo econômico e das várias dificuldades encontradas durante o processo, como abertura de arcos elétricos e o superaquecimento de partes das peças durante o tratamento. Atualmente, estes problemas foram praticamente resolvidos com o avanço tecnológico na área da eletrônica, principalmente com o desenvolvimento de fontes de tensão pulsada, sendo possível variar a temperatura do tratamento somente com a variação do intervalo entre os pulsos, mantendo os demais parâmetros constantes, opção esta que não ocorria para o plasma com fonte de corrente direta (DC).

Na nitretação iônica, o fenômeno da descarga luminescente se forma quando um potencial elétrico é aplicado entre o anodo (câmara) e o catodo (a peça de trabalho), permitindo que um fluxo de gás na câmara inicie um processo de ionização, formando o plasma. A nitretação iônica diferencia-se dos outros processos convencionais de nitretação (gasosa e em banho de sais), por permitir o controle dos seus parâmetros. Este controle de variáveis permite pesquisar a influência dos parâmetros da nitretação, tais como: tempo, temperatura, mistura do gás, pressão e frequência do pulso. Assim, as características metalúrgicas da superfície tratada podem ser estudadas, permitindo variar o tipo dos nitretos formados nas camadas de compostos e de difusão, de maneira a melhorar as propriedades superficiais tipo dureza, resistência ao desgaste, fadiga e corrosão.

Desta forma, o conhecimento dos mecanismos que atuam na formação de uma camada nitretada, através da variação dos diferentes parâmetros no processo faz-se necessário, para que se possa prever quais condições e quais mecanismos otimizam a formação desta camada, de acordo com as necessidades de aplicação.

Vários modelos foram propostos para tentar explicar a cinética do processo de nitretação iônica. Em 1973 Hudis^[7] observou que os íons de nitrogênio e o íons das moléculas de nitrogênio - hidrogênio são os ingredientes principais do plasma. Propôs que os íons nitrogênio - hidrogênio são responsáveis pela melhora das propriedades produzidas na nitretação, comparando com as propriedades produzidas pelo gás nitrogênio ou pela mistura dos gases nitrogênio e argônio. Por outro lado, Tibbetts^[8], em 1974, sugeriu que a amostras são nitretadas principalmente pelas espécies neutras, átomos ou moléculas excitadas de nitrogênio. Em 1982, Petitjean¹ apud Figueiredo (1991), adicionou ao mecanismo proposto por Tibbetts a reação entre as espécies do tipo NH_x e a superfície da amostra. Já para Edenhofer^[9], a formação das camadas nitretadas pelo processo de nitretação iônica deve-se aos átomos de Fe arrancados da superfície ("sputtering"), que se combinam quimicamente com as espécies do plasma, formando nitretos de ferro (FeN) instáveis. Estes nitretos depositam-se sobre a superfície da amostra evoluindo termicamente para outras fases conhecidas mais estáveis, ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N. Assim, pode-se avaliar que o entendimento completo do processo de nitretação por plasma ainda hoje não está claro.

¹ Petitjean, L. (1982). *Etude d'une décharge électrique dans un mélange azote-hydrogène pour la nitruration de surfaces métallique*. Paris, 1982. Tese (Doutorado) – ORSAY. apud Figueiredo, R. S. Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia Mössbauer. Florianópolis, 1991. 1p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é o de investigar a relação entre a formação das camadas de nitretos de ferro com os parâmetros de nitretação por plasma, bem como contribuir para o entendimento do mecanismo da nitretação iônica. Para um entendimento do mecanismo de formação e características microestruturais da camada de nitretos em diferentes temperaturas, frequências de plasma e tempos de nitretação, utilizou-se o ferro com pureza de 99,87%, por ser o principal constituinte da maioria dos materiais metálicos empregados industrialmente, e por se tratar de um sistema simples que não contém elementos de liga que possam influenciar nos resultados. A opção para realizar os estudos no ferro baseou-se também no fato de que a maior parte dos dados relatados na literatura são relativos aos aços ligados, cuja base é o ferro.

Já para o estudo da influência da nitretação por plasma tanto em corrente direta como pulsada, utilizou-se a aço AISI H12. Assim, neste trabalho foi investigada a formação de camadas de nitretos de ferro, usando como técnica principal a espectroscopia Mössbauer, em ambos os casos.

2 - NITRETAÇÃO IÔNICA

2.1 INTRODUÇÃO

A nitretação iônica é um processo termoquímico conhecido também como descarga luminosa ou nitretação por plasma. Esta técnica foi patenteada por J. J. Egan em 1931 nos E.U.A e por Bernhard Berghaus em 1932 na Suíça, mas somente por volta de 1960, o processo passou a ser efetivamente usado industrialmente em peças automotivas, em equipamentos têxteis, etc^[5, 6]. Em 1973 já existiam 65 unidades empregando o processo, sendo sua maioria concentrada na Europa (Alemanha Ocidental, Alemanha Oriental, Suíça, Polônia, Espanha, Romênia e França)^[10]. Com o progresso em tecnologia de vácuo e no controle do processo, este número saltou para aproximadamente 1500 unidades em 1992, das quais somente 100 unidades estavam nos Estados Unidos da América^[11]. A utilização deste processo por grandes companhias automotivas, como a Volkswagen, Peugeot, Citroën e Renault, através dos seus fornecedores de peças, indica que este poderá ser o principal processo de endurecimento superficial do futuro.

No Brasil, o processo não é muito utilizado no meio industrial, restringindo-se apenas às pesquisas desenvolvidas nas Universidades. As 3 principais Universidades pioneiras nesta área são UFRN, UFRGS e UFSC, que iniciaram suas pesquisas em 1985^[3]. Em 1991 foi construído na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) um sistema de nitretação por plasma pulsado,

com potência de 150kW, atualmente no Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos-USP. Com o objetivo de ampliar suas pesquisas, em 1996, o mesmo grupo construiu um equipamento de nitretação iônica com plasma contínuo e pulsado. O interesse das empresas nacionais vem crescendo e rapidamente esta técnica irá substituir os antigos processos de nitretação gasosa e por banho de sais.

A seguir, será apresentada uma descrição genérica do plasma e da descarga elétrica utilizados no processo de nitretação.

2.2 O PLASMA

O plasma é considerado como o quarto estado da matéria e é definido como um gás constituído de espécies eletricamente carregadas e neutras como elétrons, íons, átomos e moléculas^[9, 12]. Na média, um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desequilíbrio de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado disto, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos^[3]. Os plasmas diferem em muitos aspectos, de acordo com os quais são classificados e que incluem pressão, densidade de partículas carregadas e temperatura^[13]. Para se produzir qualquer tipo de plasma é importante que exista uma descarga ou fluxo de corrente elétrica, através de um meio gasoso. A nitretação iônica utiliza o plasma no seu processo de tratamento superficial e também pode se chamada de nitretação por plasma, como é mais conhecida.

A seguir será apresentada uma descrição genérica dos fundamentos da descarga elétrica, utilizada nos processo de nitretação por plasma, bem como as reações que ocorrem no interior da descarga.

2.2.1 Fundamentos da Descarga Elétrica

A descarga elétrica utilizada no tratamento de nitretação ocorre quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre dois eletrodos, no interior de um sistema fechado e na presença de um gás a uma pressão parcial suficientemente baixa. No sistema utilizado, um dos eletrodos (o cátodo) é a própria peça a ser tratada, enquanto que o outro é a própria parede do reator aterrada (o ânodo). A descarga luminescente ocorre quando as moléculas deste gás, que deve possuir boa condutividade elétrica, são ionizadas pelas colisões com os elétrons viajando do cátodo (a peça a ser tratada) até o ânodo (parede do reator). Os elétrons e os íons produzidos são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim, mais íons e elétrons na seguinte combinação^[3]:

onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^+ é o íon deste gás.

Devido a esta ionização do gás, nesta pressão parcial, uma corrente elétrica é gerada e sustentada, dependendo da variação da diferença de potencial entre os eletrodos.

A Figura 1 mostra uma caracterização de corrente versus voltagem, de diferentes tipos de descarga. Na região A-B (intervalo do tubo do contador *Geiger*), a corrente é extremamente baixa, porque poucas partículas são ionizadas e podem mover-se para os eletrodos. Nesta condição, o gás comporta-se como um mau condutor ôhmico. Com o aumento de voltagem, aumenta também a produção de íons e elétrons, que serão acelerados em direção aos eletrodos e neutralizados. Então a corrente começará a aumentar linearmente com a voltagem, até chegar a

uma condição limite na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos, gerando uma corrente de saturação (região B-C). Com o aumento da voltagem, os elétrons adquirem energia para ionizar outros átomos, produzindo mais elétrons aumentando assim a corrente. Este aumento é exponencial e esta região B-C é chamada de descarga de *Townsend*. Nesta condição, os íons positivos, fótons e partículas neutras começam a bombardear o catodo, liberando elétrons secundários, produzindo desta maneira uma cascata de elétrons, responsável pela descarga auto-sustentada.

Figura 1 - Curva característica da corrente versus voltagem de diferentes tipos de descarga em gases, aplicada entre dois eletrodos^[9].

Na região a partir do ponto C há uma queda de voltagem, mesmo com o aumento da corrente, conhecida como luminescência subnormal. Então os elétrons secundários serão acelerados pelo forte potencial positivo do catodo, contra os átomos ou moléculas do gás, produzindo pares íons-elétrons através da colisão inelástica. Desta forma, os íons são acelerados para o catodo produzindo mais elétrons secundários, até a descarga se auto-sustentar. Enquanto este

processo ocorre, o brilho na região do catodo se torna mais intenso. A região E-F é denominada de descarga normal, e é muito usada na indústria de lâmpadas luminosas, tubos fluorescentes, etc. Depois de formada a luminescência, um acréscimo na voltagem é acompanhado de um aumento da corrente, para uma pressão constante. Esta região é chamada de luminescência anômala e é usada na maioria dos processos termoquímicos, como deposição de filmes finos, modificação superficial por oxidação, carbonetação, nitretação, etc., por apresentar uma alta densidade de corrente, e por promover o recobrimento completo e uniforme da superfície tratada. A densidade de corrente na região da descarga anômala é geralmente entre 0,1 e 5,0mA/cm² para uma baixa voltagem entre 400 e 800V^[14].

Se a voltagem é aumentada na região da descarga luminescente anômala, a densidade de corrente é aumentada. Este aumento em ambas as densidades, voltagem e corrente, produz um aquecimento local na superfície do catodo, cujo resultado é o aumento na emissão de elétrons, permitindo um aumento adicional na densidade de corrente. A descarga luminescente se concentrará nesta área superaquecida, provocando o arco elétrico. Uma descrição genérica de cada uma destas regiões é apresentada na seção abaixo.

2.2.2 - Descrição Geral da Descarga Luminescente

Na descarga luminescente anômala, no intervalo de interesse, existe um número de áreas luminosas e escuras, nas quais vários processos são dominantes. São três as áreas luminescentes e duas as escuras, entre o catodo (à esquerda) e o anodo (à direita), como ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Aspecto visual das regiões escuras e luminosas durante a descarga luminescente anômala^[15].

Devido às características distintas, estas áreas foram por muito tempo determinadas pelos seus nomes característicos. As áreas escuras são usualmente conhecidas pelos nomes de seus descobridores. Na frente do catodo existe uma área escura muito fina conhecida como espaço escuro de *Aston*, onde os elétrons com energia da ordem de 1 eV, não são capazes de excitar as moléculas do gás, que ocorre na faixa de energia de 5 a 10 eV. Próxima a esta área existe uma luminosidade chamada de luminescência catódica, que é característica do material do catodo. Esta luminescência se forma devido à excitação dos átomos da superfície do catodo bombardeados pelas partículas do plasma. Adjacente a esta luminescência catódica existe um espaço escuro, conhecido como espaço escuro de *Crookes*, que é caracterizado por uma baixa concentração de elétrons devido ao grande campo elétrico. Devido à falta de carga, há pouca excitação das moléculas do gás, e por esta razão a região é aparentemente escura. Após esta área escura existe uma região muito luminosa e brilhante, chamada de região de luminescência negativa. É nesta região onde ocorrem a ionização e excitação do gás residual. O íon positivo, depois de atravessar a interface entre a luminescência negativa e o espaço escuro de *Crookes* é acelerado em direção à superfície do catodo, pela diferença de potencial. O bombardeamento dos íons não somente

inicia a reação química para o processo de tratamento por plasma, mas também causa a produção de elétrons secundários, que são essenciais para a manutenção da descarga luminosa anômala.

As regiões seguintes à luminescência negativa são o espaço escuro de *Faraday* e a *coluna positiva*. Como os elétrons perdem a maior parte de sua energia através das colisões ionizantes com outros elétrons na luminescência negativa, os elétrons ficam com pouca energia para excitar ou ionizar posteriormente o gás. Este é o início do espaço escuro de *Faraday*, aonde o campo elétrico vai aumentando gradualmente até um valor que caracteriza a coluna positiva.

2.2.3 - Aspectos Fundamentais da Química do Plasma

Como foi visto nas seções anteriores, o tratamento por plasma está associado a vários processos, onde íons e radicais ativos (N_2^+ , N, NH, CH, C) são produzidas na fase gasosa, através das colisões elétrons-moléculas, ou na superfície do catodo (peça de trabalho), através do bombardeamento dos íons, elétrons e fótons produzidos no plasma. Vários exemplos de processos elementares acontecem no plasma e na interface entre um plasma e a superfície do catodo e são descritas a seguir^[16, 17].

Ionização - Neste processo, os elétrons primários (mais energéticos), ao colidirem com as moléculas do gás, removem um elétron do átomo, produzindo um íon positivo e dois elétrons. Por exemplo, na nitretação, tem-se:

Os dois elétrons produzidos pela colisão ionizante podem então ser acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para provocar novas ionizações, e colaborando na manutenção da descarga luminescente. A energia mínima necessária para que ocorra o processo de ionização é igual à energia para remover um elétron fracamente ligado ao átomo e é conhecida como potencial de ionização. Para estas espécies, tem-se que o potencial de ionização é pouco superior a 10 eV.

Excitação - Quando a energia de colisão do elétron com o átomo ou molécula for menor do que aquela necessária para a ionização, um elétron do átomo é transferido para um nível de energia elevado, tornando-o excitado. Portanto se a energia de excitação for menor que o potencial de ionização, poderão ocorrer as seguintes reações:

Onde * representa os estados excitados.

Relaxação ou emissão - Como estes estados excitados destas espécies são instáveis, as moléculas tendem a retornar ao seu estado fundamental, através da transição dos elétrons para estados menos energéticos. Cada transição é

acompanhada pela emissão de fótons de energia específica, com a mesma diferença de energia entre os níveis, produzindo a luminescência característica. Através da análise espectroscópica desta luminescência é possível identificar e determinar a concentração de várias espécies no plasma. Por exemplo:

Recombinação - Da mesma maneira que a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso à ionização e ocorre quando as espécies ionizadas colidem com uma superfície, liberando elétrons e neutralizando as espécies de acordo com os seguintes processos de recombinação:

Dissociação - Neste processo, ocorre a ruptura de uma molécula, pela colisão com os elétrons no plasma. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas. Para o caso particular do nitrogênio, tem-se:

2.2.4 - Interações do Plasma com a Superfície

A região catódica é onde se desenvolve a maioria dos fenômenos que ocorre na superfície de um sólido. Com a queda de potencial na região catódica os íons são acelerados na direção do catodo, adquirindo energia suficiente para causar a modificação na sua superfície. Ao colidirem com o catodo, vários fenômenos acontecem, como se pode ver na Figura 3. Dentre eles, destacam-se os seguintes^[18]:

Figura 3 - Interações que ocorrem na superfície do sólido exposta a descarga luminosa. O lado direito da Figura indica os eventos gerais que acontecem, enquanto que o lado esquerdo indica o fenômeno encontrado na deposição^[18].

Difusão superficial - o momento transferido pelo bombardeamento de partículas na superfície do sólido pode resultar no aquecimento, na geração de defeitos e na interação de fônons na superfície e nas regiões próximas da superfície (poucas camadas acima do topo) de um sólido. Por estes modos de transferência de energia, a difusão superficial é melhorada, até mesmo a baixas energias de partícula ($< 10\text{eV}$). Outros fatores ligados à difusão superficial são as mudanças morfológicas induzidas pelo bombardeamento de partículas. Estas

alterações resultam na modificação na cristalinidade e na microestrutura e defeitos na estrutura dependendo da energia e da dose aplicada, afetando a cristalinidade da superfície. Para baixas energias ($\sim 10\text{eV}$), a incorporação e o aprisionamento predominam, enquanto que para altas energias ($\sim 100\text{eV}$), ocorre a aleatoriedade das orientações na superfície. Para energias próximas a 1keV , os materiais podem ser amorfizados.

Implantação - as partículas energéticas podem penetrar na superfície onde permanecem implantadas. Este fenômeno está relacionando com a criação de locais de adsorção e um aumento na probabilidade de incorporação é resultado da energia cinética associada com a reatividade química das espécies energéticas. Tal processo necessita de íons de média para baixa energia ($50\text{-}500\text{eV}$), e é utilizado extensivamente na dopagem de materiais na produção de circuitos integrados. Nos tratamentos termoquímicos, este processo é pouco usado devido à baixa energia dos íons.

Emissão de Elétrons secundários - a colisão de partículas energéticas sobre a superfície pode produzir a ejeção de elétrons, geralmente chamados de "secundários". Estes elétrons secundários são acelerados em direção ao plasma, devido ao campo na bainha catódica. A emissão de elétrons secundários é consequência do bombardeamento por elétrons, íons fótons e espécies neutras; cada um terá um coeficiente de elétron secundário diferente e uma dependência de energia diferente.

a) Bombardeamento por elétrons - os elétrons primários que atingem a superfície do sólido são muitas vezes elástica ou inelasticamente espalhados^[15]. Alguns penetram no sólido liberando elétrons secundários, desde que a energia do elétron primário seja maior que a função trabalho do sólido.

b) Bombardeamento por íons - para que haja emissão de elétrons secundários da superfície pelo bombardeamento iônico, a energia cinética deve ser duas vezes maior do que a função trabalho do metal. O coeficiente de emissão de elétrons secundários para o bombardeamento iônico é dado pelo símbolo γ_i , é e muito dependente das condições da superfície do material (grau de contaminação)^[15].

c) Bombardeamento por espécies neutras - quando íons energéticos colidem com partículas neutras, elasticamente ou com troca de carga, há um aumento na energia destas partículas, suficiente para causar a emissão de elétrons secundários durante o bombardeamento da superfície.

d) Bombardeamento por fótons - a ejeção de elétrons devido ao bombardeamento por fótons é conhecida como fotoemissão. Para metais puros, a taxa de emissão depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal. As taxas fotoelétricas para muitos metais puros são da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} elétrons por fóton próximos da frequência do visível até o ultravioleta.

A somatória dos diferentes processos de bombardeamento descritos acima dá o coeficiente total de emissão de elétrons secundários.

Sputtering - é um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido (de mesmo ou de diferente material), devido à transferência de momento e das colisões em cascata associadas com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas^[7]. Para haver sputtering na superfície de um material, é necessário que a partícula incidente tenha a mesma ou maior energia do que a energia de ligação do átomo na superfície.

De um modo geral, o “sputtering” da superfície de um sólido depende das massas relativas das partículas incidentes e as do alvo (catodo), da energia da partícula e do seu ângulo de incidência, da estrutura cristalográfica do material do alvo, da morfologia da superfície e da pressão do gás^[3, 15].

Dissipação de Calor - durante o bombardeamento da superfície por íons ou por partículas neutras, uma grande porcentagem da energia dessas partículas é transferida para o catodo na forma de calor, não sendo necessário o aquecimento externo. Esta energia é usada em parte para aquecer e manter a temperatura de tratamento enquanto que a outra parte é dissipada por condução, convecção e principalmente por radiação para as paredes da câmara^[19]. O calor total liberado, Q_t , é dado por^[20]:

$$Q_t = mc \frac{\Delta T}{\Delta t} + Q_c + Q_{cv} + Q_r \quad (17)$$

onde m e c são a massa e o calor específico do material, e $\Delta T/\Delta t$ é a taxa de aumento de temperatura. Os demais parâmetros Q_c , Q_{cv} e Q_r são a quantidade de calor perdida para as paredes da câmara por condução, convecção e radiação, respectivamente. Quando a temperatura de tratamento é atingida, $\Delta T = 0$, a energia térmica Q_t é dissipada para as paredes da câmara. A eficiência da energia de aquecimento pelo processo por plasma é dada por^[21]:

$$\eta = \frac{Q}{W} \quad (18)$$

onde Q é a quantidade de calor perdida para o aquecimento do catodo e W é a potência fornecida pela descarga, dada pelo produto da voltagem entre os eletrodos e a corrente que passa entre eles.

Estes tipos de interações do plasma com a superfície permitem a formação de uma camada superficial totalmente diferente do substrato, que no caso da nitretação e carbonitretação dos aços consiste de nitretos e carbonitretos, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N e ϵ -Fe₂₋₃(N, C), que são componentes decisivos na determinação das propriedades mecânicas e tribológicas. Portanto, torna-se conveniente uma revisão dos sistemas de equilíbrio Fe-N, Fe-C e Fe-N-C, o que será feito oportunamente.

2.3 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

As modernas unidades de nitretação iônica consistem de vários componentes, como mostra a Figura 4. O equipamento é normalmente constituído de um sistema de vácuo com bombeamento eficiente, uma unidade de distribuição de gás, uma fonte de alimentação (fonte de potência) e outros dispositivos de controle do processo.

Figura 4 - Equipamento industrial automatizado para nitretação iônica^[22, 23].

A **câmara do forno** usado neste processo, geralmente tem a forma cilíndrica, é construída em aço inoxidável, com saídas para medida da pressão, temperaturas e outros parâmetros de controle do processo. Devem existir também entradas para a mistura de gás nitretante. As paredes da câmara podem ser duplas, isoladas ou refrigeradas a água.

O **sistema de vácuo** deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} mbar de pressão e possuir válvulas para controle da vazão e da mistura dos gases introduzidos no tratamento.

Para ocorrer à descarga luminosa, a pressão parcial é um fator importante e afeta diretamente a probabilidade das moléculas da mistura de gás serem ionizadas. A distância que um elétron viaja depois de colidir com a molécula do gás é chamada de livre caminho médio. Este livre caminho médio é proporcional à temperatura e inversamente proporcional à pressão do gás. A Figura 5 mostra como a pressão influencia a probabilidade de ionização. Para uma pressão da ordem de 10^{-2} mbar o livre caminho médio será grande, com poucas moléculas no caminho do elétron entre os eletrodos. Portanto, a probabilidade de colisões entre os elétrons e as moléculas será pequena, para sustentar a corrente elétrica. Se a pressão parcial do gás é aumentada entre 0,01 e 10 mbar, o livre caminho médio decresce, e existirá um número suficiente de moléculas de gás para assegurar a ionização, e por consequência, sustentar a descarga luminosa. Se a pressão é aumentada ainda mais, haverá moléculas de gás mais que suficiente para assegurar colisões com elétrons. Embora os elétrons tenham um livre caminho médio menor entre as colisões, eles provavelmente não adquirem energia suficiente para causar ionização de qualquer molécula^[23].

Figura 5 - Número de moléculas gasosas versus possibilidade de ionização^[24].

A fonte de potência possui um sistema de alimentação em corrente direta (DC) e corrente alternada (AC), com uma voltagem máxima de 1000 V e uma corrente capaz de fornecer energia à câmara para aquecer a peça a uma temperatura entre 375 e 650°C^[25]. Nos equipamentos de nitretação com fonte de potência DC uma voltagem contínua é aplicada ao sistema e, portanto, a densidade de corrente do plasma também é contínua^[3].

Este sistema de nitretação, com densidade de corrente do plasma contínuo tem algumas desvantagens, devido aos problemas com abertura de arco, relacionadas com as impurezas retidas na superfície das peças e com sua geometria complexa das peças. Para resolver esse problema, várias soluções foram propostas e uma delas baseia-se na detecção e controle da variação da corrente com o tempo. Quando há variação da corrente com o tempo, isto significa a presença de arco e conseqüentemente interrupção de corrente, evitando a sua continuidade. Uma outra solução utilizada foi uma fonte de tensão retificada, com frequência de 120Hz, que tinha como objetivo evitar o arco, ao em vez de desligá-lo^[3]. A solução final foi a utilização de um sistema de interrupção transistorizado com frequência variando de 1 a 10kHz^[26]. Os pulsos produzidos pela fonte de

potência geram um alto nível de energia do plasma, com alta voltagem e corrente baixa. Com estas características da fonte de potência, o arco praticamente não pode se formar, se o pulso apresentar certas características^[27], como:

- ♦ A forma do pulso deve ser quadrada, possibilitando um salto na voltagem de zero para o valor da descarga anômala.
- ♦ A largura do pulso deve ser menor que o tempo de desenvolvimento do arco ($<100\mu s$), evitando assim a concentração de carga na região de plasma.
- ♦ O intervalo entre os pulsos deve ser pequeno o suficiente para permitir uma fácil ignição da descarga para o próximo pulso.
- ♦ A razão entre a largura e a interrupção do pulso deve ser variável, de forma a controlar a quantidade de energia consumida pelo plasma e assim controlar a temperatura da peça. Quanto maior o intervalo entre os pulsos, menor a energia do plasma e conseqüentemente menor a temperatura.

Os novos sistemas de nitretação já possuem fontes de tensão pulsada para geração de potência, diminuindo significativamente a presença de arco e o superaquecimento das peças. Segundo Dressler^[28], o efeito de aquecimento do plasma pode ser controlado por um sistema que permite ajustar o tempo de plasma ligado e o tempo de plasma desligado, permitindo a escolha de outra variável, chamada de ciclo de trabalho, definida como:

$$POTÊNCIA - CICLO DE TRABALHO = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (19)$$

onde t_{on} é o tempo de plasma ligado, e t_{off} é tempo de plasma desligado.

Com esta fonte de tensão pulsada, a voltagem do plasma pode ser aplicada continuamente para um ciclo de trabalho de 100% ou com tempos iguais de pulso ligado e desligado, para um ciclo de trabalho de 50%. A Figura 6(a) mostra a

relação de voltagem e corrente com o tempo, para uma frequência de 10kHz, produzindo uma potência de ciclo de trabalho de 50%. Este ciclo de trabalho pode ser reduzido para 5% aumentando o intervalo de tempo desligado, sem efeitos indesejáveis na densidade dos íons N^+ na superfície da peça, Figura 6(b). Portanto, a energia do plasma transferida para peça será pequena, não a aquecendo significativamente. Neste caso, aquecedores resistivos auxiliares são usados para produzir a temperatura necessária para o tratamento superficial. A densidade de corrente pode permanecer independente do ciclo de trabalho, contanto que a energia do plasma não aqueça o gás e que a peça permaneça completamente recoberta pela descarga luminosa^[28].

A Figura 7 apresenta uma pequena variação da voltagem e da densidade de corrente em relação à potência, para variações entre 5% e 50% do ciclo de trabalho, em uma descarga luminosa anormal.

Figura 6 - Voltagem e corrente em função do tempo, com uma frequência de pulso de 10kHz produzindo um: (a) ciclo de trabalho de 50%; (b) um ciclo de trabalho de 5%^[28].

Figura 7 - Densidade de corrente em função da tensão do plasma e do ciclo de trabalho, para uma pressão de gás, temperatura da superfície e composição do gás fixa^[28].

2.3.1 Método de Aquecimento

A nitretação por plasma inicia-se quando a câmara está submetida a um vácuo de aproximadamente 4×10^{-2} mbar, para então se introduzir o gás usado na nitretação (geralmente uma mistura de $N_2 + H_2$), até que este gás alcance a pressão de 0,2 mbar. Em seguida, aplica-se uma diferença de potencial de aproximadamente 350V entre os eletrodos, para iniciar um período de limpeza pelo bombardeamento iônico^[29]. Nesta etapa surgem faíscas em alguns pontos da superfície contaminada do catodo, que são limpas por "sputtering". Em seguida, introduz-se mais gás nitretante no interior da câmara até atingir a pressão de trabalho, entre 1 a 10 mbar.

Para pressões abaixo desta faixa, a descarga luminescente possui uma cor rosada de pouca intensidade, característica do material do catodo e do gás. Quando se aumenta a pressão, esta luminescência fica mais intensa e localizada em torno do catodo. Nestas condições, o plasma reveste completamente

o catodo e a peça a ser nitretada e os íons carregados positivamente e de alta energia cinética (resultados da colisão com as moléculas do gás) são acelerados para a superfície da peça^[9] e sua energia cinética é convertida em forma de calor, para o aquecimento da superfície da peça (catodo), até se atingir uma condição de descarga adequada à nitretação.

Segundo Wolfgang^[23], além deste tipo de aquecimento produzido pelo plasma, existem outros dois tipos de aquecimentos:

- Por **convecção**, onde o aquecimento é produzido em um forno a vácuo em pressão relativamente baixa, em uma atmosfera de nitrogênio. O gás é aquecido por elementos resistivos e circula por meio de um ventilador através do forno. O importante na transferência de calor dos elementos de aquecimento para a peça é o *coeficiente de transferência de calor* do gás, a *capacidade calorífica* do gás e a *velocidade das moléculas* ao longo do aquecedor e a superfície da peça. Para prevenir o aquecimento das paredes, a câmara é completamente isolada. Caso contrário, o gás transfere mais calor para as paredes da câmara, não aquecendo suficientemente a peça.

- Por **radiação**, em que o aquecimento também é produzido em um forno a vácuo com uma pressão menor que 133mbar, onde o aquecimento por convecção não é significativo. A peça a ser aquecida é cercada pelos elementos resistivos. Estes elementos são aquecidos eletricamente ou podem possuir uma blindagem interna (aquecedor catódico), que é aquecido pela descarga luminosa do plasma. Existem três fatores importantes na transferência de calor dos elementos aquecedores para a peça. São eles: a diferença de temperatura entre a peça e os aquecedores, a razão entre área superficial da peça e do aquecedor e seus coeficientes de emissão.

2.3.2 Vantagens da Nitretação Iônica

A nitretação iônica, quando comparada com os processos convencionais de nitretação (gás e banho de sal), oferece tanto um controle mais preciso do fornecimento de nitrogênio à superfície da peça, como a habilidade para selecionar uma camada monofásica ϵ ou γ' , que são escolhidas, dependendo da aplicação ou para prevenir a formação por completo da camada formada pela mistura de fases, denominada camada branca^[30].

Outras vantagens da nitretação iônica são:

- **Tempo de tratamento** menor quando comparado com os processos convencionais. Para uma nitretação gasosa de 40 a 60h, a nitretação iônica obtém a mesma espessura de camada num tempo aproximado de 20h, utilizando a mesma temperatura de tratamento.
- **Reprodutibilidade** segura do tratamento devido à flexibilidade no controle de seus parâmetros.
- **Baixa temperatura de tratamento** (menores que 375°C), na qual é possível se realizar a nitretação, evitando assim distorções nas dimensões da peça, que ocorrem normalmente nos tratamentos de maior temperatura^[23].
- **Uniformidade na espessura da camada** nitretada, devido ao tratamento homogêneo em toda área superficial, até em pequenos furos e fendas evitando o superaquecimento.
- **Economia** de energia e do gás utilizado em relação aos outros processos convencionais. Na nitretação iônica trabalha-se com uma baixa pressão (1 a 10mbar) e um fluxo relativamente baixo, economizando o consumo de gás. Há redução do consumo de energia, devido ao aquecimento apenas da peça e não necessitando aquecer todo o forno, como ocorre nos fornos resistivos.

- **Facilidade na nitretação de partes da peça**, utilizando uma proteção de cobre ou estanho sobre a região onde não se deseja realizar o tratamento.

- **Facilidade de automação** dos equipamentos de nitretação em assegurar um melhor controle dos parâmetros do processo, resultando numa maior confiabilidade e reprodutibilidade^[26, 31].

A maioria das desvantagens que existe no processo já possui soluções. E algumas limitações passam a ser vantagens, sob alguns aspectos. Por exemplo, quando se nitreta peças com pequenos furos, existe um limite de diâmetro abaixo do qual o plasma não penetra. Este limite é de aproximadamente duas vezes o tamanho da bainha catódica^[15]. Neste caso, a parte interna do furo não será nitretada. Portanto, esta limitação pode se transformar numa vantagem, caso, não se pretenda nitretar o furo^[3].

2.4 MODELOS DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Como foi mencionado anteriormente, somente na década de 60 a técnica de nitretação por plasma despertou o interesse, com novas pesquisas e com vistas à compreensão dos mecanismos da técnica. Antes de descrever os dados e estudos referentes à estrutura do Fe puro e propriedades dos sistemas Fe-N e Fe-N-C, será feito um breve relato dos principais modelos no processo de interações plasma/superfície, transferência de massa e descargas elétricas, com o objetivo de fornecer uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na formação da camada de compostos. Uns dos modelos mais aceitos pela maioria dos pesquisadores da área foi o proposto por Kölbel^[9, 32], que é um mecanismo baseado no bombardeamento dos átomos de Fe do cátodo (peça) por íons de

nitrogênio e partículas neutras altamente energéticas, possibilitando a ocorrência de importantes reações, sem apontar o efeito dominante. A Figura 8 mostra os mecanismos de formação da camada pelo modelo de Kölbelt para a nitretação por plasma. Os íons acelerados em direção a superfície da peça, além de aquecer a superfície, arrancam átomos de Fe ("sputtering"). Estes átomos arrancados reagem com as espécies reativas do plasma próximo à superfície da peça, formando compostos instáveis (FeN), que ao serem adsorvidos na superfície das peças decompõem-se em nitretos mais estáveis com teores mais baixos de nitrogênio (ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N, γ '-Fe₄N), liberando átomos de nitrogênio, que por sua vez, pelo processo de difusão a partir da superfície penetram no interior da peça.

No modelo descrito por Jones^[33] o mecanismo de nitretação predominante foi atribuído a transferência de massa dos íons NH⁺ e NH₂⁺. Neste experimento, ele demonstrou que a adsorção de moléculas de nitrogênio não é responsável pela nitretação. Em outro experimento em atmosfera de N₂ e Ar, os íons de N⁺, N₂⁺ e Ar⁺ são espécies dominantes. O argônio tem uma taxa de "sputtering" maior do que a produzida pelo H₂ e N₂ juntos. Nestas condições, o "sputtering" do ferro deve ser grande e os nitretos de ferro devem ser formados, o que não ocorre. Independente desta informação, estudos demonstraram que a mistura gasosa de N₂ e Ar produzem camadas com menores durezas e profundidades. Quando o H₂ é adicionado à mistura, a concentração dos íons de nitrogênio e argônio diminui consideravelmente, enquanto que as de H⁺ e NH_x⁺ tornam-se predominantes. Nestas condições, a taxa de "sputtering" deve diminuir e a probabilidade de formação de nitretos deve ser menor devido à pequena concentração de nitrogênio.

Figura 8 - Representação esquemática do modelo de Kölbel^[9, 32].

Mas o que se observou foi um aumento na dureza da camada nitretada. Quando o Ar é completamente substituída pelo H_2 , a camada cresce mais ainda. Destas observações, Jones concluiu que o processo deve ser controlado pelos radicais NH_x^2 .

Posteriormente, Tibbetts^[8] contrariou completamente o modelo acima, afirmando que os átomos neutros é que são responsáveis pela nitretação. Tibbetts nitretou amostras de aço e ferro envolvidas em uma grade de repulsão de íons positivos, presa no porta-amostra. Ele observou que a dissociação do

nitrogênio na amostra foi a mesma com ou sem grade. Com estes resultados, concluiu que as espécies ionizadas na descarga luminescente não são importantes para a nitretação iônica. Outro arranjo experimental utilizando um tubo de aço colocado perpendicularmente próximo à uma grade catódica, proposto por Tibbetts para identificar quais as espécies responsáveis pela nitretação, demonstrou que as espécies ativas na nitretação são as espécies atômicas neutras. Portanto, a contribuição das espécies do tipo NH_x para a nitretação proposto por Hudis é claramente de natureza secundária. A melhora na nitretação obtida por ele é devido ao efeito da redução dos óxidos da superfície pela mistura do H_2 .

Recentemente, Ricard^[34, 35] e outros nitretaram amostras de aço em pós-descarga. Os resultados obtidos são comparáveis aos da descarga luminescente. Eles demonstraram que as espécies ativas com tempo de vida longo são as responsáveis pela nitretação na pós-descarga. A partir destes resultados, foi concluído que a pulverização não é o principal pré-requisito para a nitretação por plasma.

Como se pode observar, esta técnica de nitretação trás muita controvérsia sobre os mecanismos de formação dos nitretos. Desta forma, não é possível utilizar um único modelo para descrever os principais mecanismos de transferência de massa envolvidos na nitretação por plasma. É possível que todos os mecanismos estejam presentes no processo, mas, de acordo com diagnósticos de plasmas mais recentes, o mecanismo mais importante parece ser o da interação de átomos formados pelo plasma diretamente com a superfície da peça e sua subsequente difusão dentro da mesma.

3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

3.1 INTRODUÇÃO

Um processo de absorção atômica é dito ressonante quando um fóton de energia $E = h\nu$, emitido por um átomo excitado é absorvido por um átomo idêntico, o qual se encontra no estado fundamental. Este fenômeno foi demonstrado por Wood^[36], utilizando um feixe de luz amarela proveniente de uma lâmpada de sódio, que ao passar por uma ampola de vapor do mesmo elemento, emitia luz amarela em todas as direções, em consequência do decaimento dos átomos que haviam absorvido radiação da fonte de luz.

Este processo, esquematizado na Figura 9, é chamado absorção ressonante de radiação eletromagnética.

Figura 9 - Esquema de níveis das transições eletrônicas no processo de absorção ressonante^[37].

A descrição completa do fenômeno envolve a conservação da energia, e a conservação de momento. De acordo com as leis de conservação, a

emissão de um fóton por um átomo deverá recuar este átomo com um momento p , portanto com uma perda de energia de recuo:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (20)$$

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (21)$$

onde E_γ é a energia do fóton emitido, M é a massa do átomo, c é velocidade da luz, e E_0 a energia de transição.

O átomo absorvedor, por outro lado, também recua ao adquirir a energia E_R quando absorve o fóton. Portanto, o átomo absorvedor só será excitado, se o fóton tiver uma energia $E_0 + E_R$. Teoricamente, o processo de absorção ressonante, que parecia trivial, tornou-se naturalmente impossível, a não ser que exista uma compensação da energia de recuo.

O que garante a existência da absorção ressonante é a incerteza na energia de transição, dada pelo Princípio de Incerteza de Heisenberg. O Princípio de Incerteza estabelece que não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado. A incerteza em energia, caracterizada pela largura de linha Γ , e a incerteza em tempo, caracterizada pela vida média τ do nível, estão relacionadas, através do princípio de incerteza, por:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (22)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π .

Ou seja, numa amostra macroscópica de átomos excitados a um mesmo nível, as energias desses átomos não são todas idênticas a E_0 , mas estão

distribuídas em torno desse valor. Tem-se, na realidade, uma distribuição Lorentziana (Figura 10a) em torno de E_0 , descrita pela função:

$$p(E) = \frac{2}{\Gamma\pi} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2} \quad (23)$$

onde Γ é a largura de linha a meia altura.

Portanto, a absorção ressonante ocorrerá, desde que alguns fótons tenham energia suficiente para suprir a excitação e o recuo do absorvedor, isto é, desde que haja alguma superposição das distribuições de energia dos fótons emitidos (Figura 10b) e do estado excitado do absorvedor (Figura 10c), mostrada na Figura 10(d). A superposição das duas curvas ocorrerá, desde que seja satisfeita a condição:

$$2E_R \leq \Gamma \quad (24)$$

onde Γ é a largura natural do estado excitado.

O processo de absorção ressonante de fótons, em princípio, ocorre também com núcleos, pois as condições essenciais (existência de níveis de energia quantizados) são comuns aos dois sistemas. Apesar da semelhança existem alguns fatores que não influenciam muito no caso atômico, tais como a largura de linha a meia altura Γ e a energia de recuo E_R do átomo.

Figura 10 – Distribuição de energia do processo ressonante. (a) distribuição de energia do estado excitado; (b) distribuição de energia dos fótons emitidos na transição para estado fundamental; (c) distribuição de energia necessária para excitar o absorvedor; (d) superposição de (b) e (c)^[6].

As energias de recuo e larguras das linhas nos casos atômico e nuclear podem ser comparadas, analisando-se os dados da Tabela I para a transição da linha amarela do Sódio (caso atômico) e para a transição de 23,8KeV do Estanho 119 (caso nuclear)^[37].

Tabela I - Comparação entre a energia de recuo (E_R) e a energia de transição (E_0)^[37].

Energia (eV)	Caso atômico (Na)	Caso nuclear (^{119}Sn)
Γ	$4,4 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$
E_0	2,1	$2,38 \times 10^4$
E_R	10^{-10}	$2,5 \times 10^{-3}$

No caso atômico, a largura de linha Γ é da mesma ordem de grandeza do caso nuclear, enquanto a energia de recuo E_R é muito menor. Por isto, a condição de ressonância atômica é facilmente satisfeita. Para o caso nuclear, a ressonância só poderá ocorrer se houver uma compensação da energia de recuo.

Entre os vários métodos utilizados para compensar a energia de recuo, dois são particularmente relacionados com o efeito Mössbauer. O primeiro método consiste em movimentar o núcleo excitado (ou absorvedor) em direção ao absorvedor (ou núcleo excitado), compensando a energia de recuo via efeito Doppler, proposto por Moon^[38] em 1950. O segundo método, proposto em 1952 por Malmfors² apud Santos (1984), era baseado no alargamento Doppler devido à agitação térmica dos núcleos excitados. Este alargamento aumenta a área de superposição das curvas de emissão e absorção, Figura 10.

Em 1957, o doutorando Rudolf L. Mössbauer, utilizando o método proposto por Malmfors ao medir a vida média do estado 5/2 (129keV) do ¹⁹¹Ir, tentou verificar o efeito da temperatura na absorção ressonante, submetendo a fonte e o absorvedor a baixas temperaturas^[5]. Para esta transição à temperatura ambiente, $E_R = 0,05\text{eV}$, e o alargamento Doppler $E_D = 0,1\text{eV}$. Portanto, a absorção ressonante deveria ocorrer à temperatura ambiente e aumentar com o aumento da temperatura. Contrariando todas as expectativas, o que se observou foi que a baixas temperaturas a absorção cresceu significativamente. Este resultado inesperado foi corretamente interpretado por ele e ficou conhecido como “absorção ressonante nuclear sem recuo” ou “efeito Mössbauer”, e valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1961.

² MALMFORS, K. G. (1978). *Apha, - Beta - and Gamma - ray spectroscopy*. Amsterdam North-Holland, 1978. Tese. apud SANTOS, A. C. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio. Porto Alegre, 1984. 60p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Logo após sua descoberta, o efeito Mössbauer, transformou-se numa poderosíssima técnica de análise, com um grande campo de aplicação, possibilitando o estudo de interações hiperfinas em elementos tais como Fe, Sn, Ir entre outros. A espectroscopia Mössbauer pode também ser usada com sucesso para análise de superfícies^[38, 39].

Nas próximas secções serão discutidos os fundamentos das técnicas de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), e da espectroscopia Mössbauer de raios X de conversão, sem entrar em maiores detalhes sobre a física e a matemática envolvidas, pois este assunto é amplamente discutido em vários livros textos^[36, 37, 40, 43].

3.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS E DE RAIOS X DE CONVERSÃO

Os raios γ são fótons provenientes de transições nucleares, assim como os raios X são produzidos nas transições atômicas. Os fótons podem interagir com a matéria através de vários processos. São eles: espalhamento elástico, efeito fotoelétrico, efeito Compton e absorção ressonante. Do ponto de vista do efeito Mössbauer, o processo mais importante é o da absorção ressonante. Ao absorver um raio gama, o núcleo absorvente vai para um estado excitado. Sua subsequente desexcitação para o estado fundamental pode ocorrer de duas maneiras competitivas: reemissão de um raio gama ou por um processo denominado conversão interna. No primeiro, o núcleo excitado emite um raio gama idêntico ao absorvido. No outro processo, devido à proximidade dos elétrons ou a penetração de alguns deles (elétrons s) no interior do núcleo, existe a probabilidade de que a energia de excitação do núcleo seja removida pela emissão desse elétron. Diz-se que o núcleo decai por conversão interna.

O processo de conversão interna na camada K (emissão de elétron K) é acompanhado pela ocupação do buraco pelo elétron da camada L, havendo a emissão de raios X característica da transição L→K ou, alternativamente a ejeção de elétrons pelo efeito Auger de elétrons da camada M, como mostra a Figura 11. Estes elétrons são denominados elétrons KLM. Portanto, como consequência da desexcitação de um núcleo, tem-se a emissão de raios gama, elétrons de conversão (K,L e M), raios X e elétrons Auger. Na Tabela II são apresentados os eventos com maior probabilidade de ocorrência durante o decaimento do estado de spin $I = 3/2$ para o estado fundamental ($I = 1/2$) do ^{57}Fe . Lembrar que a soma da proporção relativa dos elétrons das camadas K, L e M, e dos raios gama deve ser 100. Portanto, a soma dos raios X com os elétrons Auger deve ser igual à dos elétrons de conversão. Assim, de cada 100 núcleos excitados ($I = 3/2$), aproximadamente 9 decaem por reemissão de raios gama e 91 por conversão interna, dos quais 70% são seguidos por elétrons Auger, isto é, o preenchimento da camada K resulta na emissão dos raios X na proporção relativa de 27,3% (6,3keV) e 63,7% para os elétrons Auger (5,4keV).

Figura 11– Diagrama esquemático da desexcitação do átomo de ^{57}Fe envolvido no Efeito Mössbauer, com a probabilidade de cada evento^[41].

Em decorrência destes fenômenos, os espectros Mössbauer podem ser obtidos através da geometria de retroespalhamento, onde podemos detectar fótons ou elétrons retroespalhados, conforme mostra a Figura 12. Como os elétrons de conversão se atenuam rapidamente na matéria, somente aqueles elétrons produzidos nas regiões próximas da superfície do sólido conseguem escapar. Portanto esta é uma excelente técnica a ser utilizada em amostras espessas, onde se deseja analisar uma camada fina da superfície.

Figura 12 - Geometria para o Efeito Mössbauer de retroespalhamento ^[42].

Tabela II – Resumo da maioria dos eventos durante o decaimento do estado excitado de spin 3/2 do ⁵⁷Fe^[5, 43].

Radiação	Energia (keV)	Proporção Relativa (%)	Intervalo Máximo de Profundidade em Sólidos Típicos
Raios γ	14,4	9	-
Raios X	6,3	27,3	15x10 ³ nm
Elétrons de conversão K	7,3	81	250 nm
Elétrons de conversão L	13,6	9	900 nm
Elétrons de conversão M	14,3	1	-
Elétrons Auger KLL	5,4	63,7	-
Elétrons Auger KMM	0,53	-	-

Interações Hiperfina

Chamam-se Interações Hiperfinas as interações entre o núcleo com os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor, resultando no que se denomina interação hiperfina elétrica e magnética. Existem 2 tipos de interações hiperfinas elétricas (interações de monopolo e de quadrupolo elétrico) e um de interação hiperfina magnética (interação de dipolo magnético), cujas noções serão apresentadas a seguir^[5, 37, 41].

Deslocamento Isomérico (δ)

A interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo, que resulta no deslocamento dos níveis de energia do núcleo. Este deslocamento depende do estado de energia em que o núcleo se encontra e é causado, principalmente, pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons s . A figura 13(b) mostra a influência da interação hiperfina referente ao deslocamento isomérico.

Desdobramento Quadrupolar

No deslocamento isomérico, assume-se a existência de esfericidade na distribuição da carga nuclear. Entretanto, isto nem sempre ocorre. A distribuição de carga para núcleos em certos estados nucleares não é esférica. Este fato é caracterizado por uma quantidade Q , denominada de momento de quadrupolo nuclear, que é uma medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear. Quando um átomo no sólido se encontra cercado por vizinhos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de carga eletrônica deste átomo é esférica e a interação do momento de quadrupolo nuclear com os elétrons que rodeiam o núcleo deste átomo será nula. Entretanto, se a simetria dos vizinhos difere da cúbica, existirá um gradiente de campo elétrico agindo no sítio atômico no qual o átomo em análise se encontra. Pela ação do gradiente de campo elétrico, a distribuição de carga

eletrônica não será esférica. Esta distribuição não esférica de carga eletrônica interage com o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao desdobramento quadrupolar simbolizado, na espectroscopia Mössbauer, por ΔE_Q . A figura 13(c) sintetiza o efeito do acoplamento quadrupolar nuclear.

Interação Hiperfina Magnética

A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético das cargas externas ao núcleo levanta completamente a degenerescência dos estados nucleares. Isto é, cada estado com Spin I será desdobrado em $2I + 1$ subníveis correspondentes às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético. Na figura 13(d) está esquematizado o efeito da interação hiperfina magnética.

Figura 13 – Efeito das Interações Hiperfinas nos níveis de energia do ^{57}Fe . (a) sem interação, (b) deslocamento isomérico, (c) desdobramento quadrupolar, (d) interação hiperfina magnética^[5, 37, 41].

3.2.1 Espectrômetro Mössbauer

A Figura 14 apresenta o diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer.

Figura 14 - Diagrama de blocos para espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios X de conversão (CXMS)^[5].

Os detectores proporcionais, freqüentemente utilizados em espectroscopia Mössbauer, fornecem pulsos proporcionais à energia dissipada em seu interior. Para evitar radiações indesejáveis e o ruído de fundo, deve-se selecionar o pulso antes da aquisição do espectro. Essa discriminação dos pulsos pode ser realizada com auxílio de um analisador monocanal, descrito na seção 3.2.4.

Como foi dito anteriormente, a absorção ressonante é obtida quando a fonte ou a amostra encontram-se em movimento relativo. As diferenças de energia do núcleo fonte e da amostra, devido às interações hiperfinas, são compensadas pelo efeito Doppler. Para tanto, um gerador de funções alimenta o

transdutor (onda triangular ou senoidal), ao mesmo instante em que sincroniza o movimento da fonte (ou da amostra) com a varredura do multicanal. Desta forma acumula-se o número de pulsos em função da velocidade da fonte.

3.2.2 A fonte Mössbauer

A fonte do experimento Mössbauer é usualmente um isótopo radioativo com meia vida longa. No caso do ^{57}Fe , o isótopo radioativo é o ^{57}Co , cujo esquema de decaimento é apresentado na figura 15. O nuclídeo deve ser incorporado a uma matriz cúbica, não magnética, de modo que a inexistência de interações quadrupolares e magnéticas implica numa linha de emissão única. As matrizes mais usadas para o ^{57}Co são: Rh, Pd, Pt, Cu e aço inoxidável^[5].

Além destes aspectos, os núcleos ressonantes devem satisfazer alguns requisitos importantes, tais como^[5]:

- A energia do raio γ deve estar preferencialmente entre 10 e 100keV. Abaixo de 10keV eles são absorvidos pela matéria, e acima de 100keV a fração sem recuo, f , é muito pequena.
- O tempo de vida, $t_{1/2}$, do estado excitado deve estar entre 1 e 100ns. Se o tempo de vida $t_{1/2}$ for muito pequeno, a largura, Γ , será tão grande que poderá mascarar qualquer efeito da estrutura hiperfina. Para $t_{1/2}$ maiores, Γ , é tão estreita que qualquer ruído pode destruir as condições de ressonância.
- A energia de recuo deve ser pequena ($\sim 10^{-2}\text{eV}$).

A seguir são apresentadas algumas propriedades do ^{57}Fe na Tabela III, que reúnem as condições mais favoráveis para a utilização da espectroscopia Mössbauer.

Tabela III - Propriedades do nuclídeo Mössbauer de ^{57}Fe ^[44].

^{57}Fe
$E_\gamma = 14,4 \text{ keV}$
$E_R = 0,002 \text{ eV}$ ($\Theta_D = 400\text{K}$; $f(0\text{K}) = 0,92$; $f(300\text{K}) = 0,71$)
$\sigma_0 = 2,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
$2\Gamma = 0,19 \text{ mm/s}$
Pai radioativo: ^{57}Co (captura eletrônica, $t_{1/2} = 270 \text{ dias}$)

A Figura 15 mostra o esquema de decaimento do ^{57}Co . Por captura de elétrons, obtém-se o ^{57}Fe no estado excitado com $I = 5/2$, que decai para o estado $3/2$, ou diretamente para o estado fundamental $I = 1/2$.

Figura 15 - Esquema de decaimento do ^{57}Co ^[5, 45]

3.2.3 Detectores de fluxo de gás

O detector usado no espectrômetro CEMS é bastante simples. A Figura 16 mostra o esquema de uma câmara proporcional^[5, 38], usada neste trabalho como detector. Este detector permite tanto a detecção (integral) de todos os elétrons de conversão interna e Auger, quanto os raios X gerados no processo de conversão interna, possibilitando a análise de camadas mais profundas^[46] (ver

Tabela II). Tanto na detecção dos elétrons de conversão e Auger, quanto na dos raios X, pode-se usar o mesmo detector, bastando apenas escolher o gás adequado, isto é, He-5%CH₄, para elétrons e Ar-5%CH₄ para raios X^[5, 38].

Figura 16 - Corte transversal do detector proporcional de fluxo de gás. (1) corpo de alumínio; (2) janela de mylar; (3) amostra; (4) entrada e saída de gás; (5) anodo de W com 50 μ m de diâmetro; (6) alta tensão de aproximadamente 1300V para elétrons e 1800V para os raios X^[5, 38].

Os elétrons liberados na superfície da amostra são acelerados na direção do anodo de tungstênio. Quando atingem a região de alto campo, nas proximidades do fio (aproximadamente 4 vezes o diâmetro do fio), ganham energia suficiente para ionizar os átomos de He por colisão, iniciando assim uma cascata de ionizações^[47]. Outro processo que ocorre é a excitação eletrônica dos átomos de He (para o primeiro estado excitado 20,6eV), que decaem emitindo fótons. Os fótons emitidos produzirão outros elétrons, via efeito fotoelétrico, contribuindo para o ruído de fundo. Outro fenômeno que ocorre frequentemente é o da emissão secundária. Um íon, ao ser neutralizado, pode permanecer num estado excitado até ceder sua energia de excitação para um elétron da parede do detector ou da própria amostra, elevando o ruído de fundo. Tanto o efeito fotoelétrico quanto a

emissão de elétrons secundários, pode ser sensivelmente reduzidos pela ação de gases poliatômicos, como por exemplo, CH_4 ^[47, 48], que têm a função de absorver os fótons emitidos pelo He, evitando assim a liberação de elétrons da parede do detector.

3.2.4 Calibração do Espectrômetro

Antes de qualquer medida deve-se determinar o intervalo de velocidade a ser aplicado. Para isto utiliza-se uma amostra padrão com os parâmetros hiperfinos bem conhecidos. Geralmente utiliza-se o ferro com pureza de 99,99%, dependendo do método a ser utilizado. Para CEMS ou CXMS, a calibração muda. No caso de CXMS, inicialmente deve-se selecionar o intervalo de energia de interesse através do analisador de altura de pulso (PHA), sem amostra, Figura 17(a). O que se vê são dois picos, um correspondendo aos raios X (6,3keV) e o outro aos raios γ (14,4keV). Adicionando-se um anteparo de mylar em frente ao detector, o pico dos raios X desaparece, Figura 17(b). Colocando-se a amostra, tem-se o aspecto típico apresentado pela Figura 17(c). Uma janela de energia feita pelo analisador monocanal limita o espectro à faixa de interesse, de acordo com a Figura 17(d), onde a região de interesse está indicada.

Feita a seleção de energia, segue-se à escolha da velocidade da fonte. Para espectros de materiais nitretados, com campos magnéticos da ordem de 400kOe, a velocidade varia de - 7,5 a +7,5mm/s. Como os parâmetros hiperfinos do Fe metálico são bem conhecidos ($H = 330\text{kOe}$, $\Delta Q = 0$, $\delta = 0$, em relação ao Rh), o modo que o ajuste de seu espectro permite determinar o fator de calibração.

Figura 17 - Espectros de energia (PHA). (a) espectro da fonte; (b) eliminação dos raios X da fonte com anteparo de mylar; (c) PHA com amostra; (d) seleção da região de interesse^[6].

No caso do CEMS, o procedimento é o mesmo usado nas medidas de CXMS. A Figura 18 apresenta espectros PHA com amostra “a” e sem amostra “b”. A região de interesse está limitada pelas setas. A seleção é feita comparando-se os dois espectros presentes na Figura 18(a) e 18(b).

Figura 18 - Espectro PHA de elétrons, com amostra (a), sem amostra (b)^[45].

4 COMPOSIÇÃO E EVOLUÇÃO TÉRMICA DOS AÇOS NITRETADOS

4.1 - INTRODUÇÃO

O conhecimento das composições superficiais dos aços nitretados é uma das primeiras etapas na direção do entendimento dos mecanismos responsáveis pela melhora das propriedades mecânicas e tribológicas.

Portanto, devido à importância destes compostos na superfície do material ferroso, torna-se necessário uma revisão dos sistemas de equilíbrio Fe-C, Fe-N e Fe-N-C obtidos da literatura, para análise dos resultados experimentais. O que se segue abaixo é uma revisão destes sistemas, já extensivamente estudados.

4.2 - SISTEMA Fe-C

O ferro é um elemento alotrópico que, dependendo da temperatura, pode existir em mais de uma estrutura cristalográfica. Para temperaturas até 912°C o ferro possui estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) denominada de fase α (ferrita), quando então se transforma numa estrutura cúbica de face centrada (cfc), denominada de fase γ (austenita), permanecendo até a temperatura de 1394°C e a partir daí transforma-se novamente em uma estrutura cúbica de corpo centrado, denominada de fase δ (ferrita δ).

A diferença entre as estruturas da ferrita e da austenita no aço, com as fases correspondentes no ferro puro é capacidade de acomodação dos átomos de carbono. As Figuras 19 e 20 mostram dois tipos de sítios intersticiais, octaédricos e tetraédricos, que podem se tornar posições dos átomos de carbono nas estruturas ccc e cfc. É interessante lembrar que a estrutura cfc (austenita) possui sítios octaédricos maiores que os da estrutura ccc (ferrita).

Na austenita, assumindo os átomos de ferro como esferas em contato, um interstício octaédrico pode acomodar um átomo de raio da ordem de $0,52\text{\AA}$, enquanto um interstício tetraédrico acomoda um átomo de raio da ordem de $0,28\text{\AA}$. Portanto, os átomos de carbono, com raio atômico da ordem de $0,7\text{\AA}$, são mais facilmente acomodados nos interstícios octaédricos.

Figura 19 – Sítios intersticiais da ferrita. (a) Interstícios octaédricos e (b) Interstício tetraédricos^[49].

Na ferrita (ccc), um sítio tetragonal pode acomodar um átomo intersticial de raio $0,35\text{\AA}$ e um sítio octaédrico, um átomo de raio $0,19\text{\AA}$. Embora o interstício tetraédrico, na estrutura ccc da ferrita, permita a acomodação de átomos com raios maiores, os interstícios octaédricos são energeticamente mais favoráveis,

devido ao deslocamento de apenas dois átomos vizinhos de ferro para a introdução de um átomo de carbono, enquanto nos interstícios tetraédricos é necessário deslocar quatro átomos de ferro.

A austenita (cfc), embora mais compacta que a estrutura da ferrita, possui interstícios octaédricos maiores. Estes interstícios estão no centro do cubo e no centro das arestas, para a estrutura cfc, enquanto para a estrutura ccc estão no centro das faces das arestas e no centro das arestas. A Figura 20 mostra os sítios octaédricos e tetraédricos para a estrutura cfc.

Figura 20 - Sítios intersticiais da austenita. (a) Interstícios octaédricos e (b) Interstícios tetraédricos ^[49].

A solubilidade máxima de C na fase γ é de 2% em peso. O resfriamento lento transforma a austenita em ferro α com precipitados de cementita (Fe_3C). Esta decomposição será inibida se o resfriamento for suficientemente rápido. Neste caso, parte da austenita transforma-se em martensita, e parte é retida. A martensita, ou fase α' , é uma solução sólida de C (ou N) em ferro α (ccc), que se transforma numa estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc).

4.3 - SISTEMA Fe-N

Este sistema Fe-N é muito semelhante ao do Fe-C, como mostra a Figura 21. Todas as fases existentes nos dois sistemas são isomorfas, com pequenas diferenças em suas propriedades.

Figura 21 - Diagrama de fase do sistema Fe-N^[50].

Com relação à austenita e à martensita, a semelhança é ainda maior, sendo que a variação dos parâmetros de rede com concentração, tanto de C como de N, é a mesma. Portanto, a solubilidade máxima do nitrogênio na austenita-γ é de 2,8%

em massa, relativa à fase γ' a $T = 650^\circ\text{C}$ e como se pode ver na Figura 21, é maior que a do carbono. Este resultado é devido à diferença do raio atômico do nitrogênio em relação ao carbono, $r_N = 0,72\text{\AA}$ e do $r_C = 0,77\text{\AA}$.

As soluções sólidas de N, assim como as de C, no ferro, são austenita- γ (cfc), ferrita- α (ccc) e a fase ϵ . Nesta fase ϵ , os átomos de Fe formam uma estrutura hexagonal compacta (hcp), com os átomos de nitrogênio ocupando os sítios octaédricos^[51]. Em todos o nitretos de ferro, os átomos de ferro rearranjam-se de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos, com quatro ou seis átomos de Fe ao seu redor, respectivamente, como mostra a Figura 22, onde os átomos de nitrogênio sempre ocupam os interstícios octaédricos em todas as estruturas metálicas dos nitretos e nunca os interstícios tetraédricos. As estruturas cfc e hcp apresentam octaedros regulares, enquanto que na estrutura ccc os octaedros são distorcidos^[49]. A inserção de um átomo de nitrogênio intersticial recupera a regularidade do ambiente do átomo metálico, mas produz uma grande tensão anisotrópica nas vizinhanças da matriz. Conseqüentemente, a solubilidade dos átomos intersticiais no α -Fe é muito pequena.

Figura 22 - Sítios intersticiais da fase ϵ . (a) Interstícios octaédricos e (b) Interstícios tetraédricos^[52].

O espectro de Mössbauer da austenita contendo tanto N como C (Figura 23), segundo DeCristofaro^[53], apresenta algumas diferenças:

- i) A perturbação da camada eletrônica de um átomo de Fe, pela presença de um ocupante no interstício, é maior no caso do átomo de C do que no caso do N.
- ii) Átomos de ferro que são vizinhos dos átomos de nitrogênio têm um deslocamento isomérico (δ) maior na austenita do que átomos de ferro vizinhos ao de carbono. Isto provavelmente é devido às diferenças na interação de Fe-C e Fe-N, pois enquanto os átomos de C contribuem com elétrons para a banda 4s do Fe, os de N contribuem para a banda 3d. O efeito do acréscimo na banda 4s seria menor do que o efeito de blindagem da banda 3d.

A austenita contendo N transforma-se na martensita através do mesmo mecanismo descrito para o caso do C, e a solubilidade máxima do N na martensita é 0,1% a 590°C.

Figura 23 - Espectro Mössbauer da austenita Fe-1,86%C^[53].

4.3.1 – As Estruturas dos Nitretos de Ferro

O revenido da martensita Fe-N, a 120°C resulta na precipitação do nitreto α'' -Fe₁₆N₂. A estrutura α'' é essencialmente martensita contendo nitrogênio, na qual os átomos de nitrogênio são completamente ordenados. Análises de difração de raios X feitos por Jack^[54], mostraram que sua célula unitária é constituída de oito células da fase tcc, Figura 24(a). Esta estrutura também apresenta uma estrutura cfc distorcida, conforme a Figura 24(b).

Como o arranjo dos átomos de Fe do nitreto γ' -Fe₄N é cfc, com um átomo de nitrogênio no centro, Figura 26 a estrutura α'' pode ser considerada como uma estrutura Fe₄N, na qual a remoção alternada dos átomos de nitrogênio causa consideráveis distorções. Por esta razão, α'' pode ser considerada como uma transição entre a estrutura martensítica (α') e γ' -Fe₄N.

Figura 24 - (a) Estrutura cristalina do nitreto α'' -Fe₁₆N₂; (b) estrutura do α'' considerado como uma distorção na rede cfc^[51, 54].

O primeiro estágio desta transição consiste no ordenamento dos átomos intersticiais, de forma que os átomos de ferro octaédricos sejam distribuídos regularmente ao longo da rede. Em seguida, por difusão, os átomos de N passam a ocupar os sítios vazios nas células cfc, formando o nitreto Fe₄N.

Portanto, a decomposição da martensita, tanto no caso Fe-N como no Fe-C, são inteiramente análogas. Ambas contém fases de transição (α'' e ε , respectivamente), com estruturas intermediárias entre as fases iniciais (α') e finais (γ' e θ , respectivamente). Uma relação com a maioria dos nitretos do sistema Fe-N é apresentada na Tabela IV.

Tabela IV – Nitretos formados no sistema Fe-N^[49].

Fase	Composição	% em massa de N	% atômica de N	Sistema Cristalino
Ferrita (α)	Fe	0,1	0,4	ccc
Austenita (γ)	Fe	2,8	11	cfc
Martensita (α')	Fe	2,6	10	tcc
α''	Fe_{16}N_2	3,0	11,1	tcc
γ'	Fe_4N	5,9	20	cúbica
ε	$\text{Fe}_{2+x}\text{N}_{1-x}$	4,5 - 11,0	18 - 32	hexagonal
ζ	Fe_2N	11,14	33,3	ortorrômbica

A Figura 25 mostra o espectro Mössbauer da martensita Fe-2,83%N (% em massa), recozida por 24h a 100°C, onde se destaca a componente do nitreto α'' . Os parâmetros Mössbauer obtido estão tabulados na Tabela V.

Figura 25 - Espectro Mössbauer da martensita Fe-2,83%N (em massa) recozida por 24h a 100°C, com as componentes atribuídas ao nitreto α'' - Fe_{16}N_2 ^[53].

Tabela V - Parâmetros hiperfinos da austenita (γ) e da martensita (α'); o campo hiperfino H (kOe), deslocamento isomérico, δ , em relação ao Fe- α e acoplamento quadrupolar E_Q (mm/s). O T(K) é a temperatura da medida.

Fase	Sítios	T (K)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	% dos sítios	Referências
γ -Fe _{2,34} N	Fe ₀	300	-	-	-0,16	55	DeCristofaro ^[53]
	Fe _I		-	0,29	0,05	45	
γ -Fe _{2,75} N	Fe ₀	300	-	-	-0,10	42	Foct ^[55]
	Fe _I		-	0,25	0,15	58	
α' -Fe _{2,50} N		77	343	0,02	0,04	35	
			369	0,05	0,19	17	
			335	0,09	0,39	29	
			296	0,03	0,15	19	
α' -Fe _{2,83} N	Fe _I	77	316	-0,32	0,12	22	DeCristofaro ^[53]
	Fe _{II}		346	0,12	0,11	31	
	Fe _{III}		370	-	0,17	30	
			340	-	-	17	
α' -Fe _{1,05} N	Fe ₀	78	314	-0,12	-0,01	-	Moriya ^[56]
	Fe _I		356	0,01	0,01		
	Fe _{II}		348	0,02	0,08		

- Fase γ' -Fe₄N

O nitreto γ' -Fe₄N possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1% em peso de N (19,52 a 20,63 em % atômica de N), sendo a fase mais estável do diagrama Fe-N, com boa estabilidade abaixo de 680°C, Figura 20, com $T_C=495\pm5^\circ\text{C}$. Como já mencionado, o arranjo estrutural do nitreto é cfc, semelhante à austenita com nitrogênio, com parâmetros de rede a variando entre 3,787 e 3,803Å. Os átomos de nitrogênio ocupam um quarto do número de sítios octaédricos de uma maneira completamente ordenada, de modo a minimizar as tensões e a repulsão mútua entre os átomos de nitrogênio, como mostrado na Figura 26. Estudos por difração de raios X, de nêutrons, elétrons, medidas magnéticas e espectroscopia Mössbauer, determinaram a existência de dois sítios para o Fe. Em um deles o Fe(I) situa-se nos cantos do cubo, enquanto no outro, o Fe(II) localiza-se nas faces

do cubo. A razão entre os sítios é $\text{Fe(I)}:\text{Fe(II)} = 1:3$. O espectro Mössbauer desta fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ apresenta três subespectros ferromagnéticos correspondentes aos sítios do ferro, identificados como Fe(I) , Fe(II)_A e Fe(II)_B , como ilustra a Figura 27. O que distingue os dois sítios Fe(II) são as interações quadrupolares diferentes^[57]. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer para a fase γ' são mostrados na Tabela VI.

Figura 26 - Arranjo estrutural da fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ^[57].

Figura 27 - Espectro Mössbauer do nitreto $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. As linhas sólidas representam o ajuste e as posições das linhas dos três sítios do Fe são mostradas no topo da Figura^[57].

Tabela VI - Parâmetros hiperfinos de alguns nitretos e carbonitretos de ferro: o campo hiperfino H (kOe), deslocamento isomérico, δ , em relação ao Fe- α e acoplamento quadrupolar E_Q (mm/s). O T(K) é a temperatura da medida.

Fase	Sítios	T (K)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	% dos sítios	Referências
α'' -Fe ₁₆ N	Fe _I	300	288	-0,17	0,08	25	Moriya ^[56]
	Fe _{II}		314	0,09	0,17	50	
	Fe _{III}		399	-0,09	0,14	25	
γ' -Fe ₄ N	Fe(I)	300	340	-	0,24	25	Nozik ^[58]
	Fe(II) _A		215	0,22	0,30	50	
	Fe(II) _B		219	-0,43	0,32	25	
ϵ -Fe _{3,2} N	Fe _I	295	298	-	0,24	12	Eickel ^[59]
	Fe _{II}		238	-	0,33	88	
ϵ -Fe ₂ N		300	-	0,26	0,40	-	Bainbridge ^[60]
ζ -Fe ₂ N		300	-	0,27	0,42	-	
α' -(Fe-N-C)			-	0,32	0,05	-	Simon ^[61] DosSantos ^[62] DosSantos ^[63]
ϵ -Fe _{3,2} (C, N)		300	-	-	-0,12	-	
			290 243	0,02 0,29	0,29 0,21	- -	
ϵ -Fe _{2+x} (C, N) x<1,2		300	285	0,21	0,02		
			220	0,21	0,12		
			90	0,41	0,11		

- Fase ϵ -Fe_xN

O arranjo dos átomos metálicos na célula unitária do nitreto de ferro ϵ é hexagonal, e os interstícios octaédricos desta estrutura são distribuídos em camadas perpendiculares ao eixo c, com espaçamento de c/2, Figura 28. Os interstícios de uma camada estão diretamente acima dos interstícios da camada de baixo, e juntos, eles podem ser imaginados como ocupando pontos de uma rede hexagonal simples de dimensões $a'=a$ e $c'=c$, onde a e c são os parâmetros da rede hexagonal compacta, formada pelos átomos de ferro. Para a composição Fe₃N, 1/3 dos interstícios em cada camada são ocupados, de maneira que cada átomo de nitrogênio é cercado por seis interstícios vizinhos, no mesmo plano e nos

planos diretamente acima e abaixo^[49]. Estes planos permanecem desocupados, dando uma seqüência ABAB para os planos formados pelos átomos de nitrogênio, Figura 28(a).

Figura 28 - Arranjo estrutural da fase ϵ -Fe₃N (a) e da fase ζ (b)^[49].

Para concentrações maiores de nitrogênio, são formados outros arranjos ordenados, como a fase ϵ -Fe₂N, formada pela adição de um átomo de nitrogênio na fase ϵ -Fe₃N, ocupando somente os planos alternados, formando uma seqüência AB'AB' para os planos intersticiais, conforme a Figura 29. Nesta seqüência de planos de átomos de nitrogênio, os planos A são idênticos aos planos (A) da fase ϵ -Fe₃N, e os planos ímpares B são 2/3 preenchidos. Os interstícios que são preenchidos com átomos de nitrogênio nos planos ímpares são vazios nos planos pares e vice - versa, de modo que cada átomo de nitrogênio ainda possui um interstício desocupado nos planos adjacentes acima e abaixo dele.

Figura 29 – Camada de planos de interstícios octaédricos para os nitretos $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ^[49].

Os parâmetros de rede a e c variam com a concentração de N, de acordo com a curva dada pela Figura 30.

Figura 30 - Variações das dimensões das fases ϵ e ζ , em função da concentração de nitrogênio^[49].

Trabalhos realizados com espectroscopia Mössbauer permitiram evidenciar os vários ambientes intersticiais dos átomos de ferro, especialmente na fase, ϵ -Fe_xN. Nesta fase ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3.2$), encontram-se sítios de ferro com 1, 2 ou 3 primeiros vizinhos de nitrogênio. O campo hiperfino é inversamente proporcional ao número de primeiros vizinhos de nitrogênio e diretamente proporcional ao aumento do parâmetro de rede (a razão c/a varia de 1,60 a 1,65) Ron³ apud Figueiredo (1991). Por exemplo, ao adicionar uma pequena quantidade de nitrogênio a um sistema Fe-N, o parâmetro de rede aumenta, e conseqüentemente o campo hiperfino. Porém, para uma quantidade maior de nitrogênio, o sítio de ferro terá um número de primeiros vizinhos de nitrogênio aumentado, diminuindo o campo hiperfino^[64].

A Figura 31(a) e (b) apresentam curvas da variação do campo hiperfino e da temperatura de Curie em função da concentração de nitrogênio^[53].

Figura 31 - (a) Campos hiperfinos magnéticos do Fe_{II}, como uma função da concentração de nitrogênio; (b) Temperatura de Curie do nitreto ϵ , como uma função da concentração de nitrogênio^[53].

³ RON, M. (1976). *Iron-carbon and iron-nitrogen systems in applications of Mössbauer spectroscopy*. New York, Academic Press, 1976. v.2, Cap.7. apud FIGUEIREDO, R. S. Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia Mössbauer. Florianópolis, 1991. 54p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

A Figura 32 apresenta um espectro Mössbauer do nitreto ε -Fe_{3,2}N, que foi ajustado com duas componentes, atribuídas aos átomos Fe(I) e Fe(II), com 1 e 2 átomos de N como primeiros vizinhos (Tabela VI).

Figura 32 - Espectro Mössbauer do nitreto ε -Fe_{3,2}N a 295K^[53].

- Fase ζ -Fe₂N

Para concentrações de nitrogênio entre 11,1 e 11,3% em massa ocorre uma transição da fase de ε para ζ . Segundo Jack^[56] a fase ε não contém o nitreto Fe₂N, e a transição ocorre no momento em que a estequiometria vai ser atingida. Estruturalmente, esses nitretos são semelhantes, embora a fase ζ seja ortorrômbica ($a = 2,758\text{\AA}$, $b = 4,818\text{\AA}$ e $c = 4,416\text{\AA}$), Figura 27(b). Na fase ε , os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal maneira que os planos sucessivos 1/3 e 2/3 dos sítios estão ocupados, conforme Figura 28. Na fase ζ , metade dos interstícios em cada um dos planos estão ocupados, de modo tal que os sítios acima e abaixo permaneçam vazios. A transição é do tipo ordem - desordem, e ocorre pelo movimento dos átomos de N para os sítios vazios acima

ou abaixo de sua localização. Através de estudos Mössbauer, Bainbridge^[60] demonstrou experimentalmente que a fase ζ -Fe₂N é paramagnética a 4,2 K.

Nesta fase, todos os sítios de ferro têm como primeiros vizinhos três átomos de nitrogênio e portanto, o espectro Mössbauer apresenta um único dubleto que caracteriza a fase, semelhante à fase ε , conforme as Figuras 33(a) e (b). O espectro Mössbauer de ζ apresenta o maior deslocamento Isomérico (δ) de todas as fases de nitretos de ferro, 0,445mm/s (com referência ao α -Fe). Isto indica uma maior troca de carga entre o ferro e o nitrogênio. Ela também apresenta o maior desdobramento quadrupolar (ΔQ_E) dos nitretos do diagrama de fase da Figura 27, (0,29mm/s), o que reflete a menor simetria do átomo de ferro nesta fase. A fase ζ é indesejável em aplicações mecânicas, devido à sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato^[32, 65]. Como esta fase ζ não é muito estável, em temperaturas da ordem de 447°C, à pressão de 1atm, já se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para ε -Fe_{2+x}N^[65].

Figura 33- Espectro Mössbauer dos nitretos ε e ζ -Fe₂N (a e b, respectivamente)^[5, 53, 60].

- Outras Fases

O sistema Fe-N apresenta outras fases metaestáveis citadas na literatura, que possuem características importantes do ponto de vista científico e tecnológico^[66]. Uma fase muito estudada é a α'' -Fe₁₆N₂, devido às suas interessantes propriedades magnéticas com grande valor de campo hiperfino $\approx 400\text{KOe}$. Como mencionado, este nitreto precipita na matriz ferrítica na forma de pequenas plaquetas^[35, 66] durante o resfriamento lento (com temperatura de formação situada abaixo de 250°C). Contudo, esta fase é metaestável e precipita em γ' -Fe₄N, motivo pelo qual o interesse por ela tenha diminuído.

Nitretos de ferro ricos em nitrogênio (Fe_xN onde $x < 2$) ocorrem em diversos processos de nitretação, mas geralmente como precursores da formação superficial de camadas nitretadas. Fases como FeN e Fe₃N₂ são pouco estudadas e normalmente obtidas através de reações no estado sólido.

4.4 – CARBONITRETOS DE FERRO

O sistema Fe-C-N é de grande interesse no entendimento e controle dos processos de cementação e carbonitretação. Carbonitretação é o nome mais comum para vários métodos comerciais de tratamentos térmicos. Todos estes processos produzem camadas compostas na superfície de um aço e abaixo dela, uma camada de difusão. Nos últimos anos, inúmeros trabalhos têm sido publicados na caracterização de aços submetidos a vários processos de carbonitretação. Apesar disto, ainda não se dispõe de um conhecimento aprofundado da termodinâmica e da cinética de formação das várias fases formadas na camada de compostos e na de difusão^[3, 5, 67]. A maior parte das análises relacionadas ao

desenvolvimento microestrutural no processo de carbonitretação são baseados no diagrama de fases Fe-N-C^[68].

A seguir será apresentado um resumo das propriedades do sistema Fe-C-N baseado no trabalho de Jack^[68], que explorou dois métodos de obtenção de carbonitreto: cementação de nitretos e nitretação de carbeto. No primeiro método, foi observada a reação do CO com nitretos ϵ , contendo 31 a 33% atômica de Nitrogênio, a 450°C, variando o tempo de 35 minutos à 47 horas.

Aumentando a concentração de carbono e diminuindo a concentração de nitrogênio, na mesma taxa, durante um tempo de aproximadamente 9h, o produto da reação é o carbonitreto ζ com aproximadamente 35% em átomos (C+N), com os mesmos parâmetros de rede do nitreto ζ . Entre 25 e 40h de cementação, as fases formadas são o carbonitreto ζ e o carbeto χ (30,4 - 32,3% atômica de C), com quantias decrescentes da fase ζ e quantias crescentes da segunda fase χ , com a concentração de nitrogênio próxima a zero. A partir deste momento, o carbonitreto desaparece. Para temperaturas acima de 450°C, não são observados carbonitreto no produto final.

No segundo método, estudou-se a nitretação de uma mistura de carbeto χ e cementita, pela ação da NH_3 durante 10h, a 450°C, provocando a substituição do C pelo N. Os produtos são carbonitreto ϵ com uma concentração de aproximadamente 33% atômica de C e N, com os mesmos parâmetros de rede dos nitretos ϵ .

O recozimento em temperaturas da ordem de 350°C elimina o nitrogênio, transformando o carbonitreto ζ em ϵ . Estes carbonitreto são instáveis a 450°C, transformando-se em nitretos γ' , ϵ e carbonetos θ e χ , dependendo das concentrações de C e N.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INTRODUÇÃO

Esta seção está dividida em duas partes. A primeira descreve o equipamento de nitretação iônica e o procedimento experimental, relacionados com as amostras de ferro e aço AISI H12. A segunda é uma breve exposição sobre as técnicas de análises utilizadas, como: espectroscopia Mössbauer, difratometria de raios X (DRX e GAXD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica, além das técnicas tradicionais de caracterização metalográfica, de microdureza e desgaste. As amostras de ferro foram estudadas de forma sistemática, pelo desgaste sucessivo da camada nitretada, seguida de medidas de Espectroscopia Mössbauer. Já as amostras do aço ferramenta AISI H12 além de serem estudas por espectroscopia Mössbauer, foram também caracterizadas por microanálises por sonda de elétrons.

5.2 EQUIPAMENTO PARA NITRETAÇÃO IÔNICA

O equipamento utilizado neste estudo foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos. Em linhas gerais, consiste basicamente de uma câmara, uma fonte elétrica

de alimentação, um sistema de vácuo e um sistema de aquisição de dados. A Figura 34 mostra o esquema do equipamento de nitretação por plasma.

Figura 34- Esquema do equipamento de nitretação por plasma utilizado nos experimentos^[69].

A câmara é constituída de um tubo de aço inoxidável, com altura de 30cm e diâmetro de 30cm, resultando num volume de $0.021m^3$, com duas flanges em aço inoxidável, utilizadas para fechar a câmara. A flange superior, que é móvel, está ligada a um terminal positivo da fonte de potência, juntamente com a parede da câmara, constituindo o anodo. A flange inferior possui 7 orifícios, sendo que no centro passa o termopar de cromel-alumel, eletricamente isolado. Os orifícios restantes são ocupados por conexões da instrumentação de leitura e de controle, como: sensores de pressão, válvulas de vácuo da câmara, entrada de gases, etc. O porta - amostra (catodo) consta de um disco de 9,0cm de diâmetro e 0,4cm de espessura, apoiado sobre blindagem elétrica permitindo uma maior eficiência no tratamento de nitretação. Os íons positivos do plasma são direcionados para a

superfície da amostra, em contato elétrico com o anodo. A vedação das partes superior e inferior é feita com perfil “L” de viton. Através de uma janela posicionada na parte dianteira da parede da câmara pode ser visualizada a nitretação.

A fonte de potência consiste de um sistema de retificação que recebe tensão da rede (220V/60Hz). Possui uma tensão máxima de saída de 800V, em corrente direta (DC), ajustável continuamente, com uma potência máxima de 2KVA. Além da tensão contínua, uma tensão pulsada quadrada, também pode ser obtida, com frequência (f) variável de 1 a 10kHz, e ciclo de trabalho ($\mathcal{W}$) de 30 a 90%, como descrito na seção 2.3.

A câmara é evacuada por um sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica rotativa, modelo E2M8 da Edwards, seguida por uma válvula de isolamento tipo solenóide (PV25EK-Edwards), montada na linha de entrada. A válvula de isolamento é eletricamente ligada em paralelo com o motor. Uma válvula diafragma está situada na entrada da câmara. Em todas as interligações bomba/câmara e válvulas foram usadas mangueiras de borracha adequadas para sistemas de vácuo.

O sistema de aquisição de dados deste conjunto é composto de uma placa conversora com 8 canais A/D e 2 canais D/A, com interface com um microcomputador. O software utilizado na aquisição de dados foi desenvolvido pela Indústria de Aparelhos Médicos - Científicos Fac. Ltda., utilizando a linguagem LabView e uma placa A/D da National Instruments. Este programa faz a leitura da tensão da fonte, tensão entre os eletrodos, corrente, pressão e temperatura. Nesse programa, é possível efetuar a leitura dos dados em intervalos de tempo pré-estabelecidos.

No painel do equipamento de nitretação por plasma situam-se os mostradores de pressão (2), temperatura (1), frequência (1), ciclo de trabalho (1), tensão (1) e corrente (1), juntamente com potenciômetro de ajustes grosso e fino de

corrente e tensão, ajuste de frequência e ciclo de trabalho, o que permite o monitoramento de todas as variáveis necessárias para o processo de nitretação. A Figura 35 apresenta a foto do equipamento de nitretação usado.

Figura 35 - Foto do equipamento de nitretação por plasma^[69].

5.2.1 - Operação do equipamento

O tratamento de nitretação por plasma inicia-se com a produção de vácuo na câmara, com a amostra previamente limpa, até à pressão de aproximadamente 4×10^{-2} mbar^[69]. Este vácuo é quebrado com a introdução do gás de trabalho (20%N₂ - 80%H₂), para limpeza da câmara. Em seguida, produz-se novamente o vácuo. Esta operação é repetida duas a três vezes, dependendo do grau de contaminação na amostra. Quando a pressão na câmara atingir 0,1mbar, a fonte de tensão é ligada. A voltagem é lentamente aumentada até o início da luminescência característica. Uma vez estabelecida a luminescência, libera-se lentamente a entrada de gás na câmara, aumentando-se gradativamente a corrente e voltagem. Inicia-se assim o bombardeamento iônico, provocando-se o

aquecimento e a pulverização das impurezas aderidas parcialmente na superfície da amostra pelas reações químicas do hidrogênio no plasma, que tem o poder de reduzir óxidos da superfície, aquecendo o conjunto amostra e catodo. Se durante o decorrer do aquecimento e da limpeza surgirem faíscas na superfície da peça, é um sinal de que ainda existem algumas impurezas na superfície e que estão sendo removidas. Depois de limpas, o aquecimento da amostra é retomado, até atingir o valor desejado. Nesta fase, a pressão e corrente são ajustadas para a condição de trabalho. Com as condições de tratamento estabelecidas, inicia-se a contagem do tempo de nitretação. Depois que o tratamento é completado, desliga-se o equipamento e a amostra é resfriada dentro da câmara. Quando a temperatura da amostra atingir um valor próximo ao da temperatura ambiente, a pressão da câmara é aumentada por admissão de ar. Em seguida, a câmara é aberta e a amostra é retirada.

5.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO

O material utilizado para o estudo dos nitretos de ferro formados durante a nitretação por plasma foi o ferro com uma pureza de 99,83%, fornecido pelo IPT-SP (Instituto de Pesquisas Tecnológicas). A análise química do ferro é mostrada na Tabela VII.

Tabela VII – Composição (% em massa) dos elementos presentes no Fe.

C	Si	Mn	P	S
0,02	0,03	0,01	0,1	0,013

O ferro não necessita de tratamento térmico prévio. As amostras foram usinadas no formato de pastilhas, cujas dimensões são mostradas na Figura 36.

Figura 36 - Dimensões da amostra em forma de pastilha.

Após a usinagem, preparou-se a superfície a ser nitretada de todas as amostras. Inicialmente, cada amostra foi embutida em resina, tendo ao seu redor anéis de aço, para evitar o arredondamento da superfície durante o lixamento e o polimento. A resina endurece em aproximadamente 40 minutos, facilitando o manuseio e a sustentação das amostras na fase de lixamento. Nesta etapa, adotou-se uma sequência de lixas com granulações progressivas até o número 600, conferindo-se microscopicamente para obtenção de um bom acabamento, para em seguida realizar o polimento em óxido de cromo de $10\mu\text{m}$ e posteriormente em alumina de 3,0 e $0,05\mu\text{m}$.

Com as amostras polidas, removeu-se o embutimento. Neste estágio, as amostras geralmente estão impregnadas com resíduos devido ao processo de embutimento, lixamento e polimento. Uma limpeza por ultra-som utilizando acetona foi feita com o objetivo de se manter as superfícies polidas adequadas para a nitretação por plasma.

Finalmente as amostras foram nitretadas seguindo três sistemáticas básicas para o estudo da modificação da camada nitretada, em relação aos seguintes parâmetros: tempo de tratamento, temperatura e frequência do plasma (f). Para todos os experimentos usou-se uma mistura gasosa de 20%N₂ - 80%H₂.

Na primeira sistemática, foram utilizados tempos de tratamento: 1,0h às 6h, com variação de 1h, na temperatura de 500°C, em corrente direta (DC). Na segunda, foram utilizadas as temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C, também em corrente direta, com tempo de tratamento de 3h. Na última sistemática, utilizou-se a frequência de plasma de 2, 4, 6, 8 e 10kHz em temperatura de 500°C durante 3h. Para facilitar a compreensão do trabalho, a Figura 37 mostra um fluxograma do procedimento experimental.

Figura 37 - Procedimento experimental para nitretação do Fe.

As Tabelas VIII e IX apresentam as condições de tratamento para corrente direta e corrente alternada respectivamente.

Tabela VIII - Condições de tratamento da nitretação por plasma em corrente direta (DC).

NITRETAÇÃO EM CORRENTE DIRETA (DC)				
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)
400 (± 5)	6	3	456	332 (± 5)
450 (± 5)	6	3	468	358 (± 5)
500 (± 5)	6	3	512	460 (± 5)
550 (± 5)	6	3	528	563 (± 5)
600 (± 5)	6	3	545	605 (± 5)
500 (± 5)	6	1, 2, 3, 4, 5 e 6	512	460 (± 5)

Tabela IX - Condições de tratamento da nitretação por plasma em corrente alternada (AC).

NITRETAÇÃO EM CORRENTE ALTERNADA (AC)						
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência (kHz)
500 (± 5)	6	3	517	440 (± 5)	75	1,9
500 (± 5)	6	3	512	443 (± 5)	75	4,1
500 (± 5)	6	3	517	445 (± 5)	75	6,2
500 (± 5)	6	3	523	439 (± 5)	75,1	8,1
500 (± 5)	6	3	524	447 (± 5)	75	9,89

Após a nitretação, as amostras foram analisadas por espectroscopia Mössbauer (CEMS) e difração de raios X (GAXD) e depois, desgastadas e novamente medidas por CEMS, enquanto outro conjunto de amostras eram cortadas transversalmente para medidas de microdureza e análises metalográficas, utilizando-se as técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.3.1 - Caracterização Metalográfica

A preparação metalográfica é uma técnica que varia dependendo da natureza do metal a ser analisado. No caso de amostras nitretadas, onde uma fina camada (filme) dura/(o) está presente sobre um substrato relativamente mole, o risco de desprendimento de partículas duras da camada nitretada e o arredondamento das bordas são grandes. Para se evitar estes efeitos indesejáveis, as amostras nitretadas, depois de cortadas transversalmente, foram embrulhadas em folhas de ligas de alumínio. Em seguida, as amostras foram embutidas em baquelite. No lixamento, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 5.3, seguido do polimento com pasta de diamante de 1 e 2, 5 μ m.

Para a caracterização da microestrutura, foram realizados os seguintes ataques:

- Com Nital 2% (98ml de álcool etílico mais 2ml de ácido nítrico), que revela a camada de compostos e a zona de difusão ^[70].
- Para distinguir as diferentes fases nas camadas nitretada, utilizou-se o reagente Nital 1% acrescido com de 0,1% de HCl. Este reagente distingue as fases na camada de compostos, atacando fortemente a fase γ' e provocando uma diferença de altura entre as fases, tal que γ' aparece mais escura que a subcamada ϵ ^[71].

5.3.2 - Difração de Raios X

As estruturas cristalinas e os parâmetros de rede das superfícies nitretadas foram investigados pela técnica de difração de raios X em incidência rasante (GAXD) utilizando-se um difratômetro D5000 da Siemens, equipado com um monocromador de grafite e um tubo de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). As medidas de difração de raios X foram feitas com passo de $0,05^\circ/2\theta$, com 2θ variando de 30° a 120° e tempo de exposição de 2s. Já as medidas de baixo ângulo incidente foram obtidas com um ângulo de incidência fixo de 3° , com passo de $0,02^\circ/2\theta$ e tempo de exposição de 4s. Com este ângulo de incidência, a espessura da camada analisada pelos raios X é aproximadamente a mesma quando analisada pela técnica de espectroscopia Mössbauer de conversão de elétrons (CEMS), ou seja, de aproximadamente $0,2\mu\text{m}$, facilitando a comparação de resultados.

Para se traçar um perfil qualitativo das fases presentes em função da profundidade da camada nitretada, as superfícies das amostras foram submetidas a

um desgaste progressivo. Após cada desgaste usou-se a técnica de GAXD nestas superfícies. Desta forma, foi possível comparar estes resultados com os de CEMS.

5.3.3 – Desgaste Mecânico

O desgaste pode ser definido como a remoção gradual de material de uma superfície, como resultado de uma ação mecânica. De acordo com este ponto de vista, distinguem-se dois tipos de desgaste: abrasivo e adesivo. Este último tipo de desgaste não será usado no presente trabalho. A técnica básica do desgaste abrasivo consiste no deslizamento de uma superfície sobre uma outra abrasiva, sob a ação de uma força normal a elas.

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados em um equipamento do tipo pino-contra-disco modelo TE-79 de fabricação PLINT & PARTNERS LTD, da Escola Politécnica - USP. O equipamento de ensaio pode ser dividido em três partes principais: microcomputador com software para controle dos parâmetros de ensaio e aquisição de dados, a máquina pino-contra-disco propriamente dita e a interface que promove a comunicação entre as partes. A Figura 44 mostra os principais componentes deste sistema.

O equipamento utiliza um eixo acoplado a um disco. O pino a ser ensaiado é pressionado sobre o disco que está girando (com velocidade angular de 0 a 400rpm), através de uma carga específica (0,1 a 20N), normalmente por meio de um braço de alavanca com a carga aplicada na extremidade do braço (Figura 38).

Figura 38 - Esquema simplificado de uma máquina de ensaio pino-contra-disco^[72].

O equipamento faz a aquisição automática das medidas de força de atrito, número de rotações de disco, temperatura e umidade relativa do ambiente, além de calcular a velocidade tangencial e a distância percorrida durante o ensaio. Todos os ensaios foram realizados a seco e seguindo as recomendações da Norma ASTM G99-90 (1990), que são:

- Limpeza das amostras antes de cada ensaio;
- Perpendicularidade entre os eixos de centro do disco e do pino de $\pm 1^\circ$;
- Paralelismo entre a superfície de contato do pino com o plano do disco;
- Balanceamento da carga e carregamento;
- Início do ensaio com o pino em contato com o disco;
- Ensaios repetidos com amostras adicionais.

A lixa utilizada nos ensaios foi de SiC de 600 μ m (mesh), que foi fixada no disco giratório e uma carga constante de 2N aplicada sobre a amostra. Assim a superfície plana da amostra era friccionada contra a superfície da lixa, com rotação de 50rpm. O desgaste foi investigado em condições não lubrificadas e em temperatura ambiente e cada amostra ensaiada percorreu 150m, com intervalos a

cada 10m para troca de lixa e a pesagem da amostra. O desgaste das amostras foi quantificado pela perda de peso percentual com relação à massa inicial, isto é:

$$\% \text{ PERDA DE MASSA} = \frac{m_i - m_n}{m_i} \quad (25)$$

Onde:

m_i = massa inicial;

m_n = massa da amostra para o número de giros específico.

Em cada pausa a amostra foi limpa e pesada numa balança com 0,0001g de precisão da marca Mettler e uma nova lixa foi utilizada a cada pausa.

5.3.4 - Ensaios de microdureza

A medida de microdureza Vickers é o mais sensível dos ensaios de dureza, além de ser mais versáteis, pois pode ser usado tanto para chapas finas, como para grandes volumes.

O ensaio de microdureza baseia-se na impressão produzida por um indentador Vickers padrão com ponta de diamante em forma de pirâmide de base quadrada, com ângulo de 136 graus entre as faces. Podem ser aplicadas cargas diversas, entre 1gf e 1000gf, com tempo de aplicação de 10 a 15 segundos, depois de atingido o valor total da carga. A dureza Vickers é obtida medido-se as diagonais produzidas pelo indentador, através da expressão:

$$HV = \frac{2 F(\text{sen } \alpha / 2)}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (26)$$

onde F = carga aplicada; d é a média das diagonais da moosa; α ângulo entre as faces do penetrador 136°.

Os ensaios de microdureza foram realizados sobre a superfície e ao longo do perfil da camada, utilizando-se um microdurômetro Micromet da série 2100, equipado com um indentador Vickers e cargas de 10 a 1000gf. A carga utilizada no ensaio de todas as amostras foi de 10gf na camada de compostos e 25gf na camada de difusão com tempo de aplicação da carga de 15s. O procedimento adotado para cada profundidade está de acordo com a norma JIS G0562^[73], conforme mostra a Figura 39. Esta norma também foi utilizada como guia nas medidas das profundidades da camada de difusão e da camada de compostos. Para se medir a indentação de microdureza e a espessura da camada usou-se um sistema de análise e processamento de imagem através do programa Qwin (Leica Q500mc).

(a)

(b)

Figura 39 - (a) Disposição das molas, para obtenção do perfil de microdureza, nas amostras nitretadas; (b) curva de microdureza (HV) em função da profundidade da camada^[73].

5.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície nitretada, bem como a microestrutura do corte transversal das amostras foram examinadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5800LV da JEOL. A camada nitretada quando atacada quimicamente com Nital 2% revelou camada de compostos e a camada de difusão, e quando atacadas com o Nital 1% + 0,1% HCl mostrou a diferença entre as fases γ' (escura) e ϵ (clara)^[32].

5.3.6 – Espectroscopia Mössbauer

Os dados de espectroscopia Mössbauer foram obtidos em uma geometria para retroespalhamento utilizando um contador proporcional com fluxo de uma mistura gasosa de 95%He + 5%CH₄ (para CEMS) e 95%Ar + 5%CH₄ (para CXMS), em um transdutor com aceleração constante. A fonte utilizada foi de ⁵⁷Co em uma matriz de Rh, com uma atividade nominal de 50mCi. Todas as medidas de CEMS e CXMS foram realizadas à temperatura ambiente. A calibração da velocidade foi realizada em uma chapa fina de 25μm de α-Fe, à temperatura ambiente. Os espectros foram armazenados em um analisador multicanal com 512 canais e ajustados de acordo com um programa de mínimos quadrados, pela sobreposição das linhas Lorentzianas.

O esquema do equipamento experimental utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura 40. O sistema de Mössbauer é formado por um detector proporcional, construído durante realização deste trabalho, que fornece pulsos proporcionais a energia dissipada em seu interior. Um pré-amplificador (Ortec modelo 142PC) e amplificador de corrente (Canberra modelo 816) é utilizado para

e elevar o nível do sinal captado. Uma vez amplificado, o sinal passa por um discriminador ou um analisador de altura de pulso (Hamner modelo NC-11), de acordo com a seção 3.2 e por um analisador multicanal (placa MCS EG&G acoplada a um computador) onde é armazenado. Como dito anteriormente, a absorção ressonante é obtida quando a fonte e a amostra encontram-se em movimento relativo. As diferenças de energia do núcleo fonte e da amostra, devido as interação hiperfinas, são compensadas pelo efeito Doppler. Para isto, utilizou-se um gerador (função da Wissel modelo DFG-1200), que alimenta um transdutor eletromecânico (Wissel modelo MR-260A), com onda triangular, que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal. Desta maneira, o número de pulsos é armazenado em função da velocidade da fonte.

Figura 40 - Esquema de blocos do espectrômetro Mössbauer utilizado nas medidas experimentais.

5.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI H12

O material utilizado consistiu de uma barra de 100mm de comprimento e 25mm de diâmetro, que foi cortada em discos de 2,0mm de espessura por 20mm de diâmetro. As amostras foram temperadas a 950°C durante 1h, e resfriadas em óleo, e duplamente revenidas a 550°C durante 30 minutos. Em seguida foram lixadas e polidas, seguido o procedimento descrito na seção 5.3. A análise química nominal deste aço é dada na Tabela X.

Tabela X – Composição (% em massa) dos elementos presentes no aço AISI H12^[74].

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W
0,36	0,87	0,43	5,04	1,73	0,33	1,14

As amostras preparadas metalograficamente foram nitretadas em dois diferentes modos: em corrente direta e alternada, com frequência de 9,83 kHz. Fixou-se a temperatura em 500°C, pressão em 6mbar e a mistura gasosa em 20%N₂ – 80%H₂, nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h. A Tabela XI mostra as condições de voltagem e corrente para obtenção da temperatura de 500°C.

Tabela XI - Condições de tratamento da nitretação do aço AISI H12 em corrente alternada (AC) e direta (DC).

NITRETAÇÃO EM CORRENTE DIRETA (DC)						
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência (kHz)
500 (± 5)	6	1, 2, 3, 4, 5 e 6	481	449 (± 5)	-	-
NITRETAÇÃO EM CORRENTE ALTERNADA (AC)						
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência (kHz)
500 (± 5)	6	1, 2, 3, 4, 5 e 6	698	480 (± 5)	75	9,83

5.4.1 - Ensaios de microdureza

Todos os ensaios foram realizados sobre a superfície ao longo do perfil da camada. A Figura 39 ilustra o procedimento utilizado para as indentações, de acordo com a norma JIS G0562^[73]. As medidas foram realizadas em um microdurômetro Zeiss equipado com um indentador Vickers e com carga aplicada de 70g.

5.4.2 - Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas com uma geometria θ - 2θ (DRX) e geometria com incidência rasante (GAXD), por meio de um difratômetro D 500, equipado com um monocromador de grafite e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Para as medidas de DRX utilizou-se uma varredura com passo de $0,05^\circ/2\theta$ no intervalo 2θ de 10 a 80° , com um tempo fixo de exposição de 1s. Já as medidas de GAXD foram obtidas com ângulo de incidência de 3° , com uma varredura de passo $0,02^\circ/2\theta$ e tempo de exposição de 4s.

5.4.3 – Microanálise Eletrônica

A microanálise eletrônica foi utilizada para a determinação das concentrações dos elementos C e N na camada nitretada. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons na superfície do material e da emissão de elétrons e raios X. Este último, utilizado na microanálise, uma vez que os fótons emitidos do volume do material são proporcionais ao número atômico dos

elementos. As medidas de microanálises foram realizadas com um equipamento CAMECA SX50 usando uma voltagem de aceleração de 15keV, uma corrente de 20nA, com diâmetro de sonda de 1 μ m e um ângulo de partida de 40°. As intensidades das linhas $K\alpha$ para o nitrogênio e o carbono foram obtidas em passos de 1 μ m durante a varredura do feixe sobre a seção transversal da amostra. Estes elementos foram analisados com um cristal sintético de multicamada (2d = 9,68nm). Cada perfil medido é uma média de cinco medidas, tomadas em pontos correspondentes ao longo de várias direções longitudinais.

5.4.4 – Espectroscopia Mössbauer

Os dados de espectroscopia Mössbauer foram obtidos em uma geometria de retroespalhamento (CEMS), como descrito na seção 5.3.6. A única diferença está na atividade nominal da fonte de ^{57}Co utilizada, que é de 25mCi.

6 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos por diversas técnicas em amostras de ferro 99,8% e do aço AISI H12 submetidas ao processo de nitretação por plasma, sob diferentes condições de tratamento. Para facilitar a exposição dos resultados, optou-se por dividir o presente capítulo em duas partes: na primeira serão apresentados os resultados das medidas no ferro nitretado, enquanto que na segunda serão apresentados os resultados das medidas no aço AISI H12.

6.1 - AMOSTRAS DE FERRO

6.1.1 Introdução

Com o objetivo de estudar o processo de nitretação por plasma variando os parâmetros de trabalho, o ferro foi nitretado em diferentes condições de temperatura, tempo e frequência. A Figura 41 mostra a microestrutura típica de uma amostra de ferro, utilizado neste trabalho, que é composta por ferrita e poros, devido ao processo de fundição.

Primeiramente, a nitretação foi realizada em DC, durante um tempo fixo de 3h e a temperatura de nitretação variou de 400 a 550°C. A seguir, as

amostras foram nitretadas em DC, à temperatura fixa de 550°C, variando-se agora o tempo de nitretação de 1 a 6 horas. Por último foram nitretadas amostras variando-se a frequência do plasma, fixando-se o tempo de nitretação em 3h e a temperatura de 550°C.

As amostras assim tratadas foram submetidas a análises por diversas técnicas como microdureza, difração de raios x e espectroscopia Mössbauer.

Figura 41 - Micrografia ótica do ferro (99,8%). Ataque com Nital 2%.

6.1.2 Nitretação em diferentes temperaturas.

a) Medidas de microdureza

O ferro foi nitretado em temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C, durante 3h, sob a pressão de 6mbar, em DC e as amostras foram depois caracterizadas quanto ao perfil de microdureza da camada nitretada. A Figura 42 ilustra estes resultados.

A profundidade da camada nitretada com uma dureza característica, na literatura inglesa também chamada de “hard case” [75], pode ser estimada pelo perfil de microdureza obtido, assumindo arbitrariamente 200HV como o mínimo de dureza da camada nitretada (a dureza do ferro, antes da nitretação, é de aproximadamente $100 \pm 10\text{HV}$). Como ilustrado na Figura 42, a espessura da camada com dureza a 200HV, nas amostras nitretadas a 450, 500 e 550°C é de aproximadamente 12, 20 e 42 μm , respectivamente.

Figura 42 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada, para tratamentos em DC nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C, com tempo de nitretação de 3h.

b) Imagens obtidas por MEV

Através de medidas em imagens obtidas por MEV é possível também obter informações a respeito da espessura e da microestrutura das camadas

superficiais nitretadas produzidas pelo processo de nitretação por plasma. A Figura 43 mostra micrografias dos cortes transversais nas amostras de ferro nitretado nas temperaturas entre 400 a 550°C. Quando atacados com Nital 1% + 0,1% HCl, o que se observa é a presença de regiões distintas na camada de compostos.

A Figura 43(a) exibe duas regiões distintas. A primeira próxima à superfície denominada de camada de compostos é formada por uma camada de espessura não homogênea. Com o aumento da temperatura de nitretação, a camada de compostos se torna contínua e homogênea, Figura 43(b), juntamente com uma camada de difusão.

Figura 43 - Micrografias das amostras de Fe nitretadas em diferentes temperaturas (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C e (d) 550°C.

A morfologia da camada nitretada nas temperaturas de 500 e 550°C apresentam varias regiões distintas. Para amostra nitretada a 500°C observa-se à presença de 3 regiões. No caso da amostra nitretada a 550°C observa-se à presença de 4 regiões. A Figura 44 apresenta a morfologia da camada de difusão para as amostras nitretadas em temperaturas acima de 450°C.

Figura 44 - Micrografia típica da região da camada de difusão da amostra nitretada (DC) na temperatura de 500°C durante 3h, mostrando os precipitados (γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂).

c) Medidas por difração de raios x

Os resultados da difração de raios X (GAXD) na região mais superficial da camada nitretada revelaram a presença das fases ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N e α -Fe, para as temperaturas de 400 e 450°C, enquanto que para temperaturas de T=500 e 550°C, apenas as fases ϵ e γ' foram observadas, como mostra a Figura 45.

Figura 45 - Difractogramas de GAXD da superfície das amostras de ferro, nitretadas a temperaturas de: (a) 400°C; (b) 450°C; (c) 500°C e (d) 550°C.

b) Análise das amostras nitretadas por CEMS

Quanto à técnica de Mössbauer, os resultados são apresentados na forma de espectros CEMS, bem como de tabelas dos correspondentes parâmetros hiperfinos, obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. As figuras, assim como as tabelas, estão divididas de modo a mostrar a cinética de formação dos nitretos nas diferentes condições de nitretação (temperatura, frequência de plasma e tempo). As amostras foram identificadas por um código, por exemplo, E001.

O deslocamento isomérico (δ) relativo ao α -Fe é dado em mm/s; ΔE_Q significa o desdobramento quadrupolar medido em mm/s; H é o campo hiperfino e está dado em kOe e Γ representa a largura do pico interno do espectro, cujo valor é dado em mm/s. Os ajustes Mössbauer foram feitos em um microcomputador, utilizando um programa específico para ajustes deste tipo de espectro, através da soma de Lorentzianas. Este programa permite ajustes de no máximo dez sítios. Os valores a serem ajustados são selecionados, enquanto que as demais variáveis têm seus valores pré-fixados. A linha contínua em vermelho, nos espectros Mössbauer, representa a curva ajustada aos pontos experimentais. Um ajuste típico de um espectro é ilustrado na Figura 46 para uma amostra nitretada durante 1h. Estes espectros foram ajustados com subespectros correspondendo a 30% de α' , 30% de γ' , 33 % de ε_3 e 7% de ε_x . O subespectro ε_3 representa o carbonitreto ε -Fe_{3,2}(C, N), enquanto que ε_x corresponde a ε -Fe_x(C, N), com $2 \leq x \leq 3,2$.

Figura 46 – Espectro de CEMS das amostras de aço H 12 nitretada em corrente direta durante 1 h, juntamente com os subespectros usados no procedimento de ajuste^[74].

A Figura 47 apresenta a cinética de formação dos nitretos de ferro para as amostras nitretadas em temperaturas que variam de 400°C à 550°C, para o tempo de tratamento de 3h, analisadas por CEMS. Estes espectros foram ajustados

pela adição de subespectros correspondentes às fases α , ϵ , γ' e a um dubleto, com os parâmetros hiperfinos típicos apresentados na Tabela XII. A linha contínua em vermelho é o ajuste teórico, enquanto que os pontos são os dados experimentais.

Figura 47 - Espectro Mössbauer para amostras nitretadas em diferentes temperaturas, durante 3h. (a) E008, 400°C; (b) E004, 450°C; (c) E010, 500°C; (d) E005, 550°C. A linha contínua (em vermelho) é a curva ajustada aos pontos experimentais.

Tabela XII - Relação das amostras nitretadas e os parâmetros obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer.

Amostra (°C)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
400 (E008)	α -Fe	0	0	0,30	330	8
	Dubleto	0,35	0,92	0,30	0	1,5
	γ' -Fe ₄ N	0,24	0	0,27	340	17,5
		0,30	0,10	0,25	216	15,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,27	0	0,37	217	25,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,30	0	0,35	204	18,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,30	0	0,30	234	15,0
450 (E004)	α -Fe	0	0	0,26	330	1,5
	Dubleto	0,35	1,08	0,36	0	5,0
	γ' -Fe ₄ N	0,22	0	0,70	340	14,0
		0,34	0,10	0,25	216	9,5
		0,31	-0,21	0,41	218	8,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,28	0	0,35	217	10,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	0	0,36	236	52,0
500 (E010)	α -Fe	0	0	0,30	330	2,7
	Dubleto	0,33	1,06	0,25	0	4,3
	γ' -Fe ₄ N	0,20	0	0,20	340	6,5
		0,28	0,10	0,27	216	9,5
		0,27	-0,20	0,28	217	6,7
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,30	0	0,30	234	70,3
550 (E005)	α -Fe	0	0	0,27	330	3,0
	Dubleto	0,34	1,06	0,25	0	4,5
	γ' -Fe ₄ N	0,30	0	0,25	340	3,5
		0,31	0,10	0,25	216	9,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,26	0	0,30	219	13,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,31	0	0,35	236	62,0
		0,20	0	0,25	297	5,0

Para se obter informações importantes a respeito dos nitretos formados na camada de compostos e na camada de difusão, foram feitos sucessivos desgastes de 5, 10 e 50 μ m na camada nitretada de todas as amostras de ferro nitretadas, acompanhadas pelas medidas de espectroscopia Mössbauer (CEMS). A Figura 48 ilustra como foram realizados os desgastes.

A Figura 49 mostra os espectros Mössbauer que representam a constituição da camada de compostos e da camada de difusão da amostra nitretada à temperatura de 500°C, por 3h, depois de vários desgastes.

Figura 48 - Etapas do desgaste realizado nas amostras de Ferro nitretados.

Figura 49 - Espectro de CEMS do ferro nitretado a 500°C durante 3h: (a) espectro da superfície; (b), (c) e (d) são espectros depois do desgaste de 5, 10 e 50 μm da camada nitretada, respectivamente. A linha contínua em vermelho é a curva ajustada aos pontos experimentais.

Na Figura 49(a) e (b) estão os espectros de CEMS da camada de compostos da superfície e depois da remoção de aproximadamente 5 μm desta camada, respectivamente. A Figura 49(c) mostra o espectro depois da remoção de 10 μm , referente à zona de transformação. Finalmente, é mostrado o espectro da interface desta camada com a de difusão, Figura 49(d). A Tabela XIII apresenta os parâmetros usados no ajuste dos espectros Mössbauer, para os vários desgastes.

Tabela XIII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subspectros representados na Figura 49.

Profundidade (μm)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
Superfície (E010)	α -Fe	0	0	0,27	330	3,0
	Dubleto	0,34	1,06	0,25	0	4,5
	γ' -Fe ₄ N	0,30	0	0,25	340	3,5
		0,31	0,10	0,25	216	9,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,26	0	0,30	219	13,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,31	0	0,35	236	62,0
		0,20	0	0,25	297	5,0
5 (E019)	α -Fe	0	-0,01	0,45	329	10
	Dubleto	0,34	1,2	0,34	0	2,5
	γ' -Fe ₄ N	0,24	0	0,25	340	2,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,27	0,02	0,25	216	7,0
		0,23	0	0,50	288	17,5
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,25	0	0,60	185	21,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,30	-0,01	0,28	203	9,0
10 (E035)	ϵ -Fe _{3,2} N	0,31	0	0,60	239	26
	α -Fe	0	0	0,40	334	15
	Dubleto	0,27	1,2	0,40	0	2,0
	γ' -Fe ₄ N	0,26	0	0,40	338	6,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,27	0	0,42	219	12
		0,21	0	0,60	285	24
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,25	0	0,37	176	8,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,30	0	0,39	204	10
50 (E026)	ϵ -Fe _{3,2} N	0,30	0	0,60	239	21
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,15	0,05	0,32	313	2,0
	α -Fe	0	0	0,34	333	51
	Dubleto	0,28	1,2	0,30	0	3,0
	γ' -Fe ₄ N	0,28	0	0,25	336	5,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,32	0	0,30	215	5,0
		0,21	0	0,59	284	10
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,29	0	0,60	190	10
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,29	0	0,25	240	15
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,14	0,06	0,25	311	1,0

6.1.1.3 Nitretação durante tempos diferentes

a) Medidas de microdureza

Os perfis de microdureza para amostras tratadas a 500°C em diferentes tempos de nitretação 1, 2, 3, 4, 5 e 6h, são mostrados na Figura 50. A profundidade da camada nitretada com uma dureza característica pode ser estimada pelo perfil de microdureza obtido, assumindo arbitrariamente 200HV como o mínimo de dureza da camada nitretada. Como mostrado na Figura 50, a espessura da camada nitretada com dureza a 200HV é aproximadamente a mesma, 40μm.

Figura 50 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada, do ferro, para diferentes tempos de tratamentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h.

b) Imagem obtida por microscopia ótica

O aspecto microestrutural das camadas nitretadas, para os diferentes tempos de nitretação, não apresentaram nenhuma modificação apreciável. A Figura 51 mostra um exemplo da camada nitretada durante 3h à temperatura de 500°C.

Figura 51 - Micrografia ótica da evolução na espessura das camadas de nitretos, correspondendo à nitretação da amostra de Fe durante 3 h.

c) Medidas de por difração de raios X

A difração de raios X em incidência rasante nas amostras nitretadas a 500°C durante 1, 2, 3, 4, 5 e 6h, são apresentados na Figura 52, onde se pode observar a variação nas intensidades dos picos correspondentes aos nitretos, dando uma idéia aproximada de suas quantidades.

Figura 52 - Difratogramas de GAXD das amostras de ferro, nitretadas em diferentes tempos: (a) 1h; (b) 2h; (c) 3h; (d) 4h, (e) 5h e (f) 6h.

d) Análise das amostras por CEMS

Um dos caminhos utilizados para observar a formação dos nitretos de ferro no plasma é através da variação do tempo de nitretação, fixando a

temperatura em 500°C. A Figura 53 mostra os espectros CEMS referentes à cinética de formação do nitreto de ferro para diferentes tempos de tratamento de 1 a 6 horas, com os parâmetros hiperfinos típicos apresentados na Tabela XIV.

Figura 53 - Espectro Mössbauer para amostras nitretadas em diferentes tempos, à temperatura de 500°C. (a) E001, 1h; (b) E013, 2h; (c) E010, 3h; (d) E016, 4h; (e) E015, 5h; (f) E006, 6h. A linha contínua (em vermelho) é a curva ajustada aos pontos experimentais.

Tabela XIV - Relação das amostras nitretadas com os parâmetros obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer.

Amostra (h)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
1 (E001)	α -Fe	0	0,006	0,25	330	3
	Dubleto	0,26	1,10	0,33	0	3,5
	γ' -Fe ₄ N	0,22	0,012	0,30	336	18,5
		0,30	0,10	0,33	214	44,5
		0,29	-0,20	0,34	218	20,5
	ϵ -Fe ₃ N	0,33	-0,002	0,25	216	4,5
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,39	0,004	0,25	234	5,5
2 (E013)	α -Fe	0	-0,06	0,43	331	6
	Dubleto	0,33	1,14	0,25	0	2
	γ' -Fe ₄ N	0,23	0,02	0,28	338	13,0
		0,30	0,11	0,34	215	36,5
		0,27	-0,21	0,36	215	21
	ϵ -Fe ₃ N	0,27	-0,001	0,26	215	16,5
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,27	0,02	0,69	295	5
3 (E010)	α -Fe	0	0	0,30	330	2,7
	Dubleto	0,33	1,06	0,25	0	4,3
	γ' -Fe ₄ N	0,20	0	0,20	340	6,5
		0,28	0,10	0,27	216	9,5
		0,27	-0,20	0,28	217	6,7
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,30	0	0,30	234	70,3
4 (E016)	α -Fe	0	0	0,68	330	6,0
	γ' -Fe ₄ N	0,22	0,01	0,25	340	12,0
		0,27	0,11	0,25	214	2,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,32	0,009	0,40	207	27,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,27	0,05	0,29	219	18,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,33	-0,02	0,34	239	30,0
		0,24	-0,007	0,25	298	5,0
5 (E015)	α -Fe	0	0	0,27	330	3,0
	Dubleto	0,33	1,02	0,25	5,7	5,0
	γ' -Fe ₄ N	0,21	0,008	0,41	342	12,0
		0,24	0,10	0,27	216	10,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,26	0,02	0,42	218	18,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	-0,009	0,33	241	52,0
6 (E006)	Dubleto	0,29	1,1	0,50	0	4,0
	γ' -Fe ₄ N	0,25	0,03	0,40	342	5,5
		0,31	0,10	0,25	215	6,5
	ϵ -Fe ₃ N	0,30	-0,05	0,30	219	15,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,33	-0,01	0,35	240	64,0
		0,20	0	0,25	297	5,0

Analogamente aos espectros Mössbauer dos desgastes do ferro nitretado em diferentes temperaturas, seção 6.1.1.2e, o desgaste das amostras

nitretadas em diferentes tempos apresentaram as mesmas fases de nitretos formada. A Figura 54(a) – (c) mostra os espectros CEMS da superfície e depois da remoção de 5 e 10 μm , da amostra nitretada durante 6h a $T=500^\circ\text{C}$, respectivamente. A Figura 54(d) representa o espectro depois da remoção de 50 μm da camada de compostos, atingindo a camada de difusão. A Tabela XV apresenta os parâmetros usados no ajuste dos espectros Mössbauer dos vários desgastes.

Figura 54 – Espectro de CEMS do ferro nitretado a 500°C durante 6 h: (a) espectro da superfície; (b), (c) e (d) são espectros depois do desgaste de 5, 10 e 50 μm da camada nitretada, respectivamente. A linha contínua (em vermelho) é a curva ajustada aos pontos experimentais.

Tabela XV - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros representados na Figura 54.

Profundidade (μm)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Hi (kOe)	Área Relativa (%)
Superfície (E006)	α -Fe	0,29	1,1	0,50	0	4,0
	Dubleto	0,25	0,03	0,40	342	5,5
		0,31	0,10	0,25	215	6,5
	γ' -Fe ₄ N	0,30	-0,05	0,30	219	15,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,33	-0,01	0,35	240	64,0
		0,20	0	0,25	297	5,0
5 (E033)	α -Fe	0	0	0,38	330	10
	Dubleto	0,25	1,22	0,42	0	5,0
		0,26	0	0,45	340	6,5
	ϵ -Fe ₃ N	0,29	0	0,41	219	13,5
		0,18	0	0,60	285	21,5
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,27	0	0,47	185	10,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,26	0	0,38	205	12,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,29	0	0,62	238	18,5
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,16	0,05	0,41	315	3,0
10 (E038)	α -Fe	0	0	0,35	330	20,0
	Dubleto	0,23	1,21	0,35	0	5,0
		0,24	0	0,28	338	4,5
	ϵ -Fe ₃ N	0,30	0	0,62	219	22,0
		0,20	0	0,60	274	20,0
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,25	0	0,49	174	8,5
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,27	0	0,45	208	15,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,28	0	0,38	242	6,5
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,18	0,04	0,55	312	6,0
50 (E025)	α -Fe	0	0	0,27	332	100

6.1.1.4 Nitretação em diferentes frequências.

a) Medidas de microdureza

No que se refere ao perfil de microdureza, como mostrado na Figura 55 para as cinco condições de tratamento, nota-se uma tendência de diminuição de dureza para valores maiores da frequência.

A profundidade da camada nitretada com uma dureza característica pode ser estimada pelo perfil de microdureza obtido, assumindo arbitrariamente 200HV como o mínimo de dureza da camada nitretada. Como ilustrado na Figura 55, a espessura da camada com dureza a 200HV, nas amostras nitretadas a frequência de 4, 6 e 8kHz é de aproximadamente 5 μ m, enquanto que para 2 e 10kHz a espessura é de 22 e 10 μ m, respectivamente.

Figura 55 - Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada, para diferentes frequências de plasmas, durante 3h a temperatura de 500°C.

b) Imagens obtidas por MEV

A Figura 56 mostra as micrografias referentes à nitretação, realizadas no ferro, com frequência de plasma de 2, 4, 6, 8 e 10kHz.

Figura 56 - Micrografias (MEV) do Ferro nitretado por 3h, à temperatura de 500°C nas diferentes freqüências: (a) 2kHz, (b) 4kHz, (c) 6kHz, (d) 8kHz e (e) 10kHz.

c) Medidas por difração de raios X

As superfícies nitretadas foram analisadas por difração de raios X com incidência rasante. A Figura 57 mostra os difratogramas referentes às diferentes condições de frequência.

Figura 57 - Difratogramas das amostras nitretadas durante 3h à temperatura de 500°C em diferentes frequências: (a) 2kHz; (b) 4kHz; (c) 6kHz; (d) 8kHz e (e) 10kHz.

d) Análise das amostras por CEMS

A Figura 58 exibe espectros CEMS para amostras nitretadas em corrente alternada com frequências de 2, 4, 6, 8 e 10kHz, cujos difratogramas são mostrados na Figura 56. Nos espectros Mössbauer ajustados a contribuição do subespectro pertencente à fase α -Fe é pequena e apenas as amostras nitretadas com frequências de 4 e 10kHz apresentaram algum traço da fase α (ver Tabela XVI).

Figura 58 – Espectro de CEMS para amostras nitretadas em diferentes frequências à temperatura de 500°C durante 3h. (a) E011, 2kHz; (b) E003, 4kHz; (c) E002, 6kHz; (d) E014, 8kHz; (e) E007, 10kHz. A linha contínua em vermelho é a curva ajustada aos pontos experimentais.

As Figuras 59 e 60 mostram os espectros Mössbauer que representam a constituição da camada de compostos e a de difusão das amostras nitretadas nas frequências de 2 e 10kHz, depois de cada desgaste. Na Figura 59(a) e (b) estão os espectros de CEM da camada de compostos da superfície e depois da remoção de aproximadamente $5\mu\text{m}$ desta camada, respectivamente. A Figura 59(c) mostra o espectro depois da remoção de $10\mu\text{m}$, referente à camada de difusão. Finalmente, o espectro referente a matriz do $\alpha\text{-Fe}$, após a remoção de $50\mu\text{m}$, Figura 59(d). A Tabela XVII apresenta os parâmetros obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer nos vários desgastes.

Figura 59 - Espectro de CEMS do ferro nitretado na frequência de 2kHz durante 3h, a $T=500^{\circ}\text{C}$: (a) espectro da superfície; (b), (c) e (d) são espectros depois da remoção de 5, 10 e $50\mu\text{m}$ da camada nitretada, respectivamente.

Tabela XVI - Relação das amostras nitretadas em diferentes frequências com os parâmetros obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer.

Amostra (kHz)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
2 (E011)	α -Fe	0	0	0	0	0
	Dubleto	0,35	0,92	0,30	0	3,7
	γ' -Fe ₄ N	0,23	0,01	0,30	339	10,9
		0,31	0,11	0,25	216	14,5
	ϵ -Fe ₃ N	0,31	-0,04	0,38	218	35,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	-0,01	0,34	239	34,5
		0,20	0	0,25	303	1,4
4 (E014)	α -Fe	0	0,05	0,32	328	5,8
	Dubleto	0,3	1,16	0,47	0	3,2
	γ' -Fe ₄ N	0,22	0	0,25	340	11,8
		0,31	0,11	0,25	214	28,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,30	-0,03	0,39	215	29,4
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	-0,01	0,32	238	21,8
6 (E002)	α -Fe	0	0	0	0	0,0
	Dubleto	0,30	1,11	0,29	0	2,4
	γ' -Fe ₄ N	0,21	0,01	0,34	336	18,2
		0,30	0,09	0,34	215	42,4
		0,25	-0,20	0,36	219	18,5
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,36	0,03	0,30	235	18,5
8 (E003)	α -Fe	0	0	0	0	0,0
	Dubleto	0,34	1,06	0,25	0	3,1
	γ' -Fe ₄ N	0,23	0,01	0,33	337	21,1
		0,31	0,09	0,34	215	48,9
		0,30	-0,20	0,37	217	24,5
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	0,05	0,27	236	2,4
10 (E007)	α -Fe	0	0	0,30	330	3,7
	Dubleto	0,33	1,1	0,26	0	3,0
	γ' -Fe ₄ N	0,23	0,01	0,33	340	16,9
		0,29	0,09	0,28	216	29,3
		0,23	-0,22	0,35	226	18,3
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,35	0,04	0,35	235	28,8

Tabela XVII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros representados na Figura 59.

Profundidade (μm)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
Superfície (E011)	$\alpha\text{-Fe}$	0	0	0	0	0
	Dubleto	0,35	0,92	0,30	0	3,7
	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	0,23	0,01	0,30	339	10,9
		0,31	0,11	0,25	216	14,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	0,31	-0,04	0,38	218	23,0
	$\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$	0,32	-0,01	0,34	239	46,5
		0,22	0	0,25	303	1,40
5 (E029)	$\alpha\text{-Fe}$	0	0	0,31	328	11,5
	Dubleto	0,22	1,20	0,43	0	5,5
	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	0,25	0	0,47	341	4,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	0,30	0	0,37	219	14,0
		0,20	0	0,60	285	20,0
	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$	0,26	0	0,42	206	10,0
		0,21	0	0,25	269	9,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$	0,25	0	0,62	241	25,0
10 (E022)	$\alpha\text{-Fe}$	0	0	0,40	330	20,5
	Dubleto	0,25	1,20	0,45	0	6,0
	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	0,24	0	0,34	338	3,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	0,29	0	0,31	221	5,0
		0,21	0	0,62	282	23,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$	0,26	0	0,34	174	6,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$	0,26	0	0,36	205	12,5
	$\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$	0,24	0	0,60	238	20,5
	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	0,14	0,06	0,31	314	2,0
50 (E021)	$\alpha\text{-Fe}$	0	0	0,29	330	100

As análises dos espectros Mössbauer da Figura 60 apresentam também diferenças nas quantidades das fases presentes na camada nitretada, como visto da Tabela XVIII. Com a remoção da camada nitretada, prevalece a fase ϵ somada à fase α'' .

Tabela XVIII - Parâmetros Mössbauer de diferentes subespectros representados na Figura 60.

Profundidade (μm)	Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kOe)	Área Relativa (%)
Superfície (E007)	α -Fe	0	0	0,30	330	3,7
	Dubleto	0,33	1,1	0,26	0	3,0
	γ' -Fe ₄ N	0,23	0,01	0,33	340	16,9
		0,29	0,09	0,28	216	29,3
		0,23	-0,22	0,35	226	18,3
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,35	0,04	0,35	235	28,8
5 (E032)	α -Fe	0	0	0,42	332	11,0
	Dubleto	0,30	1,20	0,48	0	7,0
	γ' -Fe ₄ N	0,24	0	0,30	340	5,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,28	0	0,37	218	13,5
		0,20	0	0,62	274	18,0
	ϵ -Fe _{2,47} N	0,25	0	0,48	184	15,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,25	0	0,35	206	8,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,26	0	0,62	239	20,0
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,15	0,07	0,28	317	2,5
15 (E045)	α -Fe	0	0	0,44	330	30,0
	Dubleto	0,25	1,18	0,35	0	4,0
	ϵ -Fe ₃ N	0,30	0	0,26	216	6,0
		0,18	0	0,62	288	12,0
	ϵ -Fe _{2,67} N	0,26	0	0,61	206	22,0
	ϵ -Fe _{3,2} N	0,32	0	0,62	235	23,0
	α'' -Fe ₁₆ N ₂	0,14	-0,06	0,30	399	3,0

Figura 60 - Espectro de Mössbauer do ferro nitretado na frequência de 10kHz durante 3h, a $T=500^{\circ}\text{C}$: (a) espectro da superfície; (b) e (c) são espectros depois do desgaste de 5 e $15\mu\text{m}$ da camada nitretada, respectivamente.

6.2 - AMOSTRAS DE AÇO AISI H12

6.2.1 Introdução

A literatura é prodigiosa em trabalhos relativos às propriedades tribomecânicas dos aços, mas estudos sistemáticos relativos ao estado físico-químico dos aços nitretados são escassos. Como uma contribuição para este assunto, estudou-se o aço AISI H12, comparando os tratamentos de nitretação por plasma em correntes contínua e pulsada no estado físico-químico e na cinética de crescimento da camada de compostos.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no formato do artigo publicado, referência 74.

6.2.2 Estado cristalográfico e químico da camada de compostos

A Figura 61 mostra os difratogramas obtidos para as amostras nitretadas em 1, 4 e 6h, usando o processo com corrente direta. Estes difratogramas não são tão definidos quanto os anteriores devido às diferenças entre os dois difratômetros utilizado. Não são observadas evidências das reflexões da matriz do aço, que é formada essencialmente por uma estrutura martensita, até mesmo para tempos de nitretação menores.

Figura 61 - Difratogramas de raios X θ - 2θ das amostras nitretadas sob corrente direta (DC) durante 1, 4 e 6 h. As reflexões indexadas são indicadas.

A Figura 62 mostras os difratogramas obtidos para as amostras nitretadas em 1, 4 e 6 h, usando o processo com corrente alternada. Para observar melhor as diferenças entre os processos em corrente direta e corrente alternada foram feitas medidas de difração de raios X com ângulo de incidência rasante, como mostrada na Figura 63, para amostras nitretadas durante 6 h.

Figura 62 - Difratomogramas de raios x θ -2 θ das amostras nitretadas em corrente alternada (AC) durante 1, 4 e 6h. As reflexões indexadas são indicadas.

Figura 63 - Difratomogramas de raios x com ângulo rasante para as amostras nitretadas em AC e DC durante 6h. As reflexões indexadas são indicadas.

A Figura 64 apresenta espectros de CEMS para as amostras cujos difratogramas são mostrados na Figura 62. A Tabela XIX apresenta os parâmetros usados no ajuste dos espectros de CEMS e CXMS, para as amostras do aço H12 nitretada em corrente direta e corrente alternada.

Figura 64 - Espectros de CEM das amostras nitretadas (AC) durante 1,4 e 6h. As curvas contínuas representam os ajustes do espectro.

Tabela XIX – Valores típicos dos parâmetros obtidos no ajuste dos diferentes espectros de CEMS e CXMS apresentados neste trabalho.

Componentes	H(kOe)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$\delta(\text{mm/s})$
α' -martensita	331	0,01	0,01
α'' -(Fe-N-C)	-	-	-0,12
austenita	-	0,32	0,05
α'' -Fe ₁₆ N ₂	314	0,09	0,17
ε -Fe _{3,2} (C, N)	290	0,02	0,29
	241	0,02	0,32
ε -Fe _{2+x} (C, N)	220	0,03	0,32
x<1,2	108	0,01	0,51
	-	0,95	0,45
γ' -Fe ₄ N	338	0,02	0,25
	210	0,25	0,32

Como uma ilustração aos resultados de CXMS do aço H12 nitretado a Figura 65 mostra um espectro da amostra nitretada em corrente direta durante 1 h.

Figura 65 - Espectro de CXMS da amostra nitretada em DC durante 1 h. A curva contínua representa o ajuste dos espectros, como ilustrado na Figura 46.

6.2.3 Perfis do corte transversal das amostras

Três tipos de perfis do corte transversal foram medidos: microestrutural, de microdureza Vickers e de análise semi-quantitativa da concentração do nitrogênio. A Figura 66 ilustra uma micrografia ótica da amostra nitretada em DC durante 5h. Nela observa-se que existem duas regiões distintas. A primeira apresenta-se uma camada escura, com aspecto regular na interface. A segunda, continuação dessa primeira, é a matriz de aço H12. Os perfis de microdureza como uma função da profundidade de nitretação superficial são representados na Figura 67, para amostras nitretadas em DC durante 3 e 4h.

Figura 66 Micrografia ótica do corte transversal das amostras nitretadas em corrente direta (DC) durante 5h.

Figura 67 - Perfis de microdureza Vickers como uma função da profundidade da superfície nitretada para amostras nitretadas em corrente direta (DC) durante 3 e 4h.

A análise semi-quantitativa do nitrogênio nos perfis do corte transversal são mostrados na Figura 67 para as amostras nitretadas em DC e AC durante 3 e 4h. As medidas do perfil de carbono também foram realizadas em todas as amostras de aço H12 nitretadas. No interior da Figura 67 está apresentado um dos perfis mais regulares do carbono da amostra nitretada em corrente direta durante 4h.

Figura 68 – Perfis do nitrogênio para amostras nitretadas em DC e AC durante 3 e 4h. No detalhe é mostrado o perfil de carbono para amostras nitretadas em corrente direta (DC) durante 4h.

7 DISCUSSÃO

7.1 ANÁLISES DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE FERRO

7.1.1 Fe nitretado em diferentes temperaturas

Microdureza - As medidas de microdureza mostram que o crescimento da espessura e da microdureza na camada nitretada do ferro é fortemente influenciado pela temperatura, mantendo-se os demais parâmetros constantes (tempo, pressão e corrente direta). Para a nitretação à 400°C, a espessura total da camada de compostos não é significativa. Já para temperaturas de tratamento maiores, a espessura cresce acentuadamente até 550°C, como pode ser vista na Figura 42.

Metalografia – Analisando-se as micrografias eletrônicas da Figura 43 pode ser observado o aspecto microestrutural da camada nitretada. Na Figura 43(a) existem duas regiões distintas. A primeira, próxima à superfície, denominada de camada de compostos, é formada por uma camada de espessura não homogênea de aproximadamente 3µm. A segunda, abaixo desta, chamada de zona de difusão, é constituída de nitrogênio difundido na rede do ferro, estendendo-se até a matriz. Com o aumento da temperatura de nitretação, a camada de compostos torna-se contínua e homogênea, Figura 43(b), juntamente com uma camada de difusão, constituída de nitrogênio incorporado à rede do ferro como

átomos intersticiais ou finamente disperso como precipitados de nitretos. Os pequenos precipitados são construídos pelo nitreto α'' -Fe₁₆N₂, enquanto que os grandes precipitados são do γ' -Fe₄N^[66, 71], Figura 44. O aumento da temperatura provoca também o crescimento da camada de compostos, como pode se ver nas Figuras 43(b), (c) e (d).

A morfologia da camada nitretada nas temperaturas de 500 e 550°C apresenta varias regiões distintas. Para amostras nitretadas a 500°C, observa-se a presença de 3 regiões distintas. A primeira constituída de uma mistura $\varepsilon + \gamma'$, seguida de uma zona de transformação induzida por deformações devido ao bombardeamento iônico na superfície formada por austenita de nitrogênio^[74] e outra região mais interna constituída basicamente de ferrita com precipitados de nitretos (γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂) nela dispersos, denominada de camada (ou zona) de difusão. No caso da amostra nitretada a 550°C, observa-se uma estrutura alternada de ripas com diferentes orientações na região próxima da superfície (camada de compostos), bastante evidente na Figura 43(d). Estas ripas são compostas por pequenas quantidades de γ' e ferrita, formadas na matriz da fase ε . Logo abaixo desta, segue uma interface entre a camada de compostos e a zona de transformação constituída de uma mistura de $\varepsilon + \gamma'$, seguida por uma zona de transformação também constituída de austenita de nitrogênio^[74], acompanhada da camada de difusão com as mesmas características da amostra nitretada a 500°C.

Difração de raios x - Das análises dos resultados de difração de raios X (GAXD) foi possível identificar com maior precisão as fases de nitretos presentes na superfície das amostras tratadas nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C. No difratograma referente à Figura 45(a), (b) e (c) observa-se que a fase ε é texturizada ao longo da direção $\langle 002 \rangle$, para a temperatura de nitretação de 400°C, com parâmetros de rede $a = 2,708(2)\text{\AA}$ e $c = 4,388(6)\text{\AA}$, dando uma razão $c/a = 1,620$. Utilizando a correlação entre os parâmetros de rede e a quantidade de nitrogênio

no trabalho descrito por Jack^[49] (ver Figura 30), encontrou-se a estequiometria $\text{Fe}_{3,05}\text{N}$ para esta fase, concordando com a fase utilizada no ajuste do espectro de CEMS desta amostra. As fases γ' e $\alpha\text{-Fe}$ também se encontram presentes nesta amostra, com reflexões de pequena intensidade, enquanto os difratogramas das amostras nitretadas à temperatura de 450°C , mostram a presença das fases α , ε e γ' . Para $T = 500^\circ\text{C}$, apenas precipitados ε e γ' estão presentes, Figura 45(b).

São os seguintes os parâmetros de rede para a fase ε , $a = 2,702(3)\text{\AA}$ e $c = 4,390(4)\text{\AA}$ em amostras nitretadas à temperatura de 450°C , fornecendo uma razão $c/a = 1,624$. Outra vez, utilizando-se a razão c/a ^[49], determinou-se a concentração entre a quantidade de átomos de ferro e nitrogênio na fase ε e encontrou-se a estequiometria de $\text{Fe}_{3,25}\text{N}$, que é semelhante ao nitreto determinado na medida de CEMS, Tabela XII.

Na outra amostra tratada a 500°C , os parâmetros de rede encontrados foram $a = 2,700(3)\text{\AA}$ e $c = 4,389(6)\text{\AA}$, dando uma razão $c/a = 1,625$ correspondente a uma mesma estequiometria para fase ε determinada na amostra nitretada a 450°C .

Analisando agora a amostra nitretada à temperatura de 550°C , foi constatada também a presença dos nitretos ε e γ' , Figura 45(d), apresentando uma diminuição na intensidade da fase γ' em relação às amostras nitretadas em $T \leq 500^\circ\text{C}$, prevalecendo a fase ε . Os parâmetros de rede determinados foram $a = 2,698(5)\text{\AA}$ $c = 4,380(6)\text{\AA}$, dando uma razão $c/a = 1,62$ correspondente a uma estequiometria de $\text{Fe}_{3,25}\text{N}$. Assim, a análise de difração de raios X forneceu para as quatro amostras em questão, uma estequiometria aproximada à da encontrada na espectroscopia Mössbauer. Como o conteúdo percentual de ferro destas duas estequiometrias difere de aproximadamente 1%, pode se dizer que a análise Mössbauer reflete as fases determinadas por raios X. A pequena discrepância dos dados de difração de raios X deve então ser atribuída a erros inevitáveis, ao utilizar

os dados gráficos do parâmetro de rede com o conteúdo de nitrogênio proposto por Jack^[49].

Com a determinação dos parâmetros de rede a e c , pode-se determinar a concentração de nitrogênio (em % atômica) na superfície das amostras, utilizando a equação de Wriedt^[77, 78]:

$$a = 2,525\text{\AA} + 0,00747\text{\AA} \times c_N \quad (27)$$

onde a é o parâmetro de rede e c_N é a concentração de nitrogênio em % atômica.

A Tabela XX mostra a concentração de nitrogênio na superfície das amostras, medida a partir da determinação do parâmetro de rede da fase ϵ , pela difração de raios X em função da temperatura de nitretação.

Tabela XX - Concentração de nitrogênio em função da temperatura de nitretação.

Temperatura (°C)	Concentração de Nitrogênio c_N (at.%)	Parâmetro de Rede (a) (Å)
400	24,49(5)	2,708(2)
450	23,69(7)	2,702(3)
500	23,42(4)	2,700(2)
550	23,16(1)	2,698(5)

CEMS - Com a utilização da espectroscopia Mössbauer (CEMS), foi possível confirmar os resultados de GAXD e quantificar as fases de nitretos presentes nas superfícies das amostras nitretadas a temperaturas entre 400 e 550°C. O espectro Mössbauer da amostra nitretada a 400°C, Figura 47(a) apresenta uma mistura de várias fases (Tabela XII) tendo como presença predominante, subespectros de linhas alargadas, $\Gamma = 0,35\text{mm/s}$ (largura do pico interno do espectro). Estes subespectros são referentes a 3 fases ϵ - ($\text{Fe}_{2,67}\text{N}$, Fe_3N e $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$), com valores de campo hiperfino de 205kOe, 236kOe e 218kOe. Outra fase presente é a γ' - Fe_4N , com dois sítios cristalográficos Fe(I) e Fe(II)_A , cujos campos hiperfinos são de 340kOe e 216kOe, não apresentando o sítio Fe(II)_B .

Pode-se observar também a presença do subespectro referente ao α -Fe, com uma porcentagem de 8% da área espectral.

Elevando-se a temperatura de nitretação para 450°C, Figura 47(b), a camada de nitreto formada apresenta também a coexistência das fases ε com 62% e γ' com 31,5% das áreas relativas do espectro, com a presença de uma pequena fração de 1,5% do α -Fe. Comparando os parâmetros deste espectro com o anterior observa-se que ambos apresentam valores de δ aproximados. Os valores de H e Γ , visualmente diferentes para os dois espectros, podem ser explicados pelas diferentes temperaturas em que se encontraram os dois substratos durante a nitretação.

Elevando ainda mais a temperatura, para 500°C, tem-se a presença das mesmas fases, apenas com modificações nas áreas relativas de cada uma delas, Figura 47(c). A porcentagem das áreas relativas é de 70,3% para fase ε e 22,7% para γ' , e pode-se observar uma diminuição da fração do α -Fe, em relação ao aumento da temperatura, causada pela maior solubilidade do nitrogênio na superfície.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 550°C o subespectro referente ao α -Fe desapareceu, prevalecendo as fases ε e γ' , com 80% e 12,5% das áreas relativas, conforme mostra o espectro CEMS da Figura 46(d). A fase γ' não apresentou um dos sítios Fe_{II} , cujo campo hiperfino é de 219kOe. Já a fase ε - $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ apresenta-se cristalina, com a presença dos dois sítios cristalográficos, com campos de 236kOe e 216kOe, com largura de linha $\Gamma=0,30\text{mm/s}$ o que evidencia uma ocupação ordenada dos interstícios octaédricos pelos átomos de nitrogênio. Portanto, na temperatura de nitretação de 550°C a fase predominante é a ε . O dubleto observado nos espectros com δ variando de 0,33mm/s a 0,35mm/s e ΔE_Q de 0,92 a 1,08mm/s. O valor de seus δ corresponde a

uma fase rica em nitrogênio e a variação pronunciada em ΔE_Q juntamente com os grandes valores de suas larguras de linha indica variações no ambiente de rede do ferro, o que sugere se tratar de uma fase de baixa cristalinidade^[5, 42]. Um dubleto com parâmetros Mössbauer semelhantes foi encontrado por Nakagawa, em camadas de nitretos obtidas por técnicas de “RF Sputtering”^[79]. Ele atribuiu o dubleto como pertencente a uma fase cfc, com estequiometria em torno de $\text{Fe}_{1.6}\text{N}$. Por associação, o dubleto encontrado no presente estudo será atribuído a uma fase de austenita distorcida $\text{Fe}_{1+x}(x < 1)$. Este dubleto aparece em todas as amostras de ferro nitretadas nas diversas condições de nitretação.

A evolução dos nitretos formados no tratamento de nitretação por plasma pode ser representada também pelas análises de Mössbauer, através das porcentagens das fases determinadas pelo refinamento dos espectros das amostras nitretadas em diferentes temperaturas (Figura 69). Por exemplo, a porcentagem da área espectral atribuída às fases $\epsilon\text{-Fe}_{2.67}\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_{3.2}\text{N}$, para amostra nitretada a 400°C durante 3h, foi tomada como 58% da do espectro total.

Figura 69 - Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas em corrente direta (DC) em diferentes temperaturas.

As medidas de espectroscopia Mössbauer e difração de raios X estão inteiramente consistentes com a composição química das camadas nitretadas próximas à superfície do ferro nitretado, embora alguns detalhes em particular sejam discriminados em cada uma das técnicas. Por exemplo, os nitretos ε e γ' estão presentes em todas as temperaturas de nitretação, com diferentes contribuições claramente indicadas pela difração de raios X e confirmada pelas medidas de espectroscopia Mössbauer.

A maior presença da fase ε , em todas as amostras, é devida à quantidade de carbono existente no substrato (0,02% em massa), que segundo Sun e Bell^[80] facilita a formação da fase ε na camada de compostos. O comportamento de formação de fases observado por Kurny^[81] quando nitretou o ferro ARMCO (com 99,99% de pureza), foi o da obtenção apenas da fase γ' .

As medidas de Mössbauer também enfatizam alguns aspectos não sugeridos pelas medidas de difração de raios X. Por exemplo, baseado nos dados de difração de raios X não é possível discriminar os precipitados $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2 \leq x \leq 3,2$) com diferentes estequiometrias. Contudo, como os nitretos são metaestáveis, tendo diferentes parâmetros hiperfinos, principalmente campos hiperfinos diferentes, fica fácil discriminá-los pelos ajustes dos espectros Mössbauer.

A razão da área espectral ε/γ' de CEMS, obtida através da Figura 69, para a amostra nitretada a $T = 550^\circ\text{C}$, é aproximadamente 6,4 e de 1,7 para $T = 400^\circ\text{C}$. Portanto, a camada ε na amostra nitretada a $T = 550^\circ\text{C}$ é muito mais espessa do que a formada a $T = 400^\circ\text{C}$, confirmando os resultados observados nas medidas de difração de raios X. Baseado nas medidas de microdureza, análises de MEV e dados de GAXD e CEMS, pode-se dizer que a dureza da camada nitretada em diferentes temperaturas cresce com o aumento da fase ε , confirmando a maior dureza desta fase em relação à γ' ^[82].

Desgaste seguido de CEMS - As análises de Mössbauer que representam a constituição das camadas composta e de difusão, para os desgastes de 5, 10 e 50 μm , realizados nas amostras nitretadas nas diferentes temperaturas, apresentam as mesmas fases formadas, mas com proporções diferentes. Por exemplo, para o ferro nitretado a $T = 500^\circ\text{C}$ o espectro da superfície é constituído principalmente das fases $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, enquanto que o espectro abaixo da superfície (camada de compostos) é formado principalmente do nitreto ε e da fase $\alpha\text{-Fe}$, com uma pequena quantidade relativa do nitreto γ' ($\approx 2\%$). Neste caso, a fase ε é caracterizada por quatro nitretos $\varepsilon\text{-(Fe}_{2,47}\text{N, Fe}_{2,67}\text{N, Fe}_3\text{N e Fe}_{3,2}\text{N)}$, enquanto o nitreto $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ apresenta um único sítio de ferro com campo hiperfino $H = 340\text{kOe}$, diferente do espectro da superfície, que apresenta três sítios de ferro, Tabela XIV. Como pode se ver da Figura 49(c) e (d), a zona de transformação e a camada de difusão, além de serem constituídas dos mesmos componentes da Figura 49(b) apresentam o subespectro do nitreto $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ em pequena quantidade, Tabela XIII.

A formação da fase ε na camada de difusão pode ser explicada pelo aumento na quantidade de carbono. A razão para este crescimento de carbono na frente de nitretação por plasma está nas tensões provocadas pelo nitrogênio na camada nitretada, causando a difusão do carbono para regiões livres de tensões, isto é, para regiões próximas a superfície e para a camada de difusão^[74, 80].

7.1.2 Fe nitretado em tempos diferentes

Microdureza - As medidas de microdureza das amostras nitretadas variando o tempo de nitretação de 1 a 6h (com temperatura de 500°C e pressão de 6mbar em corrente direta) apresentaram um largo intervalo de microdureza entre

190 – 460HV. Nota-se que a dureza aumenta com o tempo de nitretação até 3h, quando a maior dureza superficial das amostras nitretadas é alcançada, isto é 460HV. Para tempos de nitretação maiores a dureza tende a diminuir, chegando ao valor de 310HV para amostras nitretadas com tempo de 6h, como pode se ver na Figura 50. Segundo Kuppusami^[83], isto pode ser devido ao fato de que, quanto mais alto o tempo de tratamento, as amostras estarão mais expostas à produção de precipitados de nitretos grandes (como γ' -Fe₄N na forma de agulhas) dentro da camada, ocasionando a diminuição da dureza superficial. Quanto ao valor elevado da dureza superficial de 460HV da camada nitretada para estas amostras, pode ser explicado pelos trabalhos desenvolvidos por O'brien^[84], Endenhofer^[85] e Inal^[86]. Eles observaram que aumentando a concentração de nitrogênio na superfície havia a formação de precipitados muito finos (nitretos), aumentando assim a resistência e a dureza de algumas ligas metálicas pela formação destes pequenos precipitados uniformemente dispersos.

A evolução dos nitretos na camada de compostos para amostras nitretadas, em diferentes tempos pode ser determinada pela profundidade da camada nitretada com dureza de 200HV, como função da raiz quadrada do tempo de nitretação, mostrada na Figura 70. Como esperado, o crescimento obedece a uma lei parabólica^[87, 88] com o tempo de tratamento, já que o processo é difusivo.

Figura 70 - O “hard case” como função da raiz quadrada do tempo de nitretação.

Metalografia - As camadas nitretadas, formadas em diferentes tempos de nitretação, possuem características semelhantes entre si, como a camada de compostos e a de difusão mostrada na Figura 50. A única diferença observada entre as amostras está na evolução da espessura da camada nitretada, que cresce com o aumento do tempo de nitretação.

A camada de difusão de todas as amostras contém nitretos dispersos γ' (forma de agulhas), α'' (forma de plaquetas), além dos poros intrínsecos advindos do processo de fundição, Figura 44.

Difração de raios X - As análises de GAXD para os diferentes tempos de tratamento mostram que a camada superficial é constituída essencialmente de precipitados ε -Fe₃N e γ' -Fe₄N, não havendo evidências de reflexões da matriz (essencialmente α -Fe), como nas amostras nitretadas a temperaturas menores que 500°C. A camada de nitreto ε é altamente texturizada ao longo da direção $\langle 002 \rangle$ com mistura da fase γ' , para os tempos de nitretação $t < 5$ h. Este comportamento é diferente para amostra nitretada por 6h, onde a orientação preferencial é encontrada na direção $\langle 101 \rangle$. Com o aumento da temperatura de tratamento, outros picos da fase ε começam a aparecer, tais como o (103), (102), (100), (200) e (201).

Os parâmetros de rede para a fase ε obtidos nas amostras nitretadas nos tempos de 1 e 2h, Figura 45(a) e (b), a partir dos dados de raios X são: $a=2,689(3)\text{\AA}$, $c= 4,389(6)\text{\AA}$ e $a= 2,698(3)\text{\AA}$ $c= 4,380(5)\text{\AA}$, respectivamente, originando uma razão $c/a = 1,63$. Utilizando a mesma correlação entre os parâmetros de rede e a quantidade de nitrogênio para as amostras nitretadas em diferentes temperaturas, determinou-se a estequiometria ε -Fe_{3,25}N para esta fase pobre em nitrogênio, confirmada pelas medidas de CEMS (Tabela XIV) que

apresentaram uma porcentagem das áreas relativas de 83,5% para fase γ' -Fe₄N, com menor concentração de nitrogênio.

Para tempos maiores que $T \geq 3\text{h}$ os parâmetros de rede $a=2,703(2)\text{\AA}$ $c=4,386(4)\text{\AA}$ determinados resultaram em uma razão $c/a=1,622$ aproximada para todas as amostras, determinando uma estequiometria de ϵ -Fe_{3,25}N, bem próxima a encontrada nas medidas de CEMS (Tabela XIV).

A Tabela XXI mostra a concentração de nitrogênio na superfície das amostras, medida a partir da determinação do parâmetro de rede da fase ϵ pela difração de raios X, em função do tempo de nitretação.

Tabela XXI- Concentração de nitrogênio em função da temperatura de nitretação.

Tempo (h)	Concentração de Nitrogênio $c_N(\text{at.}\%)$	Parâmetro de Rede (a) (Å)
1	21,95(3)	2,689(2)
2	23,16(4)	2,698(2)
3, 4, 5 e 6	23,20(4)	2,703(2)

CEMS - O espectro de CEMS de uma amostra nitretada por 1h, Figura 53(a) mostra a predominância da fase γ' -Fe₄N (Tabela XIV), composta por três subespectros referentes aos sítios de ferro, sendo dois Fe(II)_A e Fe(II)_B com um campo hiperfino de 216kOe e o outro Fe_I de 338kOe. Também foi identificada a fase ϵ , com campos de 215 e 295kOe, correspondendo aos nitretos Fe₃N e Fe_{3,2}N, respectivamente, numa proporção menor do que a da fase γ' . Também pode-se observar a presença de um sexteto referente ao α -Fe pertencente ao substrato, indicando que a solubilidade do nitrogênio na amostra não foi total e outro subespectro referente a um dubleto com valor de $\Delta E_Q = 0,99\text{ mm/s}$ e $\delta = 0,35\text{ mm/s}$.

Aumentando-se o tempo de tratamento para 2h, Figura 53(b), as fases encontradas neste espectro são basicamente as mesmas, ocorrendo apenas um decréscimo na área do subespectro α -Fe, indicando um pequeno aumento na

solubilidade do nitrogênio na camada, bem como no subespectro referente ao sítio de ferro $\text{Fe}_I(\text{A})$ da fase γ' - Fe_4N . Há também um sensível aumento nas áreas relativas a cada subespectro da fase ε , em relação à amostra nitretada durante 1h.

Quando o tempo de nitretação foi de 3h, Figura 53(c), as fases ainda permaneceram as mesmas. No entanto houve uma inversão nos valores das áreas relativas das fases γ' e ε , sendo que a fase preponderante agora é a ε . O dubleto desconhecido ainda aparece com $\Delta E_Q = 0,99\text{mm/s}$ e $\delta = 0,35\text{mm/s}$. Já a fase $\alpha\text{-Fe}$ desapareceu, indicando uma alta solubilidade do nitrogênio e o aumento da espessura da camada.

Para o tempo de nitretação igual a 4h, Figura 53(d), os quatro sextetos da fase ε e os dois da fase γ' fornecem um ajuste razoável. Contudo, um bom ajuste do espectro desta amostra só foi possível com a inclusão do subespectro $\alpha\text{-Fe}$ e do dubleto, $\Delta E_Q = 0,99\text{ mm/s}$ e $\delta = 0,35\text{mm/s}$, mas com pequenos valores das áreas relativas (%), ver Tabela XIV. A maior contribuição para o espectro na amostra nitretada por 4h vem dos subespectros, com um campo hiperfino de 236kOe e outro com 205kOe, referentes à fase $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$, mas com valor de área relativa menor do que da amostra com 3h de tratamento, com relação à fase $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$. A fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$ que agora apareceu, pode ser interpretada como uma transição de fase para $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Já o reaparecimento da fase $\alpha\text{-Fe}$ é uma indicação de que a espessura da camada, para alguns pontos da amostra, é menor do que a penetração atingida pela técnica de CEMS (aproximadamente $0,3\mu\text{m}$), pois a análise metalográfica desta amostra mostrou falhas na camada nitretada.

Nitretando em tempos ainda maiores a fase ($\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$) desaparece, confirmando o caráter de fase de transição. Como se pode ver na amostra nitretada

com tempo de 5h, Figura 53(e), o valor da área relativa do subespectro de campo hiperfino 236kOe e $IS = 0,33\text{mm/s}$ da fase $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$, volta a crescer.

Por último, tem-se a amostra que foi nitretada por 6h, Figura 53(f). Esta amostra apresentou um espectro de Mössbauer com predominância da fase ϵ , com aproximadamente 85% da área espectral relativa, de acordo com a tendência observada na amostra nitretada por 4h, Figura 71. Os espectros de CEMS destas amostras confirmam as medidas de difração de raios X com incidência rasante, com parâmetros hiperfinos que podem ser atribuídos aos nitretos $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$.

A evolução dos nitretos de ferro com o aumento do tempo de tratamento pode ser representada também pelas análises Mössbauer, obtida pelas porcentagens das fases determinadas pelo refinamento dos espectros das amostras nitretadas em função do tempo, Figura 71. Utilizando o mesmo processo de análise nas medidas variando a temperatura de nitretação, a porcentagem da área espectral atribuído aos nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$ foram somadas e apresentadas como um nitreto $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$. Os resultados da Figura 70 são consistentes com as medidas de GAXD com incidência rasante, com referência ao crescimento da fase ϵ .

Figura 71 – Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas em corrente direta (DC), em diferentes tempos.

As razões ε/γ' obtidas para CEMS, para os diferentes tempos de nitretação, indicam que a camada da fase γ' é mais espessa do que a de ε até $t \leq 2h$, quando há uma alteração em $t \geq 3h$ e a camada da fase ε passa a ser mais espessa, como mostra a Figura 71. Este comportamento provavelmente pode ser explicado pela pequena concentração de nitrogênio para as amostras nitretadas em tempos menores que 2h onde predomina a fase γ' . Porém, quando $t \geq 3h$ há uma concentração maior de nitrogênio e a fase ε é favorecida^[75] (ver Tabela XXI).

Desgaste seguido de CEMS - As análises dos espectros Mössbauer para os vários desgastes apresentam diferenças nas quantidades das fases presentes na camada nitretada. A concentração relativa das várias fases no ferro, em profundidades diferentes na camada de compostos, como pode ser visto na Tabela XVII, mostra que a quantidade da fase α aumenta com a profundidade, enquanto a quantidade do nitreto γ' decresce sensivelmente. Estes resultados mostram que a quantidade de nitrogênio na camada mais externa (superfície) é alta e decresce com a profundidade.

Os desgastes da camada nitretada dessas amostras apresentaram o mesmo comportamento observado na sistemática relativa à variação de temperatura (ver tabela XVII) para amostra nitretada durante $t=6h$, com predominância da fase ε em relação a fase γ' .

7.1.3 Fe nitretado em diferentes frequências

Microdureza - Na amostra tratada com frequência de 10kHz (com temperatura de 500°C durante 3h em corrente alternada), a dureza máxima atingida foi de aproximadamente 251HV enquanto que na amostra nitretada com frequência de 2kHz, a dureza máxima determinada foi de aproximadamente 330HV. Voltando

às micrografias das camadas nitretadas, assim como aos perfis de microdureza correspondentes, constata-se quase nenhuma diferença nas espessuras das camadas, como pode se ver na Figura 55.

Comparando os efeitos da frequência na cinética de crescimento da camada de compostos é interessante observar a diminuição na espessura da camada com o aumento da frequência, principalmente entre as amostras nitretadas com 2 e 4kHz. Uma possível explicação é que o bombardeamento pulsado da superfície, para a amostra nitretada com frequência de 2kHz é que o tempo em que o plasma fica ligado e portanto, bombardeando a superfície, é maior do que para amostra nitretada com frequências iguais ou maiores que 4kHz, e por consequência, a absorção do nitrogênio na superfície é maior, como mostra a Tabela XXII.

Metalografia - Analisando as micrografias eletrônicas, podem ser observados aspectos microestruturais das camadas nitretadas. Três regiões podem ser observadas na Figura 56(a): uma região compacta, constituída de uma mistura de $\epsilon + \gamma'$ na camada de compostos, seguida por uma zona de transformação austenítica e finalmente uma camada de difusão de nitrogênio adjacente ao substrato. As Figuras 56(b), (c), (d) e (e) apresentam duas regiões distintas. A primeira é a camada de compostos, constituída pela mistura de $\epsilon + \gamma'$. A segunda, continuação dessa primeira, estende-se até a matriz e é denominada camada de difusão. Comparando-se estas camadas com aquela da Figura 43(c), com plasma em corrente direta ($T = 500^\circ\text{C}$ e $t = 3\text{h}$), observa-se o mesmo aspecto microestrutural das camadas como as da Figura 56(a). Uma razão para esta semelhança é que a variação da taxa de bombardeamento no plasma pulsado (com frequência de 2kHz), não seja suficiente para provocar mudanças consideráveis em relação ao plasma em corrente direta. Quando se aumenta a frequência do plasma, a área de transformação austenítica desaparece, como mostrado nas Figuras 56(b), (c), (d) e

(e), ou seja, quando há um decréscimo da taxa de bombardeamento. O aspecto típico microestrutural das camadas nitretadas, para as frequências de 4, 6, 8 e 10kHz, não apresenta modificação apreciável que se possa atribuir aos parâmetros do processo.

Difração de raios X - As análises de GAXD das camadas superficiais nitretadas consistem essencialmente de ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N. Todas as amostras nitretadas em diferentes frequências apresentam uma orientação preferencial ao longo da direção <002>. As reflexões da fase γ' estão presentes em todos os espectros (Figura 57) e crescem com o aumento da frequência. Portanto, a contribuição da fase γ' é mais significativa para a frequência de 10kHz.

Os parâmetros de rede para a fase ϵ obtidos nas amostras nitretadas nas frequências de 2 e 4kHz, Figura 57(a) e (b), a partir dos dados de raios X são: $a = 2,704(2)\text{\AA}$, $c = 4,380(6)\text{\AA}$ e $a = 2,703(3)\text{\AA}$, $c = 4,382(6)\text{\AA}$, respectivamente, dando uma razão $c/a = 1,621$. Analogamente ao que foi calculado na seção 7.1.1, encontrou-se a estequiometria ϵ -Fe_{3,10}N para esta fase, confirmada pelas medidas de CEMS (Tabela XVI) que apresentaram uma porcentagem das áreas relativas dos nitretos ϵ -Fe₃N e ϵ -Fe_{3,2}N, aproximadamente. Para frequências maiores que 4kHz, a razão c/a também aumentou para um valor de 1,623 ($a = 2,702(2)\text{\AA}$, $c = 4,386(6)\text{\AA}$, correspondente a uma concentração entre a quantidade de átomos de ferro e nitrogênio na fase ϵ com estequiometria de Fe_{3,3}N.

A Tabela XXII mostra a concentração de nitrogênio na superfície das amostras, calculada de maneira análoga à da seção 7.1, a partir da determinação do parâmetro de rede da fase ϵ pela difração de raios X, em função da frequência do plasma.

Tabela XXII - Concentração de nitrogênio em função da frequência de nitretação, determinados pela expressão dada na referencia [77, 78].

Frequência (kHz)	Concentração de Nitrogênio $c_N(\text{at.}\%)$	Parâmetro de Rede a (Å)
2	23,96(6)	2,704(2)
4	23,82(8)	2,703(3)
6, 8 e 10	23,69(6)	2,702(2)

CEMS - As medidas de CEMS são consistentes com as de GAXD.

Os espectros Mössbauer das amostras, variando a frequência, apresentaram também, como nas outras sistemáticas, uma mistura de várias fases, tendo ε e γ' como fases preponderantes. Outra fase encontrada consiste de dubleto com δ variando de 0,30mm/s a 0,35mm/s e ΔE_Q de 0,92mm/s a 1,11mm/s, atribuída a uma fase metaestável de $\text{Fe}_{1+x}\text{N}(x < 1)^{[42]}$.

A evolução do nitreto de ferro, apresentada pelo gráfico da área espectral como função da frequência de nitretação, é mostrada na Figura 72. Usando o mesmo processo de análise utilizado nas medidas variando a temperatura de nitretação a porcentagem da área espectral atribuído aos nitretos ε - $\text{Fe}_{2,67}\text{N}$, ε - Fe_3N e ε - $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ foram somadas e apresentadas como um nitreto ε - Fe_xN . Quanto ao decréscimo da área espectral da fase ε , observada na Figura 72 a explicação para este comportamento seria no baixo potencial de nitretação^[85], que favorece a formação da fase γ' .

Figura 72 - Área espectral relativa de CEMS para as amostras nitretadas em corrente alternada, com diferentes frequências.

Desgaste seguido de CEMS - Na Figura 59(a) - (d) estão apresentados os espectros de CEMS da camada superficial e depois dos desgastes de 5, 10 e 50 μm , do ferro nitretado em corrente alternada com frequência de 2kHz, respectivamente. A figura 59(b) apresenta uma camada constituída principalmente da fase ϵ . A Figura 58(c) mostra o espectro depois da remoção de 10 μm , referente à zona de transformação, formada principalmente da fase ϵ , com uma pequena quantidade de $\alpha\text{-Fe}$, Fe_{1+x}N ($x < 1$) e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Finalmente, o espectro referente à matriz do $\alpha\text{-Fe}$, após a remoção de 50 μm , Figura 59(d). Através dos ajustes destes espectros pode se observar, de maneira análoga, espectros das amostras nitretadas em diferentes temperaturas e tempos, o aumento da fase ϵ com a profundidade, Tabela XVII. Este comportamento repete-se para amostras de ferro nitretadas com frequência de 10kHz, como pode ser verificado na Tabela XVIII, referente aos espectros da figura 60.

7.2 ANÁLISES DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI H12

Analizando os difratogramas de raios X conclui-se que a espessura da camada de compostos efetiva é maior que o alcance efetivo sondado pela radiação do $\text{CuK}\alpha$ ^[89], aproximadamente de $10\mu\text{m}$. A camada de compostos consiste essencialmente de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. A camada de carbonitretos ϵ é altamente texturizada na direção $\langle 101 \rangle$ para a amostra nitretada por 1h, mas mostra um claro caráter policristalino para tempos de nitretação crescentes. As reflexões γ' estão virtualmente ausentes do difratograma da amostra nitretada por 1h e aparecem e crescem monotonicamente com o aumento do tempo de nitretação, Figura 61. Este comportamento é um pouco diferente do encontrado para as amostras nitretadas em corrente alternada. Como pode se ver na Figura 62, a intensidade normalizada da reflexão $\epsilon\{100\}$ para amostra nitretada por 1h de é aproximadamente 70% da que foi medida para a amostra nitretada durante 6h. Portanto, para o passo inicial do processo de nitretação, a contribuição da componente γ' é mais significativa para as amostras nitretadas em corrente alternada do que para as nitretadas em corrente direta.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 61 e 62 sugerem que a situação é revertida após 4h. Esta tendência pode ser melhor apreciada pelas medidas de difração de raios X com ângulo de incidência rasante, como mostrada claramente na Figura 63, para amostras nitretadas durante 6h. A intensidade normalizada de $\gamma'\{200\}$ é de 0,17 para as amostras nitretadas em corrente alternada e 0,29 para as nitretadas em corrente direta.

Os espectros de CEMS para as amostras do aço AISI H12 sem nitretação confirmam as medidas de difração de raios X (DRX) com os parâmetros hiperfinos, e podem ser atribuídos à martensita $\alpha'-(\text{Fe}, \text{C}, \text{N})$ ^[90]. Os espectros de CEMS mostrados na Figura 63 foram ajustados pela adição de subespectros

correspondentes a α' , γ' , ε_3 e ε_x , com parâmetros hiperfinos apresentados na Tabela XIX, os quais são bastante similares aos previamente publicados^[58, 59, 61, 62, 63, 64, 91].

O subespectro ε_3 representa o carbonitreto $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}(\text{C}, \text{N})$, enquanto que ε_x corresponde a $\varepsilon\text{-Fe}_x(\text{C}, \text{N})$, com $2 \leq x \leq 3,2$. Um ajuste típico de um subespectro é ilustrado na Figura 45, para uma amostra nitretada durante 1h. Estes espectros foram ajustados com 30% de α' , 30% de γ' , 33 % de ε_3 e 7% de ε_x . O espectro de CEMS para uma amostra nitretada em corrente alternada, Figura 63, consiste de 31% de α' , 20% de γ' , 33 % de ε_3 e 16% de ε_x . Para tempos de nitretação $t \geq 2$ h, todos os espectros de CEMS são semelhantes em ambos os processos. Diferenças secundárias, como mostradas pelas áreas espectrais relativas, só podem ser discriminadas pelos procedimentos de ajuste. Estas tendências são também observadas nas medidas de CXMS, como pode se visto nas Tabelas XXIII e XXIV.

Tabela XXIII – Áreas espectrais relativas de CEMS e CXMS para amostras nitretadas nas condições de corrente direta.

Tempo de nitretação (h)	α' CEMS/ CXMS	α'' CEMS/ CXMS	γ CEMS/ CXMS	γ' CEMS/ CXMS	$\varepsilon_{3,2}$ CEMS/ CXMS	ε_x ($x < 3.2$) CEMS/ CXMS
1	30/49	0/13	0/5	30/4	33/19	8/10
2	14/--	0/--	0/--	23/--	54/--	9/--
3	12/42	0/6	0/0	25/12	54/34	9/7
4	12/39	0/5	0/2	25/10	53/37	10/7
5	--/42	--/8	--/3	--/13	--/29	--/5
6	7/--	0/--	0/--	35/--	51/--	7/--

Tabela XXIV - Áreas espectrais relativas de CEMS e CXMS para amostras nitretadas nas condições de corrente alternada.

Tempo de nitretação (h)	α' CEMS/ CXMS	α'' CEMS/ CXMS	γ CEMS/ CXMS	γ' CEMS/ CXMS	$\varepsilon_{3,2}$ CEMS/ CXMS	ε_x ($x < 3.2$) CEMS/ CXMS
1	30/48	0/10	0/4	20/7	33/26	16/5
2	10/--	0/--	0/--	19/--	64/--	7/--
3	7/40	0/9	0/2	21/7	66/35	6/7
4	11/0	0/--	0/--	25/--	54/--	10/--
5	--/40	--/10	--/2	--/11	--/33	--/4
6	5/--	0/--	0/--	24/--	61/--	11/--

A perspectiva geral da evolução de camada de compostos é ilustrada através do gráfico das áreas espectrais relativas, (ver Tabela XXIII), como uma função do tempo de nitretação. A Figura 73, das amostras nitretadas em corrente alternada juntamente com a Figura 74 das amostras nitretadas em corrente contínua são consistentes com as medidas de difração de raios x na qual concordam com o crescimento da camada de compostos com o tempo de nitretação. Por exemplo, a área espectral relativa atribuída a $\varepsilon_{3,2} + \varepsilon_x$ (referente a fase ε nas Figuras 73 e 74) conta com 49% do espectro total da amostra AC e 40% da DC, em acordo com a Figura 61 e 62. Além de que as amostras DC apresentam um aumento notável da componente γ' (ver Figura 74) para tempos de nitretação $t > 3h$, confirmando os resultados mostrados na Figura 63.

Figura 73 - Áreas espectrais relativas para os espectros de CEMS (símbolos abertos) e CXMS (símbolos fechados) de amostras em corrente alternada (AC).

Figura 74 - Áreas espectrais relativas para os espectros de CEMS (símbolos abertos) e CXMS (símbolos fechados) da amostra em corrente direta (DC).

A presença do carbono na matriz do aço, em adição ao aumento da concentração devido à contaminação do tratamento, pode induzir à formação precipitados θ -Fe₃C. Os parâmetros desta fase^[92] foram utilizados no ajuste dos espectros de CXMS, mas foram logo descartados, pois não deu ajuste. Como

esperado, precipitados de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ foram observados nos espectros de CXMS, como uma consequência do resfriamento lento. Nas discussões abaixo, a pequena área espectral atribuída ao nitreto $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ não foi considerada. As medidas de CXMS têm também sugerido a existência de pequenas quantidades de austenita γ próxima à camada de difusão. O duplete quadrupolar presente no espectro de CXMS tem sido observado no ferro submetido a sucessivas implantações de nitrogênio e carbono, mas não foi atribuído a nenhum nitreto ou carboneto conhecido^[62]. Foram propostos um duplete e um singleto com $\delta_{\text{Fe}} = -0,12\text{mm/s}$ atribuídos à austenita, contendo carbono e nitrogênio. Fora das condições de equilíbrio, a formação de uma fase austenítica não é possível abaixo de 567°C . Contudo, tanto a nitretação por plasma, como a implantação iônica, são tratamentos não constantes (equilibrados). Em um trabalho prévio, Kurny^[81] explicou a formação da austenita durante a nitretação do ferro ARMCO, considerando a possibilidade de difusão do nitrogênio da fase γ' supersaturada para a matriz α , que fica muito rica em nitrogênio e eventualmente transforma-se em austenita. É interessante notar que as condições experimentais usadas por esses autores são bem parecidas com utilizadas neste trabalho. A austenita de Fe-N foi também observada no aço 38NCD4^[93] e no ferro, implantados com nitrogênio^[94].

Além da proposta de Kurny acima, um outro mecanismo plausível pode ser associado ao aquecimento localizado induzido pelo bombardeamento iônico de alta energia, elevando a temperatura local acima da média do valor medido pelo termopar. A formação da austenita tem sido atribuída a este mecanismo, em materiais implantados com nitrogênio^[93]. A região rica de carbono, próxima à camada de difusão pode se comportar localmente como um aço alto carbono. Assim, depois da sua formação, por um ou outro mecanismo descrito acima, a austenita pode ser retida à temperatura ambiente, devido à grande

quantidade de carbono presente. Infelizmente, a austenita é observada em pequena quantidade, que está abaixo do limite de detecção do DRX. A austenita é detectada pelas medidas Mössbauer, pois é uma componente paramagnética, com subespectros compostos de um dubleto e um singleto, que pode ser facilmente distinguida dos sextetos magnéticos de outras componentes.

Dentro das limitações experimentais, todas estas técnicas fornecem perfis de profundidade semelhantes. A espessura da camada de compostos pode ser estimada da Figura 66, pela avaliação visual. Por outro lado, a espessura do “hard case” pode ser estimada dos perfis de microdureza, assumindo arbitrariamente 800HV como a mínima dureza da camada nitretada. A dureza do aço H-12 temperado, antes de nitretado é de $600 \pm 50\text{HV}$. Como ilustrado na Figura 66, a espessura do “hard case” é de aproximadamente $45\mu\text{m}$ para as amostras nitretadas em corrente direta durante 3h e de $85\mu\text{m}$ para as nitretadas durante 4h. As espessuras das camadas composta e do “hard case”, como uma função do tempo de nitretação, são mostradas na Figura 75, para todas as amostras em corrente direta e corrente alternada. As semelhanças entre as curvas são notáveis. Para tempos de nitretação $t \leq 3\text{h}$ a espessura da camada de compostos e do “hard case” em corrente alternada são mais espessas do que em corrente direta, enquanto que o inverso é verdadeiro para tempos de nitretação maiores do que 3h. Este comportamento é apoiado pelas medidas de microanálise eletrônica. Como pode se ver na Figura 68, a espessura do perfil da amostra nitretada em DC, com tempo de nitretação de 4h, é maior do que a da amostra em corrente alternada, enquanto que dentro do erro experimental, é semelhante ao tempo de nitretação de 3h.

As medidas do perfil de carbono foram realizadas, mas o grande espalhamento dos dados não permite estabelecer uma interpretação conclusiva. No interior da Figura 68 está apresentado um dos perfis mais regulares do carbono

obtidos. Apesar do espalhamento e da falta de reprodutibilidade do padrão, todos os perfis de carbono mostram esta mesma tendência.

Figura 75 – Espessura da camada de compostos e do “Hard case” como uma função do tempo de nitretação para as amostras em corrente direta (DC) e corrente alternada (AC).

O “hard case”, como uma função da raiz quadrada do tempo de nitretação, mostrada na Figura 76, representa a cinética de crescimento da camada de compostos, para as amostras tratadas em corrente direta e corrente alternada. A curva da Figura 76(a) obedece à lei parabólica, embora a tendência de saturação seja sugerida para tempos de nitretação $t > 5\text{h}$. A curva da Figura 76(b) é claramente derivada da lei parabólica. O crescimento da camada de compostos das amostras (AC) acontece em passos com diferentes cinéticas. No estágio inicial ($t < 3\text{h}$) a taxa de crescimento da camada de compostos é maior do que no estágio final ($t > 2\text{h}$). Resultados similares foram relatados em vários trabalhos utilizando nitretação por plasma^[75, 82, 87, 88, 94, 95].

Figura 76 - "Hard case" como uma função da raiz quadrada do tempo de nitretação para as amostras em (a) corrente direta (DC) e (b) corrente alternada (AC).

As medidas de espectroscopia Mössbauer e de difração de raios X estão inteiramente consistentes com a composição química das camadas nitretadas próximas à superfície, embora alguns detalhes em particular são discriminados em cada uma das técnicas. Por exemplo, o crescimento do carbonitreto ϵ na camada é claramente indicado pela difração de raios X, para amostras nitretadas durante 1h em corrente direta, enquanto que para corrente alternada, uma camada policristalina, incluindo uma orientação fortuitamente cristalina é fortemente sugerida (ver Figura 61 e 62). Amostras preparadas em diferentes grupos apresentaram sistematicamente este tipo de comportamento, que parece ser um fenômeno dependente do processo. Uma possível explicação pode ser o bombardeamento contínuo da superfície pelos ions energéticos, que ocorre quando o plasma em corrente direta é usado, comparado com a interrupção, quando o plasma pulsado é usado. Assim, o carbonitreto ϵ da camada externa é continuamente bombardeado durante o processo em corrente direta e para tempos

menores que 1h a camada permanece fina, favorecendo a retenção da textura ou da orientação preferencial $\langle 101 \rangle$. Para tempos maiores, a camada de carbonitreto ϵ é espessa o suficiente e a textura é destruída. Pelo contrário, para o processo em corrente alternada o bombardeamento iônico é essencialmente limitado pelo ciclo de trabalho. Enquanto isso, a nitretação é sustentada pelas espécies ativas^[96], e o crescimento da camada de compostos externa destrói a textura $\langle 101 \rangle$, até mesmo para tempos de nitretação menores.

As medidas de Mössbauer também enfatizam alguns aspectos não sugeridos pelas medidas de difração de raios X. Por exemplo, baseado nos dados de difração de raios X não é possível discriminar os precipitados $\epsilon\text{-Fe}_x(\text{C}, \text{N})$ com diferentes estequiometrias. Contudo, como estes carbonitretos são metaestáveis, apresentando diferentes parâmetros hiperfinos, principalmente campos hiperfinos diferentes, fica fácil discriminá-los pelos ajustes dos espectros Mössbauer, como mostrado na Figura 46. O propósito principal aqui não é o de distinguir entre diferentes carbonitretos ϵ , mas comparar a dependência das áreas espectrais relativas de ϵ (isto é $\epsilon_x + \epsilon_{3,2}$) e γ' , nas condições de nitretação em corrente direta e corrente alternada.

Como mostrada nas Figuras 73 e 74, a razão da área espectral CEM ϵ/γ' para amostra nitretada a $t = 1\text{h}$ é de aproximadamente 2,5 para amostras nitretadas em corrente alternada (AC) e 1,3 para amostras nitretadas em corrente direta (DC). Portanto, a camada ϵ na amostra nitretada em corrente alternada é muito mais espessa do que em corrente direta, confirmando o argumento utilizado na discussão da textura $\langle 101 \rangle$, observada na medida de difração de raios X. Comparando os efeitos dos processos DC e AC, no crescimento cinético da camada de compostos, é interessante observar a evolução da camada γ' . A área espectral de γ' é aproximadamente constante, entre 20 e 25%, para espectros

CEMS e entre 8 e 10 % para espectros CXMS, para todas as amostras AC, enquanto varia consideravelmente, como função do tempo de nitretação, para as amostras DC. A Figura 74 mostra uma tendência de crescimento de γ' e um decréscimo de α' para espectros de CXMS. Este comportamento sugere que a camada de compostos em DC ($\epsilon + \gamma'$) é mais espessa do que em AC, para tempos de nitretação $t > 4h$, em acordo com a Figura 75.

Como esperado, os perfis de nitrogênio são inteiramente consistentes com as medidas de microscopia ótica e microdureza, Figuras 66, 67, 68 e 75. Diferentemente, as medidas dos perfis de carbono foram bastante dispersas, para todas as amostras, referente às regiões ricas em carbono observadas próximas à interface camada de compostos/matriz do aço, como ilustrado na Figura 68. Em adição ao carbono pré-existente na matriz do aço, resíduos de moléculas de gás na câmara de vácuo, durante a preparação da amostra, bem como o carbono que permanece depois do polimento mecânico, são os principais fatores responsáveis pela contaminação de carbono próximo da superfície. Tal contaminação tem sido descrita durante a implantação do Ti por Singer^[97]. Portanto, enquanto o perfil de nitrogênio para amostras equivalentes de grupos diferentes é quase o mesmo, o perfil de carbono parece depender fortemente de algumas condições de preparação.

De acordo com o modelo de Sun and Bell^[98] a explicação da descarbonetação da região próxima da superfície e o enriquecimento de carbono na frente de nitretação por plasma está nas tensões provocadas pelo nitrogênio na camada nitretada, causando a redistribuição do carbono. Os átomos de carbono no aço difundem-se para regiões livres de tensões, isto é, para a superfície e para a camada de difusão.

Comportamento cinético - Os resultados mostrados na Figura 75 podem ser explicados através de dois mecanismos competitivos que ocorrem no

processo de nitretação por plasma (DC e AC). São eles: a “Sputtering Rate”(SR)^[99] e a “Radiation-Enhanced Diffusion” (RED)^[100, 101]. Espera-se que o SR seja mais importante do que RED, devido à camada de defeitos formada no interior da camada “sputtering”. Em consequência da continuidade do bombardeamento iônico, SR e RED são mais significativos em DC do que em AC. Portanto, a superfície da amostra DC é mais extensivamente bombardeada do que a da amostra AC e por esta razão, a camada de compostos AC é mais espessa do que a DC, para tempos menores que 3h.

Com o aumento do tempo de nitretação, o mecanismo RED começa a ser mais importante, pois a camada de defeitos se difunde, escapando dos efeitos de “sputtering”. Em tal condição, a camada de compostos no processo de nitretação em DC cresce mais rapidamente do que uma AC. Para um aumento maior para o tempo de nitretação (t_{sat}), os efeitos de SR e RED tornam-se equivalentes^[102] e a saturação global é atingida. A figura 75 sugere que $t_{sat} \geq 6h$ para a nitretação em CC e $t_{sat} > 6h$ para a nitretação AC. Da simulação da formação de nitretos de ferro durante a nitretação por plasma do α -Fe, foi obtido que a $t_{sat} \cong 4h$ ^[95]. Considerando o efeito do substrato no crescimento da camada de compostos, a simulação ajusta muito bem aos resultados experimentais obtidos. O tempo de saturação da Figura 75 é também bastante similar ao que foi publicado para o aço usado por Albarran^[75].

As transições de regime de taxa alta de crescimento da camada nitretada para uma mais baixa correspondem ao momento ao qual o SR torna-se mais significativo para as amostras AC. Parece que a ausência do regime de taxa alto no processo DC é devido ao bombardeamento iônico contínuo, sem nenhum intervalo dominante.

7.3 CORRELAÇÕES

Das análises obtidas nas diversas etapas deste estudo, um resumo dos principais fenômenos envolvidos no processo resultante das variações na condição de tratamento é apresentado nos quadros 1 e 2. No quadro 1 são apresentadas as correlações referentes à nitretação do ferro (99,83%) relativas às diferentes temperaturas (400-550°C), tempos (1-6h) e frequência (2-10kHz), com os demais parâmetros de nitretação constantes. No quadro 2, para a nitretação do aço AISI H12, são apresentadas as correlações entre a nitretação em corrente direta (DC) e corrente alternada (AC), variando o tempos de nitretação.

Ferro (99,98%)	Camada Superficial				Camada Interna	
	ε/γ'	Es	D	$C_N(\%at)$	ε/γ'	Di
↑Temperatura	↑	↑↑	↑↑	↓	↑	↑
↑Tempo	↑	↑	↓	↑	↑	↓
↑Frequência	↓	↓	↓	↓	↑	↓

Quadro 1 - Efeito das variações nos parâmetros de nitretação no ferro. Legenda: Es, espessura; D, dureza Vickers; Di, dureza Vickers próxima a camada superficial; ↑ aumento; ↑↑ aumento significativo; ↓ diminuição.

Aço AISI H12 (DC)	Camada Superficial			Camada Interna
	ε/γ'	Es	D	ε/γ'
↑Tempo	↓	↑	–	↑
Aço AISI H12 (AC)	Camada Superficial			Camada Interna
	ε/γ'	Es	D	ε/γ'
↑Tempo	↑	–	–	↑

Quadro 2 - Efeito das variações nos parâmetros de nitretação no ferro. Legenda: Es, espessura; D, dureza Vickers; – pouco significativo; ↑ aumento; ↓ diminuição.

Entre os parâmetros analisados na nitretação do ferro, quadro 1, o efeito da temperatura foi o mais significativo no aumento da dureza da camada superficial. O aumento da temperatura e do tempo afeta significativamente as fases, promovendo o aumento de ε na camada superficial. Contudo, a variação do tempo não apresentou uma diminuição na dureza da camada superficial. Na camada mais

interna, o maior efeito foi com relação à temperatura de tratamento, com o aumento da dureza próximo da superfície (D_i). Com o aumento da frequência observou-se uma diminuição na maioria dos parâmetros medidos e apenas na relação entre as fases houve um crescimento de ε na camada interna. Este foi um comportamento análogo ao observado nas amostras nitretadas, aumentando-se o tempo e a temperatura de tratamento.

Com relação ao aço AISI H12, quadro 2, a nitretação em corrente direta (DC) e pulsada (AC) apresentam efeitos diferentes em relação às fases formadas. O aumento no tempo para o tratamento em DC provoca a diminuição de ε , promovendo o crescimento de γ' , enquanto que o inverso ocorre para o tratamento AC. Na camada interna, o aumento da fase ε é observado nos dois processos.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando-se a extensão e a importância do assunto tratado neste trabalho, alguns problemas mostraram-se interessantes de serem cuidadosamente estudados, a fim de melhor se conhecer os mecanismos envolvidos no processo de nitretação por plasma.

- Estender o trabalho a outros tipos de aços carbono e ligas contendo elementos formadores de nitretos, tais como: Cr, Al, V e Ti. Para estes casos, se faz necessário o uso de outras técnicas, como microscopia de transmissão e XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X).

- A identificação dos nitretos de ferro (ϵ -Fe_{25x3,2}N e γ' -Fe₄N) através da técnica de XPS, pois a caracterização dos nitretos de ferro foi baseada principalmente no efeito Mössbauer. Mesmo considerando-se que a técnica Mössbauer evidencie estes nitretos, é interessante caracterizá-los por XPS, uma vez que não existe na literatura resultados obtidos por esta outra técnica.

- Estudo das tensões residuais na camada nitretada, por difração de raios X.

- Estudo da influência das correntes contínua e pulsada nas propriedades mecânicas de propagação de trincas curtas por fadiga, fadiga por fretting e fadiga por contato.

9 CONCLUSÃO

Através das investigações dos estados físico e químico do ferro nitretado, com relação aos parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e frequência do plasma) pode-se concluir o seguinte:

- ♦ A camada de compostos próxima à superfície, como investigada por GAXD e CEMS, consiste de uma mistura de precipitados γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3,2$), observados por todas as técnicas utilizadas. A presença da fase ϵ em todas as amostras é devido à quantidade de carbono existente no ferro (0,02% em massa).

- ♦ A proporção entre as fases γ' e ϵ na superfície das amostras é dependente das condições de nitretação. Para as nitretações onde se varia a temperatura, a fase ϵ é predominante e cresce com o aumento da temperatura. Já para diferentes tempos de nitretação, a quantidade da fase γ' é maior para $t \leq 2h$ e esta tendência é revertida para $t > 3h$, quando a fase ϵ prevalece. O mecanismo provavelmente responsável por este comportamento é o alto potencial de nitretação para $t > 3h$. Para as nitretações variando-se a frequência do plasma, o potencial de nitretação é baixo, favorecendo a formação da fase γ' para $f > 4kHz$.

- ♦ A camada abaixo da camada de compostos, na zona de difusão, como investigada por CEMS, consiste de uma mistura de γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3,2$), α'' -Fe₁₆N₂ e α -Fe, com uma porcentagem relativa da fase ϵ maior do que as outras

fases. O provável mecanismo responsável por essa formação nas presentes amostras é atuante na região rica de carbono criada pela nitretação por plasma, fazendo com que o Fe comporte-se como um aço carbono.

A investigação sistemática dos estados cristalino e químico da camada de compostos, bem como o perfil de microdureza do aço AISI H12 tratado nas condições de corrente direta (DC) e alternada (AC), foi realizada através de técnicas analíticas DRX e GAXD, CEMS e CXMS, microanálise eletrônica, micrografia ótica e microdureza Vickers, e sugerem o seguinte:

- ♦ A camada de compostos próxima à superfície (observada por CEMS), consiste de uma mistura de precipitados γ' -Fe₄N e ε -Fe_x(N, C).

- ♦ A camada de compostos próxima à zona de difusão (observada por CXMS), consiste de uma mistura de precipitados γ' -Fe₄N, ε -Fe_x(N, C) e α'' -Fe₁₆N₂ e austenita γ -(Fe-N-C). Três mecanismos podem ser responsáveis pela a formação da austenita retida nas presentes amostras: (i) o nitrogênio liberado da supersaturação da fase γ' para a matriz, que fica rica em nitrogênio e eventualmente transforma a austenita retida em austenita γ -(Fe-N-C); (ii) o aquecimento localizado induzido pelo bombardeamento iônico de alta energia, elevando a temperatura local acima do valor médio medido pelo termopar, induzindo a transformação da fase α' para a fase austenítica contendo nitrogênio; (iii) a região rica em carbono próxima à zona de difusão pode se comportar localmente como um aço carbono. Assim, após a formação de austenita por (i) ou (ii), ela pode ser retida à temperatura ambiente, devido à grande quantidade de carbono.

- ◆ Os perfis dos cortes transversais investigados por microscopia ótica e por microanálise são consistentes com os obtidos por microdureza Vickers.

- ◆ O comportamento cinético viola a lei parabólica e enfatiza os efeitos do sputtering do catodo e da difusão por radiação (*radiation-enhanced diffusion*). Sistemáticamente, com os efeitos de sputtering e *radiation-enhanced diffusion* para tempos $t < 2h$, a camada de compostos obtida por corrente alternada (AC) é mais espessa do que a obtida por corrente direta (DC). A situação é revertida para tempos maiores que 3h.

Quanto à correlação entre as características da camada nitretada no ferro e no aço ferramenta H12, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- ◆ Apesar da investigação ter sido realizada no Fe (0,02% em massa de C), não é feita qualquer referência aos carbonitretos de ferro, como no aço H12, pois a quantidade de carbono no ferro é pequena para se apreciada por Mössbauer. A associação das fases presentes nas amostras de ferro e de aço H12 com respeito ao teor de carbono, revelou uma maior quantidade do nitreto γ' -Fe₄N no ferro do que no aço, para nitretações em corrente alternada (AC). A razão para este comportamento está na maior concentração de carbono no aço em relação ao ferro, favorecendo a formação da fase ϵ .

- ◆ Como era esperado, o crescimento cinético da camada nitretada no tratamento em corrente direta (DC), tanto para o ferro quanto para o aço H12 obedece à lei parabólica com o tempo de nitretação.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YILBAS, B. S. et al. Investigation into some tribological properties of plasma nitrided hot-worked tool steel AISI H11. *Journal of Materials Engineering and Performace*, v.5, n.2, p.220-224, 1996.
- [2] SHOHET, J. L. Plasma – aided manufacturing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v.19, n.5, p.220-224, 1991.
- [3] ALVES, CLODOMIRO JÚNIOR. *Nitreção por plasma pulsado: Equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas*. São Carlos, 1995. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [4] KWON, S.C. et al. Geometric effect of ion nitriding on the nitride growth behavior in hollow tube. *Journal of Materials Engineering and Performace*, v.1, n.3, p.353-358, 1992.
- [5] SANTOS, C. A. *Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio*. Porto Alegre, 1984. 61p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [6] KURNEY, A. S. W. et al. Nitriding of steels - an overview. In: GUPTON, P. S., ed. *The heat treating source book*. Metals Park, ASM, 1986, p. 127-133.
- [7] HUDIS, M. Study of ion-nitriding. *Journal of Applied Physics*, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.
- [8] TIBBETTS, G. G. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. *Journal of Applied Physics*, v.45, n.11, p. 5072-3, 1974.
- [9] EDENHOFER B. Physical and metalurgical aspects of ionitriding. *Heat treatment of metals.*, v.1, part.1, p. 23-28, 1974.
- [10] EDENHOFER B. Production ionitriding. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. *Source book on nitriding*, Metals Park, p. 181-5, 1986.
- [11] KOVACS, W. L. Comercial and economic trends in ion nitriding/carburizing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2., Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989. p.5-17.

- [12] ROSSNAGEL, S. M. et al. Handbook of plasma processing technology – fundamentals, etching, deposition and surface interactions. New Jersey, Noyes, p.523, 1989.
- [13] NASSER, ESSAM. Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics. John Wiley & Sons, INC, 1971.
- [14] DRESSLER, Sidney. Plasma Treatments. In: SURFACE MODIFICATION TECHNOLOGIES (SUDARCHAN, T. S.) New York and Basel, (1989). Cap.5, p.317-419.
- [15] CHAPMAN, BRIAN. Glow discharge process - sputtering and plasma etching. New York, John Wiley & Sons, 1980. Cap. 4, p.77-138.
- [16] BELL, A. T. Abstract: Fundamentals of Plasma Chemistry. *Journal of Vacuum Science Technology*, v.16, n.2, p. 418-19, 1979.
- [17] PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.17, p.919-929, 1990.
- [18] HESS, D. W. Plasma-material interaction. *Journal of Vacuum Science Technology A*, v.8, n.3, p. 1677-1684, 1990.
- [19] AHMED, N. A. G. Ion plating technology. New York, Willey, 1987(1987), p171.
- [20] RUSET C. The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. *Heat treatment of metals*, v.3, p. 81-84, 1991.
- [21] PETITJEAN, L.; Etude d'une decharge electrique dans un melange azote hydrogene pour la nitruration de surfaces metalliques. Orsay, Universidad Paris – Sud, 1982, 153p.
- [22] HOMBECK F.; BELL T. Envirommentally harmless plasma thermochemical process. *Surface Enginnering*, v.7, n.1, p.45-51, 1991.
- [23] WOLFGANG, R. and LÜHR, J. Plasma (ion)nitriding and plasma (ion)nitrocarburizing units, applications and experiences. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park, ASM International*, 1989, p.147-156.
- [24] DRESSLER, Sidney. Plasma Treatments. In: SURFACE MODIFICATION TECHNOLOGIES (SUDARCHAN, T. S.) New York and Basel, (1989). Cap.5, p.317-419.
- [25] O'BRIEN, J. M. Plasma (ion)nitriding. *Metals Handbook ASM*. v.4, p. 420-424, 1991.
- [26] VERMA R.; PODOB M. Plasma nitriding: state of the art. *Industrial heating*., p.14-17, 1985.
- [27] GRÜN R. Industrial advances for plasma nitriding. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park, ASM International*, 1989, p.1157-163.

- [28] DRESSLER, S. Plasma parameter control for industrial situations: the role of hot wall plasma nitriding furnaces. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.183-193.
- [29] BOYER, H. E. Case hardening of steel. In: ASM International. Cap.3: Other gaseous case-hardening methods, cap.6: Heat treatment considerations. (1987).
- [30] CLAYTON D. B. and SACHS K. Reduction of 'white layer' on the surface of nitrided components, *Heat treatment* 76, The Metals Society, London, p. 1-6, 1976.
- [31] SUCHENTRUNK R. et al. Plasma surface engineering – innovative process and coating systems for high – quality products. *Surface Coatings Technology*, v.112, p.351-357, 1999.
- [32] LAMPE T. et al. Compound Layer Formation during Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising. *Surface Engineering*, v.9, n.9, p. 69-76, 1993.
- [33] JONES S. W. et al. Ion nitriding. *Heat treatment*, p. 71-77, 1973.
- [34] RICARD A. J. and GANTOIS M. Excited State of Plasma for Steel surface Nitriding, Process. In: 1 st INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SURFACE ENGINEERING, Garmisch-Partenkirchen, 1988, p. 83-90.
- [35] BORBA, ELENICE CAVICHIOLI. *Estudo experimental da nitretação em ligas Fe-C e nitrocementação no ferro puro por plasma*. Florianópolis, 1998. 13 e 18p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- [36] WERTHEIM, G. K. Mössbauer Effect: Principles and Applications. 1.ed. New York, Academic Press Inc., 1964.
- [37] SILVA, MARIA TERESINHA XAVIER. *Aplicação do efeito Mössbauer: análise de amostras de basalto*. Porto Alegre, 1977. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [38] MEISEL W. Corrosion process and their inhibition as studied by Mössbauer conversion and other electron spectroscopies. *Hyperfine Interactions*, v.45, p.73-90, 1989.
- [39] SCHAAF P.; GONSER U. Depth analysis by combination of conversion electron, conversion x-ray Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, v.57, p.2101-2104, 1990.
- [40] STEVENS J. G.; SHENOY G. K. Mössbauer spectroscopy, London, Chapman and Hall, 1981.
- [41] FLEWITT P. E. J.; WILD R.K. Physical methods for materials characterisation. Bristol, Institute of Physics Pub., 1994. Cap. 5, p.230-239.

- [42] ARGEMIRO SOARES DA SILVA SOBRINHO. *Estudo por espectroscopia Mössbauer e ótica da formação de camada de nitretos de ferro em pós-descarga*. Florianópolis, 1994. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- [43] LONG, J. G. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. In: Plenum Press; Modern Inorganic Chemistry. 1.ed. New York, 1984. Cap. 3, p.27-42.
- [44] RECHENBERG, H. R. *Introdução à espectroscopia Mössbauer*. IFUSP. 1995. p. 1-51.
- [45] GANCEDO, J. R. et al. CEMS Methodology. *Hyperfine Interactions*, v.66, p. 83-94, 1991.
- [46] ISOZUMI Y. et al. A new detector assembly for conversion electrons and x-rays from Mössbauer effect. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 120, p. 23-28, 1974.
- [47] KORFF, S. A.; PRESENT, R. D. On the Role of Polytomic in fast counters. *Physical Review*, v.65, n.9-10, p. 274-282,1944.
- [48] WILKINSON P. G.; JOHNSTON H. L. The absorption spectra of methane, carbon dioxide, water vapor, and ethylene in the vaccum ultraviolet. *Journal of Chemical Physics*, v.18,n.2, p. 190-193,1950.
- [49] JACK K. H. The Iron-nitrogen Sytem: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides. *Acta Crystallographica*, v.5, p. 404-411,1952.
- [50] HANSEN M. Metallurgy and metallurgical engineering series. MacGraw-Hill Book Company, p.671, 1958.
- [51] JACK, D. H.; JACK K. H. Invited Review: Carbides and Nitrides in Steel. *Materials Science and Engineering*, v.11, p. 1-27, 1973.
- [52] PADILHA F. A. Materiais de engenahria microestrutura e propriedades. 1. ED. São Paulo, Ed. Hermus, 1997. Cap. 7, p.103-120. Defeitos Puntiformes e soluções sólidas.
- [53] DeCRISTOFARO, N.; KAPLOW, R. Mössbauer Spectroscopy of Hexagonal Iron-Nitrogen Alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 8a, p.425-430,1977.
- [54] JACK K. H. The occurence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. *Proceedings of the royal society of London A*, v.208, p. 216-224, 1951.
- [55] FOCT, J. *Journal of Physique, Colloque C6*, v.12, 487-491, 1974.
- [56] MORIYA, T. et al. Mössbauer Effect in Iron-Nitrogen Alloys and Compounds. *Journal Physical Society of Japan*, v.35, n.5, p.1378-1385, 1973.
- [57] ANDRIAMANDROSO D. et al. Mössbauer Resonance Studies on Sn substituted Fe_4N . *Materials Research and Bulletin*, v.19, p.1187-1194. 1984.

- [58] NOZIK, A. et al. High resolution Mössbauer Spectrum of Fe_4N . *Solid State Communications*, v.7, p.1677-1679, 1970.
- [59] EICKEL, K. H.; PITSCHI, W. Magnetic Properties of the Hexagonal Iron Nitride $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$. *Phys. Status Solidi*. v.39, p.121-129,1970.
- [60] BAINBRIDGE, J. Mössbauer and X-Ray investigation of $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. *Journal Physics Chemical Solids*. v. 34, p. 1579-1586, 1973.
- [61] SIMON G., VASCONCELLOS M. A. Z., DOS SANTOS c. A., Effects of argon irradiation on a plasma-nitrided carbon steel. *Surface and Coating Technology*. v. 102, p. 90-96, 1998.
- [62] DOS SANTOS C. A. BAUMVOL I. J. R., GARCIA E. A., BEHAR M. Carbonitride precipitation by sucessive implatation of carbon and nitrogen into pure iron. *Journal of Physics D-Applied Physics*. v.17, n. 5, p. 969-977,1984.
- [63] DOSSANTOS C.A., DEBARROS B. A. S., DESOUZA J.P., BAUMVOL I. J. R. Iron nitride and carbonitride phases in a nitrogen implanted carbon-steel. *Applied Physics Letters*. V.41, n. 3, p. 237-239, 1982.
- [64] FIRRAO D. et al. The Influence of Carbon on Nitrogen Substitution in iron ϵ -Phases. *Journal of Materials Science*. v.17, p. 1773-1788,1982.
- [65] JACK K. H. The iron--nitrogen system: the structures of Fe_4N and Fe_2N .*Proceedings of the royal society of London A*, v.105, p. 34-41, 1948.
- [66] INOKUTI Y. et al. Formation of Fe_3N , Fe_4N and Fe_{16}N_2 on the surface of iron. *Metallurgical Transactions A*, v.6, p.773-784, 1975.
- [67] HONG, D.; HILLERT, M. An assessment of the Fe-C-N sytem. *Zeitschrift fur Metallkunde*, v.82, n.4 p.310-316, 1991.
- [68] JACK K. H. The iron-carbon-nitrogen system. *Proceedings of the royal society of London A*, v.195, p. 41-55, 1948.
- [69] RIOFANO, ROSAMEL MELITA MUÑOZ. Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço "maraging". São Carlos, 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo - São Carlos.
- [70] MRIDHA S.; JACK D. H. Etching techniques for nitrided irons and steels. *Metallography*, v.15, p.163-175, 1982.
- [71] ABADA L. et al. Information depths of conversion x-ray Mössbauer spectra in plasma nitrocarburized surface layers. *Physics Status Solidi A*. v.139, p.181-187, 1993.
- [72] CARLOS Henrique da Silva. Estudo da carga normal e da velocidade no coeficiente de atrito do par polietileno de alta densidade e aço carbono galvanizado. São Paulo, 1998. 76p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
- [73] JIS G0562. Methods of measuring nitrided case depth for iron and steel. *Surface Engineering*. v.11, n.1, p.57-60, 1995.

- [74] MIOLA E. J. et al. Near-surface composition and microhardness profile of plasma nitrided H-12 tool steel. *Materials Science and Engineering A*. v.256, p.60-68, 1998.
- [75] ALBARRAN J. L. et al. Nitride width and microhardness in H-12 ion nitrided steel. *Materials Letters*. v.15, p.68-72, 1992.
- [76] METIN E.; INAL O. T. formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. *Journal of Materials Science*, v.22, p.2783-2788, 1987.
- [77] WRIEDT H. A. et al. Laser nitriding of iron: Nitrogen profiles and phases. *Alloy Phase Diagrams*, v.8, p.355-5, 1987.
- [78] SCHAAF P. et al. Characterization of laser-nitred iron and sputtered iron nitride films. *Hyperfine Interactions*, v. 95, p.199-225, 1995.
- [79] NAKAGAWA, H. et al. ^{57}Fe Mössbauer study of FeN_x ($x=0.25\sim 0.91$) Alloys. *Hyperfine Interactions*, v.69, p.455-58, 1991.
- [80] SUN Y.; Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel. *Materials Science and Engineering A*, v.140, p.419-434, 1991.
- [81] KURNY A. S. et al. On formation of austenite during ion nitriding of Armco iron. *Journal of Less-Common Metals*, v.144, p.201-207, 1988.
- [82] FIGUEROA U. et al. Growth kinetics of concomitant nitride layers in post-discharge conditions: modeling and experiment, *Surface Coatings Technology*, v.86-87, p. 728-734, 1996.
- [83] KUPPUSAMI, P. et al. Kinetics of growth of plasma nitrided layers on a titanium modified stainless steel. *Surfeca Engineering*, v.9, n. 2, p.142-147, 1993.
- [84] O'BRIEN, J. M. Plasma (ion)nitriding. *Metals Handbook ASM*. v.4, p. 420-424, 1991.
- [85] EDENHOFER B. Physical and metalurgical aspects of ionitriding. *Heat treatment of metals*. v.1, part.2, p. 59-67, 1974.
- [86] INAL, O. T. et al. Identification of the Reactive Species and Modeling of the Ion Nitriding Process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park, ASM International*, 1989, p.57-66.
- [87] SUN Y.; Bell T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering A*, v.224, p.33-47, 1997.
- [88] D'HAEN J. et al. Structure analysis of plasma-nitride pure iron, *Surface and Coating Technology*, v.74-75, p.405-411, 1995.
- [89] DELHEZ R. et al. Role of X-ray Diffraction Analysis in Surface Engineering: Investigation of Microstructure of Nitrided Iron and Steels. *Surface Engineering*, v.3, n.4, p. 331-342, 1987.

- [90] DeCRISTOFARO, N.; KAPLOW, R. Interstitial Atom Configurations in Stable and Metastable Fe-N and Fe-C solid solutions. *Metallurgical Transactions A*, v.8a, p.35-44, 1977.
- [91] LE CAER G. et al. Mössbauer effect study of ϵ -carbide: influence of particle size. *Physics. Status Solidi A*, v.6, p. K97-K100, 1971.
- [92] RON M., MATHALONE Z., Hyperfine Interactions of ^{57}Fe in Fe_3C . *Physical Review B*, v.4, n. 3, p. 774-777, 1971.
- [93] CARBUCICCHIO M. et al. Surface Mössbauer analysis of 38NCD4 steel ion implanted with nitrogen. *Journal Applied Physics*, v.52, n.7, p.4589-4592, 1981.
- [94] Rauschenbach B.; Kolitsch A. Formation of compounds by nitrogen ion implantation in iron, *Physics. Status Solidi A*, v.80, p.211-222, 1983.
- [95] DIMITROV V. I. Et al. A diffusion model of metal surface modification during plasma nitriding. *Applied Physics A*. v.63, p.475-480, 1996.
- [96] MICHEL H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. *Surface and Coatings Technology*. v.72, p. 103-111, 1995.
- [97] SINGER I. L. Carburization of steel surfaces during implantation of Ti ions at high fluences. *Journal Vac. Sci. Technol. A*, v.1, n.2, p.419-422, 1983.
- [98] SUN Y.; Bell T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering A*, v.140, p.419,1991.
- [99] MELETIS E. I.; YAN S. Low-pressure ino nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with an intensified glow discharge. *Journal Vac. Sci. Technol. A*, v.11, n.1, p.25-33, 1993.
- [100] DIENES G. J.; DAMASK A. C. Radiation enhanced diffusion in solids. *Journal of Applied Physics*. v.29, n.12, p.1713-1721, 1958.
- [101] ANTONCIK E. On the theory of enhanced diffusion in high-temperature antimony-implanted silicon. *Radiation Effects and Defects in Solids*. v.127, p.75-82, 1993.
- [102] VALIEV S. H. et al. The radiation simulated diffusion role in high dose, low energy, high temperature ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.127-128, p.265-268, 1997.