

Universidade Estadual de Campinas

Tese de Doutorado

Tratamentos de superfícies de uma liga ferrosa  
por íons de nitrogênio

Luiz Fernando Zagonel

Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado  
defendida pelo aluno Luiz Fernando Zagonel  
e aprovada pela Comissão Julgadora.

  
F. ALVAREZ 10/03/2006

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”  
da Universidade Estadual de Campinas  
para Obtenção do Título de  
Doutor em Ciências

Fevereiro de 2006

Departamento de Física Aplicada  
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Z13t	<p>Zagonel, Luiz Fernando Tratamentos de superfícies de uma liga ferrosa por íons de nitrogênio / Luiz Fernando Zagonel. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Fernando Alvarez. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Nitruração. 2. Difusão. 3. Plasma. 4. Aço – Propriedades mecânicas. 5. Aço – Estruturas. 6. Implantação iônica. I. Alvarez, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
------	--

**Título em inglês:** Surface treatments of a iron alloy by nitrogen ions

**Palavras-chave em inglês (Keywords):**

1. Nitriding
2. Diffusion
3. Plasma
4. Steel – Mechanical properties
5. Steel, Structural
6. Ion implantation

**Área de concentração:** Física da matéria condensada

**Titulação:** Doutor em ciências

**Banca examinadora:**

- Prof. Fernando Alvarez
- Prof. Francisco das Chagas Marques
- Prof. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho
- Prof. Paulo Roberto Mei
- Prof. Antonio Ricardo Zanatta

**Data da defesa:** 14.02.2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUIZ FERNANDO ZAGONEL - RA 021890**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14/02/2006.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Fernando Alvarez (Orientador do Candidato)  
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei - FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta - USP/SÃO CARLOS

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho - DFA/IFGW/UNICAMP

À Unicamp e à FAPESP  
por promover excelência em pesquisa.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Fernando Alvarez pelos seus empenho e colaboração neste projeto de pesquisa e pela sua orientação em cada etapa deste trabalho de tese.

Ao Prof. Eric Mittemeijer pela parceria formada durante minha estada no Instituto Max-Planck para Pesquisas em Metais e também pelas críticas construtivas ao meu trabalho.

Aos Professores do Instituto de Física Gleb Wataghin pelo nível de excelência alcançado por essa instituição e pelas suas colaborações.

Aos pesquisadores, cientistas e técnicos do Instituto Max-Planck pelas críticas e contribuições a esse trabalho.

Aos pesquisadores, cientistas e técnicos do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pelo acesso às instalações e pelo empenho na formação e na pesquisa dos usuários.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Física e do Departamento de Física Aplicada, em particular, pelo suporte às atividades de pesquisa desenvolvidas.

Aos colegas discentes do Instituto de Física pela colaboração a esse trabalho de tese e pelo seu empenho em fazer jus e elevar o renome deste instituto.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) por todo o apoio ao longo deste projeto, incluindo a possibilidade de realização de um estágio no exterior. Este projeto de tese foi financiado pela FAPESP processo número 02/12342-9.

## Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar processos de tratamento superficial por plasma com especial atenção às peculiaridades da técnica frente às demais práticas de nitretação, buscando compreender o processo a partir dos fenômenos observados na superfície. Dois tipos de tratamento foram realizados e três as técnicas utilizadas: nitretação por feixe de íons e por plasma pulsado e carbonitretação por deposição assistida por feixe de íons. A liga tratada foi o aço AISI-H13.

As superfícies das amostras foram tratadas em diversas temperaturas, de 260°C a 600°C, diversos tempos de processo, de 75 minutos a 5 horas, diversas densidades de corrente e diversas misturas gasosas, permitindo a observação de diferentes estruturas cristalinas, durezas, microestruturas e concentrações de nitrogênio na camada nitretada. Os diferentes estudos realizados dentro dessas amplas condições experimentais permitiram observar e/ou modelar o processo de tratamento superficial em condições diferenciadas.

Estudos de nitretação com diferentes composições de feixe iônico de nitrogênio e hidrogênio mostraram que o hidrogênio tem um importante papel no processo, mesmo na ausência de oxigênio. A presença de hidrogênio levou ao aumento da concentração superficial de nitrogênio e à formação de fases de nitretos de ferro tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

Um estudo da nitretação em diversas temperaturas indicou que o processo de oferta de nitrogênio não depende da temperatura e que a 260°C nitretos de ferro de alta concentração de nitrogênio podem ser formados. A difusão de nitrogênio no aço utilizado mostrou-se ativada pela temperatura, mas efeitos de difusão por bordas de grão pareceram estar presentes, o que causou um aumento da dureza em altas profundidades.

A técnica de deposição assistida por íons foi utilizada nesse estudo para o tratamento de superfície de carbonitretação. Nessa técnica, o carbono foi depositado continuamente sobre a superfície da amostra enquanto esta foi bombardeada com íons de nitrogênio. O estudo mostrou que a técnica apresenta características distintas daquelas da carbonitretação a gás ou a plasma. Em especial, foi observada a restauração da fase ferrita com altas concentrações de carbono e nitrogênio para alta deposição de carbono.

Um estudo amplo sobre o papel do fluxo de íons, temperatura e tempo no processo de nitretação também foi realizado, visando clarificar as características do potencial químico na nitretação a plasma. Como demonstrado, esse potencial depende do balanço de massa entre o fluxo de íons e a difusão para o volume.

## Abstract

The objective of this project is to study processes of plasma surface treatment with special emphasis to the differences these techniques might show in relation to others, looking forward to understand the process from surface phenomena. Two kinds of surface treatment have been studied, including three different techniques: ion beam nitriding, pulsed plasma nitriding and carbonitriding by ion beam assisted deposition. The treated alloy was the steel AISI-H13.

The samples surfaces have been treated at several different temperatures, from 260°C to 600°C, several process times, from 75 minutes to 5 hours, several ion current densities e several gas mixtures, allowing the observations of different crystalline structures, surface and profile hardness, microstructures, and nitrogen concentration at the surface and within a profile. The undergone studies over these wide conditions led to the observation and modeling of the surface treatments at these different situations.

Studies of nitriding with different ion beam compositions of nitrogen and hydrogen showed that hydrogen play a major role even in the absence of oxygen. The hydrogen presence within the surface allowed an enhancement on the nitrogen concentration and the formation of iron nitrides like  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

A study of nitriding over several different temperatures indicates that the nitrogen offer at the surface is not dependent upon temperature and even at very low temperatures like 260°C, high nitrogen concentration iron nitrides can be formed. The nitrogen diffusion is shown to be activated by temperature, but grain boundary effects seem to be present, what caused a hardness increase at high depths.

The ion beam assisted deposition technique was used for carbonitriding. In this set-up, carbon is continuously deposited over the surface while the sample is exposed to nitrogen ions. The study showed that the approach displays distinct characteristics with respect to gas or plasma carbonitriding. By this new technique, high carbon deposition preserves the formation of  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phase, without loss of diffusion to bulk.

A wide study about the role of the ion flux, temperature and time on ion nitriding process was also performed, looking forward to clarify the behavior of the chemical potential of nitrogen at the surface. As it was understood, this quantity will depend on the mass balance between the ion flux and the diffusion to bulk.

## Índice

1.	Sobre nitretação de ligas ferrosas .....	1
1.1.	Introdução .....	1
1.2.	Sistema ferro-nitrogênio .....	3
1.3.	Ligas ferrosas .....	4
1.4.	Sobre o processo de nitretação.....	5
1.4.1.	Nitretação a gás .....	5
1.4.2.	Nitretação a plasma .....	7
	Interação de íons com a matéria.....	9
	Potencial químico.....	11
1.4.3.	Difusão de nitrogênio .....	12
1.5.	Carbonitretação .....	14
1.6.	Objetivo .....	15
2.	Detalhes experimentais.....	16
2.1.	Materiais .....	16
2.2.	Sistemas de nitretação .....	19
2.2.1.	Introdução .....	19
2.2.2.	Nitretação via feixe de íons.....	19
2.2.3.	Sistema de deposição e análise.....	21
2.2.4.	Forno de nitretação via plasma pulsado.....	22
2.3.	Microscopia eletrônica e técnicas de análise .....	24
2.3.1.	Introdução .....	24
2.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura .....	24
2.3.3.	Interação de elétrons com a matéria .....	25
2.3.4.	Detectores de elétrons.....	28
2.3.5.	Detectores de raios X.....	28
2.3.6.	Análise química em microscopia .....	29
	Raios X característicos .....	29
	Elétrons Auger .....	31
2.4.	Espectroscopia de foto-elétrons de raios X .....	32
2.4.1.	Sobre o efeito foto-elétrico .....	32
2.4.2.	Foto-elétrons de raios X.....	33
2.4.3.	Equipamento de XPS.....	35
	Sistema de vácuo.....	35
	Fonte de radiação .....	36
	Espectrômetro .....	36
2.4.4.	Análises quantitativas de um espectro de XPS .....	37
	Concentração de elementos por XPS .....	37
	Deslocamento químico .....	38
2.5.	Difração de raios X .....	38

2.6.	Indentação.....	41
2.6.1.	Dureza.....	41
2.6.2.	Medidas de dureza.....	41
2.6.3.	Medidas de dureza Vickers: escala micrométrica.....	42
2.6.4.	Medidas de dureza em escala nanométrica.....	43
3.	Efeito do hidrogênio na nitretação por feixe iônico.....	46
3.1.	Introdução.....	46
3.2.	Detalhes experimentais.....	46
3.3.	Resultados.....	47
3.4.	Conclusões.....	52
4.	Influência da temperatura na nitretação por plasma pulsado .	53
4.1.	Introdução.....	53
4.2.	Detalhes experimentais.....	53
4.3.	Resultados e discussão.....	54
4.3.1.	Perfil de dureza.....	54
4.3.2.	Perfil de nitrogênio.....	56
4.3.3.	Microscopia Auger.....	59
4.3.4.	Propriedades cristalográficas.....	63
4.3.5.	Morfologia da camada nitretada.....	65
4.3.6.	Processo de difusão.....	68
4.3.7.	Conclusão.....	69
5.	Carbonitretação via deposição assistida por íons.....	70
5.1.	Introdução.....	70
5.2.	Detalhes experimentais.....	71
5.3.	Resultados.....	71
5.3.1.	Composição superficial.....	71
5.3.2.	Morfologia.....	73
5.3.3.	Perfil de dureza e composição.....	75
5.3.4.	Propriedades cristalográficas.....	77
5.4.	Conclusões.....	78
6.	Efeitos de superfície em nitretação por feixe iônico.....	79
6.1.	Introdução.....	79
6.2.	Detalhes experimentais.....	80
6.3.	Resultados.....	81
6.3.1.	Composição e erosão da superfície.....	81
6.3.2.	Estrutura cristalina.....	83
6.3.3.	Perfil de nitrogênio.....	85
6.3.4.	Discussão.....	89
6.4.	Conclusões.....	94
7.	Conclusões gerais e perspectivas do trabalho.....	96

8.	Apêndices.....	97
	Apêndice 1: Demonstração de equações utilizadas .....	97
	Apêndice 2: Artigos redigidos .....	99
9.	Referências.....	100

## Lista de Acrônimos

EDS	Energy Dispersive Spectroscopy Espectroscopia por Dispersão em Energia
EPMA	Electron Probe Microanalysis Microanálise por sonda eletrônica
FEG	Field Emission Gun Canhão de Emissão por efeito de campo
GID	Grazing Incidence (X-ray) Diffraction Difração de Raios-X em Incidência Rasante
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition Deposição assistida por feixe de íons
SAM	Scanning Auger Microscopy Microscopia Auger de Varredura
SEM	Scanning Electron Microscopy Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy Espectroscopia de foto-emissão por raios-X
XRD	X-ray Diffraction Difração de Raios-X
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy Espectroscopia por Dispersão em Comprimento de onda

# 1. Sobre nitretação de ligas ferrosas

A nitretação é um tratamento termo-químico aplicado a superfícies de materiais para melhorar suas propriedades químicas e mecânicas. Neste processo, o nitrogênio é incorporado à superfície do material e difundido termicamente para o volume, causando transformações de fase e formação de precipitados dos elementos de liga presentes no material. Esses fenômenos, dependentes dos diversos parâmetros experimentais, devem ser precisamente controlados para o aperfeiçoamento das propriedades finais do material tratado. Neste capítulo, aspectos gerais sobre nitretação e carbonitretação de ligas de ferro serão discutidos com especial ênfase às questões relevantes para as propriedades tribológicas e mecânicas.

## 1.1. *Introdução*

Na busca por aprimorar as propriedades de materiais, diferentes tratamentos têm sido desenvolvidos através dos anos. Esses tratamentos visam melhorar propriedades específicas de materiais que limitam sua utilização ou tempo de vida útil. Tão importante quanto a criação de novos materiais, o estudo de tratamentos leva ao desenvolvimento de técnicas para produção de objetos com um desempenho superior aos equivalentes não tratados. Além disso, os tratamentos são inseridos como um passo intermediário entre as diversas etapas até que o material torne-se apto para uso, e, dessa forma, seu impacto no sistema de produção é reduzido em comparação à implantação de novos materiais.

Técnicas de tratamento de materiais acompanham a raça humana ao longo dos séculos. Já na idade média, ferreiros europeus utilizavam tratamentos de têmpera (uma liga de ferro contendo carbono é resfriada bruscamente a partir de elevadas temperaturas para alterar sua estrutura cristalina). Historiadores também relatam que, no Japão medieval, as espadas sofriam um tratamento capaz de adicionar carbono à sua superfície, levando à formação de uma camada mais dura em sua lâmina. Como esse tratamento era aplicado apenas à superfície, as propriedades mecânicas do volume se mantinham inalteradas.

De fato, os tratamentos aplicados a materiais podem ser realizados de modo a selecionar a região tratada e as propriedades conferidas a esta. Tratamentos aplicados ao volume do material, ou seja, ao material como um todo, incluem os tratamentos térmicos, aplicados

atualmente como procedimento padrão à vasta maioria dos aços industriais antes de sua utilização. Nesse tratamento, o material é aquecido e resfriado em temperaturas específicas e com taxas controladas para alterar sua estrutura cristalina e microestrutura. Tratamentos aplicados somente à superfície incluem a carburização, carbonitretação, nitretação, boretação e boronitretação, em que carbono, nitrogênio e/ou boro são introduzidos na superfície do material. Cada uma dessas técnicas apresenta, e é capaz de conferir aos materiais tratados, diferentes propriedades, tendo sua aplicação indicada em diferentes situações.

A nitretação, em especial, apresenta vantagens com relação às demais e por isso sua aplicação tem sido cada vez mais difundida. Tratamentos de nitretação podem ser realizados em temperaturas moderadas, 400-600°C, minimizando assim distorções causadas pela temperatura excessiva da carburização. Além disso, as características específicas dos compostos formados entre nitrogênio e ferro podem resultar em desempenhos superiores se comparados àqueles resultantes da aplicação das outras técnicas em diversas situações de uso real. Esse resultado é uma consequência do potencial da técnica e dos estudos sobre ela.

O desenvolvimento de tratamentos de materiais, assim como a descoberta de novos materiais, avança de acordo com os estudos realizados na área. Dentre os tratamentos superficiais, a nitretação tem se mostrado, desde seu desenvolvimento inicial no começo do século XX, uma técnica de largo escopo e muito versátil: diferentes propriedades finais podem ser obtidas em vários tipos de materiais. Precisos conhecimentos científico e tecnológico têm permitido ajustar à técnica as condições e necessidades da situação em que ela é aplicada, determinar e minimizar condições que limitam seu desempenho e controlar as propriedades da zona alterada.

Apesar dos avanços realizados até agora, e impulsionados pelos resultados já produzidos, estudos do processo de nitretação são realizados atualmente no mundo todo. Estes estudos buscam não apenas estender e aperfeiçoar a gama de aplicações do processo de nitretação, mas também compreender o processo em detalhe. Uma compreensão mais apurada da nitretação permite o preciso controle da zona alterada e o desenvolvimento de materiais voltados para a nitretação, cujas características podem ultrapassar em muito aquelas obtidas pela nitretação dos materiais desenvolvidos para uso diretamente. Por sua vez, o processo é

complexo e nele é observada a interação de diversos fenômenos, como transformações de fase e formação de precipitados de diversos elementos de liga. Estes fenômenos e a própria difusão de nitrogênio dependem ainda da microestrutura do material. Além disso, o estado do material, especialmente de sua superfície, afeta os resultados do processo de uma forma diferente para cada técnica de nitretação.

Em especial, a nitretação é uma técnica de tratamento de materiais, principalmente ligas ferrosas, que, por meio da incorporação de nitrogênio à superfície, melhora propriedades mecânicas (dureza e resistência ao desgaste e à fadiga) e químicas (resistência à corrosão e oxidação) [1]. A nitretação pode ser aplicada a diversos materiais, incluindo aços inoxidáveis, aços de baixa liga, aços ferramenta, aços sinterizados e ligas de alumínio [2,3,4,5]. O nitrogênio incorporado à superfície gera um potencial químico que compele a difusão de nitrogênio para o volume do material, formando uma camada superficial na qual são observados diversos efeitos que dependem da estrutura desse material e dos parâmetros do processo. Dada a maior afinidade química entre alguns elementos utilizados nas ligas ferrosas, como o cromo ou vanádio, a presença de nitrogênio pode causar a formação de precipitados cristalinos destes elementos. Esses precipitados contribuem para impedir a propagação de deslocamentos e aumenta a dureza do material. O ferro, por sua vez, não pode dissolver, na fase  $\alpha$ -Fe, quantidades de nitrogênio acima de um limite (baixo) de solubilidade. As fases de nitretos de ferro possuem elevada dureza e são úteis em diversas aplicações.

## **1.2. Sistema ferro-nitrogênio**

Por ser um átomo relativamente pequeno com relação ao ferro, o nitrogênio não pode ser colocado na rede cristalina do primeiro em um sítio substitucional, onde o nitrogênio ocuparia o lugar de um átomo de ferro. Ao mesmo tempo, o nitrogênio não é pequeno o bastante para ocupar sítios intersticiais. Essa característica forma um sistema semelhante ao ferro-carbono em certos aspectos. Apenas uma pequena quantidade de nitrogênio pode ser diluída na rede cristalina do ferro e fases cristalinas de nitreto de ferro são formadas para concentrações maiores que o limite de solubilidade. Nesses casos, a rede cristalina é basicamente a rede cúbica de face centrada, rede do ferro em temperatura ambiente, com distorções que formam a fase cúbica de corpo centrado, de estequiometria  $\text{Fe}_4\text{N}$  ou, para

maiores concentrações, a fase hexagonal compacta, de estequiometria  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . O diagrama de fase do sistema ferro-nitrogênio, mostrado na Figura 1.1, indica as regiões em que essas fases são termodinamicamente estáveis.

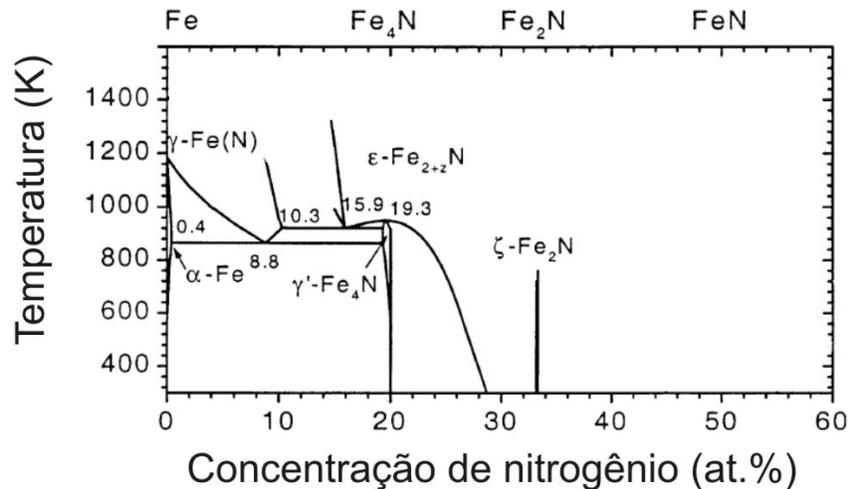


Figura 1.1: Diagrama de Fase do sistema Fe-N.

### 1.3. Ligas ferrosas

Em sua forma pura, o ferro é apenas utilizado em meios acadêmicos ou em aplicações específicas. Isso se deve por um lado à dificuldade em se retirar de amostras de ferro algumas impurezas, como o carbono a baixas concentrações que tem alta afinidade com o ferro. Por outro lado, o ferro puro apresenta propriedades mecânicas e químicas indesejáveis para a maior parte das aplicações como baixa resistência à oxidação, baixa dureza e baixa tenacidade. Assim, utiliza-se ligas de ferro para a vasta maioria das aplicações. Diferentes ligas podem ser desenvolvidas para apresentar uma combinação de propriedades mecânicas e químicas adequadas a uma determinada situação. É interessante discutir a estrutura de uma liga ferrosa particular, em especial os aços da classe estudada, para obter conclusões gerais. Essa caracterização é fundamental para compreender as peculiaridades do processo de nitretação neste sistema.

## **1.4. Sobre o processo de nitretação**

A nitretação é uma técnica de incorporação de nitrogênio na superfície (em geral menor que 1 mm) de materiais para melhora de propriedades mecânicas, tribológicas e químicas. Esse processo de incorporação pode ser realizado via diversas técnicas, nas quais o nitrogênio está disponível nas formas de solução, gasosa ou iônica. Nesta seção as técnicas de nitretação a plasma e nitretação a gás serão discutidas e os aspectos relevantes para este trabalho serão ressaltados. A nitretação por banho de sal, em que o nitrogênio está disponível em forma de solução, é uma técnica repleta de desvantagem com relação às demais e não acrescenta pontos relevantes ao entendimento do processo e, portanto, não será discutida.

A concentração de nitrogênio na fronteira sólido-meio nitretante é formada uma vez que o nitrogênio é transportado para a superfície do material a ser nitretado. As propriedades dessa zona de interface onde é estabelecida a concentração de nitrogênio dependem das diferentes técnicas de nitretação. Entretanto, independentemente da técnica de nitretação, a difusão dentro do volume ocorre dependendo das características do material para uma dada concentração de nitrogênio na interface, i.e. potencial químico. Portanto, o estudo de um processo de nitretação deve ser dividido no processo de estabelecimento do potencial químico, dependente da técnica, e na difusão de nitrogênio, dependente do material.

### **1.4.1. Nitretação a gás**

A nitretação a gás é a forma pioneira desse tratamento e até hoje é utilizada largamente na indústria, tendo se desenvolvido nos últimos anos para apresentar excelentes níveis de controle [6]. Neste processo, o gás amônia,  $\text{NH}_3$ , é utilizado para transportar nitrogênio para a superfície, que é mantida a temperatura constante pelo aquecimento da câmara onde o processo é executado. A superfície do material torna-se uma fronteira em quase-equilíbrio termodinâmico entre a atmosfera nitretante e o sólido. As moléculas do gás contendo nitrogênio são adsorvidas a essa fronteira e quebradas. O nitrogênio atômico formado difunde para o volume independentemente da forma como foi incorporado.

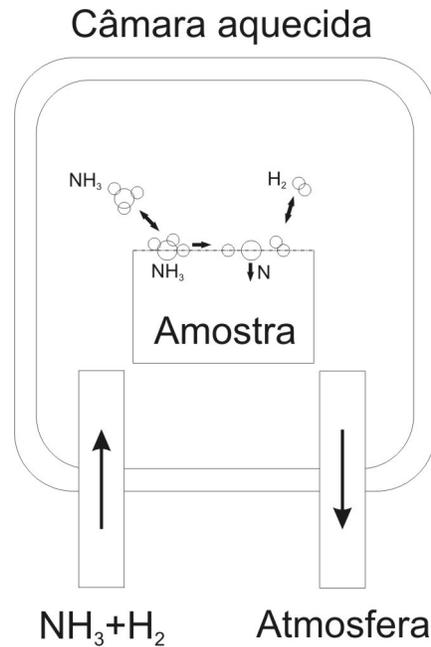


Figura 1.2: Esquema de um forno de nitretação a gás.

Instrumentalmente, a nitretação a gás é bastante simples (Figura 1.2). Utiliza-se uma câmara de gás dotada de aquecimento. Dentro dela é colocado um fluxo preciso de gás amônia e também de gás hidrogênio. A temperatura desejada é estabelecida pelo aquecimento da câmara em uma atmosfera inerte, em geral argônio e hidrogênio. Quando a temperatura de processo é atingida, o fluxo de gás é então trocado para a mistura amônia/hidrogênio desejada. Ao final do processo a amostra é resfriada da forma desejada, que pode ser lentamente (dentro do forno) ou bruscamente (submergindo a amostra em um meio líquido).

No processo de nitretação a gás a superfície tem o importante papel de fronteira de equilíbrio entre o gás e o volume do material sendo nitretado [7,8]. Na superfície ocorre a decomposição da amônia, esquematizada na Figura 1.2:



Essa reação atinge um estado de equilíbrio termodinâmico para uma pressão parcial dada de gás amônia em gás hidrogênio tal que é possível definir um “potencial de nitretação” dado por:

$$r_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad 1-2$$

Esse potencial de nitretação está relacionado com a concentração de nitrogênio na superfície por:

$$C_N^S = K^{(1)} r_N \quad 1-3$$

Em que  $K^{(1)}$  é a constante de equilíbrio da equação 1-1. Portanto, dada uma velocidade de decomposição da amônia,  $K^{(1)}$  na equação 1-3, e uma pressão parcial de amônia em hidrogênio,  $r_N$  na equação 1-2, é possível saber a concentração, fixa no tempo, de nitrogênio na superfície. Isso permite um elevado controle do crescimento da camada nitretada e o modelo do processo a partir de primeiros princípios.

A velocidade da reação de decomposição da amônia, dada por  $K^{(1)}$ , depende da temperatura do processo e estabelece um limite para os potenciais de nitrogênio que se pode aplicar em um processo. Em temperaturas baixas, da ordem de 300°C ou menores,  $K^{(1)}$  se torna muito pequeno, ou seja, a reação de decomposição da amônia não ocorre. Isso impede o uso de nitretação a gás para baixas temperaturas caso se deseje aplicar elevados potenciais químicos. Em temperaturas elevadas, entretanto, a reação é rápida e misturas ricas em amônia causam altas concentrações de nitrogênio na superfície e a formação de fases de nitretos de ferro com alta concentração de nitrogênio, como a fase  $\epsilon$  Fe<sub>2-3</sub>N.

Deve-se notar, pelas equações 1-1 a 1-3, que o controle do potencial químico de nitrogênio e sua concentração na superfície é, na nitretação a gás, uma consequência da termodinâmica do processo dependente apenas dos parâmetros aplicados (temperatura e pressão parcial dos gases). Dessa forma, é possível, pelo ajuste do potencial químico e uso do diagrama de fase Fe-N, realizar um processo de nitretação obtendo-se na superfície a estrutura cristalina desejada e um perfil de difusão de acordo com modelos disponíveis, para o caso de nitretação de ferro puro. Essa possibilidade de nitretação com controle termodinâmico do potencial químico de nitrogênio contrasta com a nitretação a plasma.

#### 1.4.2. Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é uma técnica de incorporação de nitrogênio atômico na superfície de um material fundamentalmente diferente da nitretação a gás. Nessa última uma pressão

parcial de amônia se decompõe na superfície do material, resultando numa concentração de nitrogênio atômico determinada pela termodinâmica do processo. Na nitretação a plasma utiliza-se, em geral, gás nitrogênio, cuja molécula, basicamente inerte, é ionizada pelo uso de campos elétricos em baixas pressões parciais para formar espécies altamente reativas de nitrogênio [9]. Essas espécies, que incluem nitrogênio atômico e molecular no estado ionizado, podem ainda ser aceleradas para a superfície do material por meio de campos elétricos específicos para esse fim. A reação química se dá, assim, entre espécies reativas de nitrogênio que atingem a superfície com determinada energia cinética quebrando as moléculas ionizadas, podendo inclusive implanta-las a determinada profundidade.

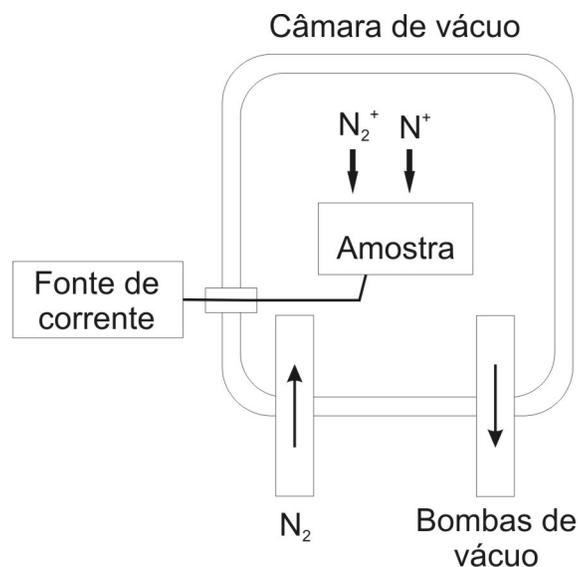


Figura 1.3: Esquema de um sistema de nitretação a plasma.

Os elementos característicos de sistema de nitretação a plasma são: uma câmara de vácuo, uma fonte de corrente e, opcionalmente, um sistema independente de aquecimento e dispositivos para formação e tratamento das espécies ativas do plasma. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 1.3, mas diferentes sistemas podem ser montados para diferentes formas de gerar e tratar o plasma [10]. Dentre as possibilidades estão a nitretação por Plasma pulsado e Feixe de íons, sistemas utilizados nesse trabalho e abordados em detalhe no próximo capítulo. Outros dispositivos já desenvolvidos incluem a nitretação por microondas, em que uma antena é colocada dentro da câmara para gerar o plasma, sendo

que a amostra pode receber um potencial negativo para acelerar os íons formados, mas isso não é parte fundamental do processo.

Determinados aspectos são comuns a todas as técnicas de nitretação a plasma e serão discutidos no âmbito deste trabalho. Para tal, será ignorada a forma de geração do plasma e/ou espécies ionizadas/excitadas, considerando-se apenas que um dado fluxo destas espécies atinge a superfície com determinada energia. Dentro desse contexto, é preciso compreender como o nitrogênio é transportado para a superfície, como reage quimicamente e como será a sua difusão depois da reação, sendo esse último aspecto comum a outras técnicas de nitretação, como a nitretação a gás.

### Interação de íons com a matéria

Nos processos de nitretação a plasma o transporte de nitrogênio do plasma para a superfície é realizado de modo fora do equilíbrio pela colisão dos íons com a superfície. Dependendo principalmente da energia, essa colisão pode causar efeitos como desbaste iônico e implantação superficial (rasa) [11]. Alguns aspectos desse processo serão discutidos no âmbito deste trabalho.

Um plasma de nitrogênio, e também um feixe de íons, permite a geração de átomos com alta energia e reatividade, com relação ao estado de gás. A pressão de uma atmosfera de nitrogênio gera, numa superfície, muitas colisões de moléculas desse gás. Entretanto, essas moléculas são basicamente inertes e a colisão não possui energia para dissociar a molécula e causar a reação química da mesma com essa superfície. Em um estado de plasma, ou por meio de um feixe de íons, as moléculas de nitrogênio são dotadas de uma energia em geral muito maior que a sua energia de ligação, além de estarem muitas vezes em estados excitados. Estas moléculas atingem a superfície causando a sua dissociação, se diatômicas, e/ou sua implantação a uma determinada profundidade que depende de sua energia. A dissociação e a implantação, ainda que muito superficial, podem causar a reação química do átomo de nitrogênio com o sólido e assim fixá-lo.

O processo de interação do íon com a superfície é altamente dependente da energia do íon e, além de dissociação e implantação, pode incluir outros efeitos. De fato, quando um íon monoatômico atinge uma superfície podem ocorrer basicamente o retroespalhamento do íon incidente, a implantação, a geração de defeitos na rede e o desbaste de átomos presentes na

superfície, como é mostrado na Figura 1.4. A probabilidade de cada um destes fenômenos ocorrer depende dos átomos envolvidos e fundamentalmente da energia do íon incidente. Por exemplo, a probabilidade de transferência de momento é maior se a massa dos átomos envolvidos for semelhante. Assim, se o íon incidente for de nitrogênio, o desgaste iônico de nitrogênio é comparativamente mais eficiente que o desgaste de ferro. Portanto, além da dissociação da molécula de nitrogênio, ocorrem diversos processos, cujo resultado final pode resultar no acréscimo ou decréscimo da quantidade de átomos de nitrogênio presentes no sólido. Assim, pode-se definir a “probabilidade de reação” como a razão entre número de átomos de nitrogênio que atingiram a superfície e os que podem ser encontrados dentro do sólido. Também é possível definir uma zona de implantação, como a profundidade a partir da superfície que engloba, por definição, 75% dos átomos. Esses conceitos são importantes para caracterizar a interação de íons com a superfície.

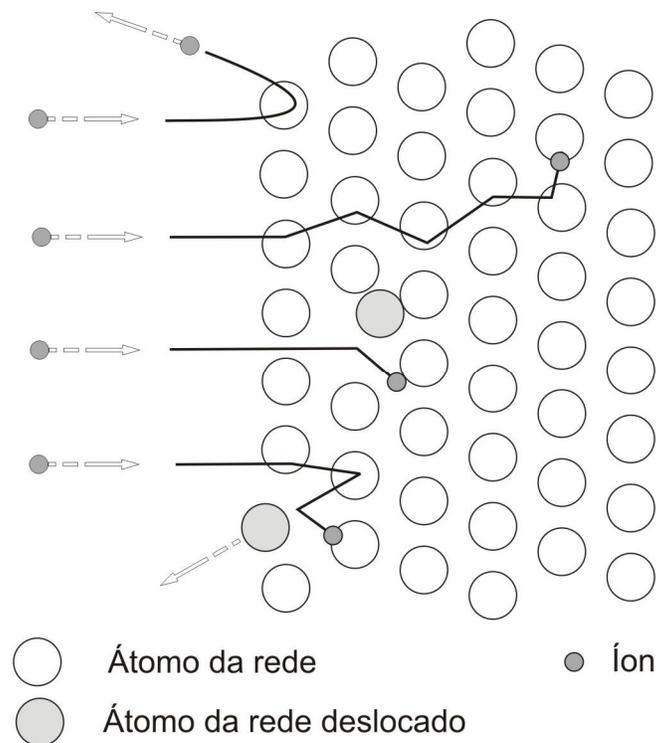


Figura 1.4: Interações de íons com a matéria, de cima para baixo: retroespalhamento, implantação depois de uma cascata de colisões, geração de defeitos na rede, desgaste de átomos da superfície.

Para íons de alta energia cinética (por exemplo,  $E_k = 20\text{keV}$ ) a maior probabilidade é que ocorra dissociação seguida de implantação em moderadas profundidades,  $\sim(25\pm 12)$  nm

segundo a simulação TRIM [12,13]. Com essa energia, a simulação não observa um número significativo de íons retroespalhados (8%), caso em que esses são devolvidos para o vácuo e não participam mais do sistema. Sabe-se também que com tal energia um grande número de defeitos na rede é gerado, sendo benéfico para a difusão de nitrogênio.

Para energias médias, como 200 eV, a profundidade é de cerca ( $1\pm 0.5$ )nm e a probabilidade de reação (reatividade) de 50% dos íons, visto que o autodesbaste do nitrogênio mais a perda por elétrons retroespalhados chega a 50% dos íons incidentes. A simulação se torna pouco confiável para energias muito baixas, mas estima-se que a reatividade aumente e a perda de íons por elétrons retroespalhados diminua. Essa condição de baixa energia é adequada para evitar desbaste iônico e promover alta reatividade, mas é pouco eficiente se uma barreira de óxidos precisasse ser removida pelo contínuo desbaste iônico da superfície. Nesse regime, entretanto, a energia deve ser maior que a energia de dissociação da molécula de nitrogênio, de  $\sim 17\text{eV}$  [10].

### Potencial químico

Depois do processo de interação do íon com a superfície, ele fica, caso não tenha sido retroespalhado, parado em algum ponto dentro da zona de implantação. Dado que essa zona é tipicamente muito mais fina que o perfil total de nitrogênio ao final do processo, podemos considerá-la como a região onde está definido o potencial químico de nitretação (concentração). O potencial químico de nitrogênio, ou concentração de nitrogênio na superfície, é então a média de concentração dentro dessa região.

A formação e a evolução do potencial químico durante o processo de nitretação são duas importantes diferenças entre a nitretação a plasma e nitretação a gás. Como colocado anteriormente, na nitretação a gás o potencial químico é definido no momento em que a atmosfera nitretante é estabelecida e depende de relações termodinâmicas, sendo constante para uma determinada temperatura, material e mistura de gases. A forma pela qual o nitrogênio é adicionado à superfície, Figura 1.4, mostra que um o potencial químico não é constante, nem tem uma relação simples com o potencial químico observado na nitretação a gás. No caso da nitretação a plasma, o potencial químico depende do balanço de massa da zona de implantação. Ele aumenta se o fluxo de íons for maior que a difusão e diminui na situação inversa.

### 1.4.3. Difusão de nitrogênio

Uma vez dentro da zona de implantação, os átomos de nitrogênio definem o potencial químico, controlando sua difusão para o volume do material. Essa difusão é novamente regida pela termodinâmica e não depende da forma de transporte até a zona onde o potencial químico é definido, mas apenas das propriedades do material e temperatura a que este é submetido [14]. Dessa forma, a difusão depende da microestrutura da liga sendo nitretada e, em especial, do ambiente químico dos elementos de liga.

A difusão dentro do material é regida pela Lei de Fick, que pode ser escrita para o sistema como:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad 1-4$$

Em que a concentração, dependente da posição e do tempo, é dada em  $\text{m}^{-3}$  e o coeficiente de difusão é dado em  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Além da Lei de Fick, que rege o movimento de um soluto dentro do solvente, a nitretação inclui ainda, dentro do sólido, processos de precipitação de segregados e heterogeneidades da microestrutura que geram diferentes rotas para a difusão. Esses mecanismos não são incluídos na Lei de Fick, mas se pequenos podem apenas alterar o valor do coeficiente de difusão, tal que este seja substituído por um coeficiente efetivo de difusão.

A afinidade química do nitrogênio com alguns elementos de liga é maior que sua afinidade com o próprio ferro. Com isso, esses elementos de liga, que incluem cromo, vanádio e molibdênio, formam precipitados antes da formação de nitretos de ferro. A formação desses precipitados depende essencialmente da temperatura, pois o coeficiente de difusão dos elementos de liga, que precisam se deslocar para formar precipitados microscópicos, obedece a uma lei de ativação pela temperatura. A temperatura também tem um importante papel na dissolução de carbeto precipitados já existentes, cuja dissociação aumenta a quantidade de elementos de liga disponível para formação de nitretos. A formação de nitretos microscópicos, com tamanhos da ordem de micrometros, representa um desvio da Lei de Fick e não faz parte dos modelos e análises utilizados nesse trabalho. Como determinado, o uso de baixa temperatura no processo de nitretação reduz os efeitos destes desvios do comportamento previsto pela Lei de Fick para o sistema em estudo.

De acordo ainda com a Lei de Fick para uma concentração superficial constante, o perfil de nitrogênio deve ser uma função erro complementar. Para o sistema ferro-nitrogênio, entretanto, o limite de solubilidade do nitrogênio na fase  $\alpha$ -Fe é muito baixo e esse perfil pode conter fases de nitretos de ferro. Isso altera o perfil de difusão drasticamente, como mostra a Figura 1.5. Observa-se na figura um perfil de nitrogênio que começa com a concentração de 20at.%, característica da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Há uma camada de compostos, neste caso apenas  $\gamma'$ , seguida por uma pequena zona de transição. Depois desta, a concentração cai para o limite de solubilidade dentro da fase  $\alpha$ -Fe e cai lentamente para zero. Isso contrasta muito com a condição prevista pela Lei de Fick, em que não são consideradas transições de fase.

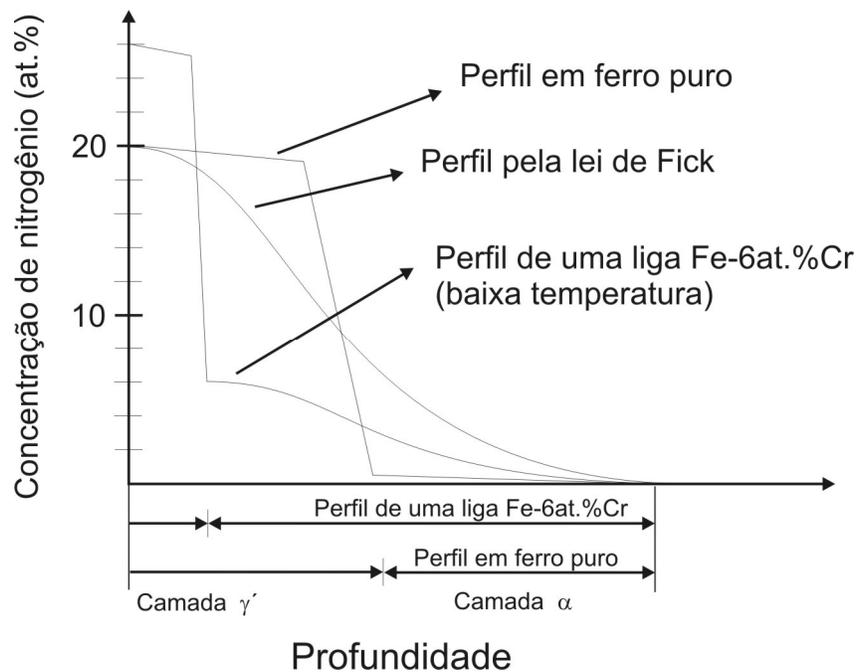


Figura 1.5: Esquema de perfis de nitrogênio para ferro puro, uma liga e a previsão pela Lei de Fick.

No caso da nitretação de uma liga de ferro a situação muda. A presença dos elementos de liga é capaz de aumentar a concentração de nitrogênio dentro do limite de solubilidade da fase  $\alpha$ -Fe. Isso ocorre por que o nitrogênio reage e precipita com esses elementos de liga e não fica na matriz do ferro. Com elementos de liga, o perfil, que depende muito da temperatura, é compatível com a Lei de Fick no limite de baixas temperaturas, em que a precipitação permanece na escala nanométrica. Em uma amostra com 10at.% de cromo, por

exemplo, até 10at.% de nitrogênio podem ser observados numa zona de fase  $\alpha$ -Fe. Acima dessa concentração, novamente, ocorre formação de fases de nitretos de ferro.

### **1.5. Carbonitreção**

Similar em muitas aplicações à nitreção, a carbonitreção é também uma técnica aplicada a ligas de ferro para aprimorar propriedades mecânicas e químicas e em especial aumentar a resistência à fadiga, ao atrito e à corrosão [15,16]. Para atingir esse resultado, carbono e nitrogênio são adicionados à superfície, definindo um potencial químico de cada elemento [6]. Esse potencial leva a formação de uma camada de carbonitreto de ferro, que deve ser compacta, seguida de uma espessa camada de difusão, em que os limites de solubilidade do carbono na rede não são excedidos. Dependendo das concentrações de carbono e de nitrogênio, essa camada de carbonitreto de ferro pode ser formada pelas fases  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C),  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C, ou uma combinação de todas. Para a maioria das aplicações tecnológicas, entretanto, uma camada composta apenas da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C) é preferível [17].

Por essa razão, técnicas de carbonitreção foram aprimoradas para controlar precisamente as propriedades da camada de compostos. Como salientado anteriormente, o meio precursor para incorporação de nitrogênio e carbono na liga pode ser um gás, um sal ou um plasma, entre outros [18,19]. O gás e o sal são bem estabelecidos para aplicações industriais, mas implicam em alguns inconvenientes relacionados ao uso de materiais explosivos ou tóxicos [20]. A nitreção a plasma evita alguns desses problemas, mas, em contraste com as outras, apresenta maiores dificuldades na formação de uma monofase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C) [21]. Diferentes abordagens foram propostas e estudadas para produzir melhores propriedades superficiais, incluindo plasma pulsado, plasma de rádio-freqüência e implantação iônica por imersão em plasma [21,22,23,24,25,26]. Estes estudos utilizam plasmas compostos de gás nitrogênio, gás hidrogênio e um gás contendo carbono. Este gás pode ser o dióxido de carbono ou algum gás hidrocarboneto, como o metano (CH<sub>4</sub>) ou o acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Tais estudos têm em comum o uso de íons contendo carbono e nitrogênio com energias semelhantes, além da presença de hidrogênio, como parte do gás que contém carbono ou inserido deliberadamente. O hidrogênio tem diferentes papéis no plasma, na superfície e no processo de difusão [27,28]. Mesmo que importante em alguns sistemas para a incorporação de nitrogênio, o hidrogênio pode alterar, de maneira ainda não esclarecida, o processo de

nitretação no volume. Ao mesmo tempo, o carbono é conhecido por reduzir a difusão de nitrogênio, tornando as camadas de difusão mais finas [23,26]. É preciso, portanto, controlar com cuidado o crescimento da camada de compostos, tal que essa camada seja formada com a composição de N e C desejada.

### **1.6. Objetivo**

O objetivo deste trabalho de tese é estudar processos de nitretação e carbonitretação em regimes diferenciados onde importantes diferenças poder ser ressaltadas com relação a técnicas convencionais de nitretação e carbonitretação. Dentro desse contexto foi utilizada em geral uma temperatura mais baixa que a normalmente utilizada em processos industriais de nitretação e foram buscadas técnicas de nitretação com controle independente e preciso de temperatura e densidade de corrente iônica. Esses regimes de trabalho permitem a observação mais clara de fenômenos envolvidos no processo.

## 2. Detalhes experimentais

Alguns aspectos das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho serão apresentados neste capítulo de forma breve e geral, ressaltando apenas as questões particulares. Não há qualquer intenção de abordar os temas de forma completa ou esgotar as possibilidades das técnicas, mas apenas descrever os pontos decisivos para a realização desse estudo e ao mesmo tempo apontar situações em que o uso pode ser diferenciado da aplicação mais comum. Para a obtenção de detalhes precisos sobre o estado de arte e operação das técnicas são dadas referências durante o texto.

### 2.1. *Materiais*

A liga ferrosa escolhida para esse trabalho foi o aço ferramenta classificado como AISI-H13. Aços são ditos aços ferramenta quando sua principal aplicação é o desenvolvimento de ferramentas para conformação ou corte de outros materiais. São assim os aços utilizados para construção de tesouras, brocas, punções e lâminas. As principais características dessa classe de aços são as altas durezas e altas resistências ao desgaste. Também se torna necessário, para algumas aplicações, o uso de ferramentas em objetos que se encontram em alta temperatura. Assim uma importante propriedade se torna a estabilidade térmica e a resistência à fadiga térmica. Os aços da classe “H” são aços ferramenta adequada para uso nestas condições. Em especial, o aço H13 é um aço ferramenta para trabalho a quente que contém cromo como principal elemento de liga. Além do cromo, os aços ferramenta contêm uma quantidade específica de carbono, que é o principal responsável pelas propriedades mecânicas observadas. A Tabela 2-1 apresenta o resultado de uma análise química realizada em uma amostra do lote do aço utilizado. Essa mistura de elementos de liga é realizada para que cada elemento contribua no sentido de aprimorar uma característica em especial.

Tabela 2-1: composição do aço utilizado, como determinado via análise química.

Elemento	Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
Concentração atômica %	balanço	2,5	0,4	2,2	5,9	0,8	1

Além da composição da liga ferrosa, uma propriedade fundamental para caracterização da liga é a sua microestrutura. Esta está relacionada com o estado em que esses elementos se encontram, incluindo a ligação química, a fase cristalina e a distribuição espacial desses elementos. Essa estrutura é em geral chamada de microestrutura e pode ser observada por meio do microscópio óptico depois de um ataque químico, que produz uma corrosão diferenciada das diversas estruturas. Essas estruturas são uma consequência dos tratamentos térmicos executados no material que são aplicados justamente para causar a formação de fases cristalinas específicas e a formação de precipitados dos elementos de liga.

O tratamento térmico inclui, inicialmente, o aquecimento em elevadas temperaturas, da ordem de 1000°C, em que todos os elementos se distribuem homogeneamente no material devido ao aumento da solubilidade com a temperatura. Então, no caso dos aços ferramenta, a temperatura é baixada bruscamente levando o ferro para uma estrutura cristalina meta-estável chamada martensita. Essa estrutura cristalina só pode ser formada por meio de resfriamentos bruscos e é uma distorção da fase cristalina do ferro em temperatura ambiente pela presença do carbono em sítios intersticiais da sua rede que não possuem, na realidade, espaço para acomodar o carbono. Essa estrutura, formada depois desse resfriamento (chamado tecnicamente de têmpera), é de elevada dureza, no entanto possui baixa tenacidade. Nessa condição o estresse da rede é muito alto e fraturas podem ocorrer espontaneamente se a liga for mantida assim por muito tempo. Por isso, na maioria dos casos, logo depois da têmpera, o material é aquecido novamente para temperaturas da ordem de 500-600°C, em que ocorre alívio de tensões e restauração da fase  $\alpha$ , que é a fase de equilíbrio termodinâmico para o ferro em temperatura ambiente.

Nesse segundo aquecimento, chamado de revenimento, o carbono deixa os sítios intersticiais da rede do carbono e precipita na forma de finos carbeto de ferro. Nesse processo a dureza pode ser reduzida, mas um aumento elevado de tenacidade é obtido. Dependendo do tempo e da temperatura desse processo, os demais elementos de liga, como o cromo, o vanádio e o molibdênio, formam também precipitados de carbeto. Essa propriedade, chamada de endurecimento secundário, está presente em várias ligas e é utilizada para que elevados níveis de dureza sejam obtidos sem perda de tenacidade.

O processo de revenimento é o último tratamento térmico aplicado à liga e seus parâmetros são determinantes para o estado final da microestrutura do material. Em geral, e igualmente para a liga utilizada, o revenimento não permite a precipitação total do carbono na forma de carbeto, restando uma pequena quantidade deste elemento nos sítios intersticiais da rede cristalina do ferro. Observando a concentração atômica de carbono, nota-se que não há carbono suficiente para a precipitação de todos os elementos de liga sob a forma de carbeto. Sabendo também que determinada concentração de carbono precipita como carbeto de ferro, pode-se estabelecer aproximadamente qual é o estado químico dos elementos formadores da liga: a matriz de ferro  $\alpha$ -Fe com elementos de liga em solução sólida, com precipitados de carbeto de ferro e de elementos de liga.

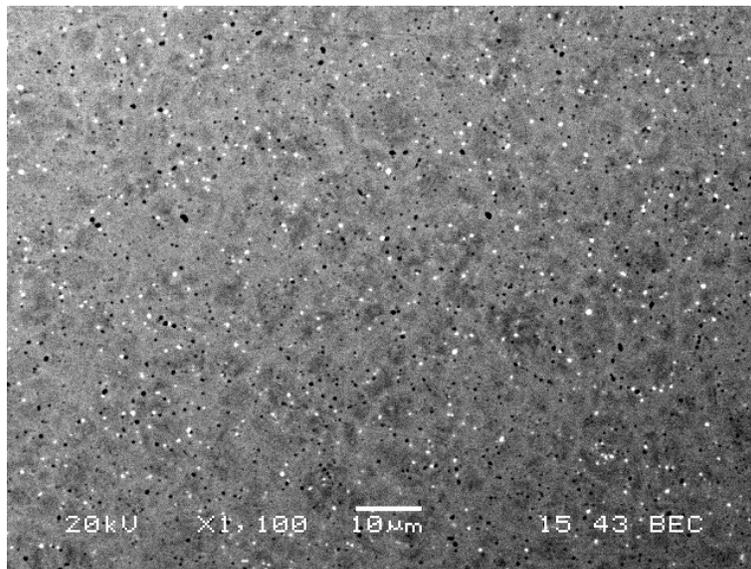


Figura 2.1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra não nitretada. Pontos claros são carbeto de molibdênio e pontos escuros carbeto de cromo.

Essa estrutura de precipitados pode ser observada por microscopia de varredura pelo uso de elétrons retroespalhados, como indica a Figura 2.1 para uma amostra do aço AISI-H13. Tal amostra não foi nitretada e pertence ao lote utilizado neste trabalho. Os pontos brancos observados são precipitados de molibdênio, enquanto os pontos pretos são precipitados de cromo e vanádio. Nessa imagem, a estrutura de grão pode ser parcialmente observada.

## **2.2. Sistemas de nitretação**

### **2.2.1. Introdução**

Nitretação a Plasma é um conceito bastante geral e pode ser aplicado de diversas formas em diferentes sistemas. Uma das características gerais da técnica é a geração e o uso de íons e átomos excitados de nitrogênio, por serem altamente reativos. Atribuindo diferentes características ao processo, é também comum dar energia a esses íons para que sofram uma reação química com a superfície pela colisão. Essa energia varia de ~50eV a mais de 50keV dependendo da técnica. Outra característica comum a todos os sistemas de nitretação a plasma é o uso de câmaras de vácuo e pressões de trabalho da ordem ou menores que  $10^{-2}$  Pa. Neste trabalho, duas técnicas de nitretação foram utilizadas extensivamente, a nitretação via feixe de íons e nitretação via plasma pulsado.

### **2.2.2. Nitretação via feixe de íons**

Processos de nitretação a plasma podem ser realizados por meio de diversas técnicas, sendo cada uma mais adequada para um determinado propósito. Neste estudo, o caráter científico demanda a possibilidade de reproduzir amostras e controlar precisamente os parâmetros do processo. Também é importante que informações tais como o fluxo de íons e a energia destes sejam bem conhecidas. Essas especificações são atendidas pelas fontes de íons, uma classe de dispositivos voltada ao tratamento de superfícies com demanda por controle e precisão, como a indústria microeletrônica.

Fontes de íons como a Kaufman geram espécies excitadas e as aceleram formando um feixe com determinada energia [29,30,31]. A fonte é assim formada por duas partes principais, uma câmara de geração de íons e uma ótica de aceleração por campos elétricos. A câmara de geração de íons é onde está localizada a entrada de gás, possuindo assim uma pressão consideravelmente maior que a média da câmara de vácuo. Na fonte Kaufman, um filamento de tungstênio é aquecido pela passagem de corrente e emite elétrons para um anodo que tem, com relação ao filamento, uma diferença de potencial de cerca de 50 V. Em seu caminho para o anodo, esses elétrons atingem e ionizam moléculas do gás presente na câmara. As espécies ionizadas, assim como as neutras, por mera difusão, fluem para dentro das lentes eletrostáticas. As lentes são formadas por duas grades de grafite separadas por 1

mm que são colocadas na fronteira entre a câmara de geração de íons e a câmara de vácuo como um todo. Uma vez entre as grades, as espécies ionizadas são aceleradas até a energia ajustada, que pode variar de ~50 a 1500eV para a fonte utilizada. A Figura 2.2 mostra um esquema da fonte de íons e das ligações para a fonte de potência que a controla. O ajuste da energia de feixe é realizado controlando a tensão elétrica entre as grades. Já o ajuste da corrente de feixe é realizado alterando a corrente no filamento. Esta, por sua vez, controla a descarga de elétrons para o catodo e, conseqüentemente, altera a taxa de produção de íons.

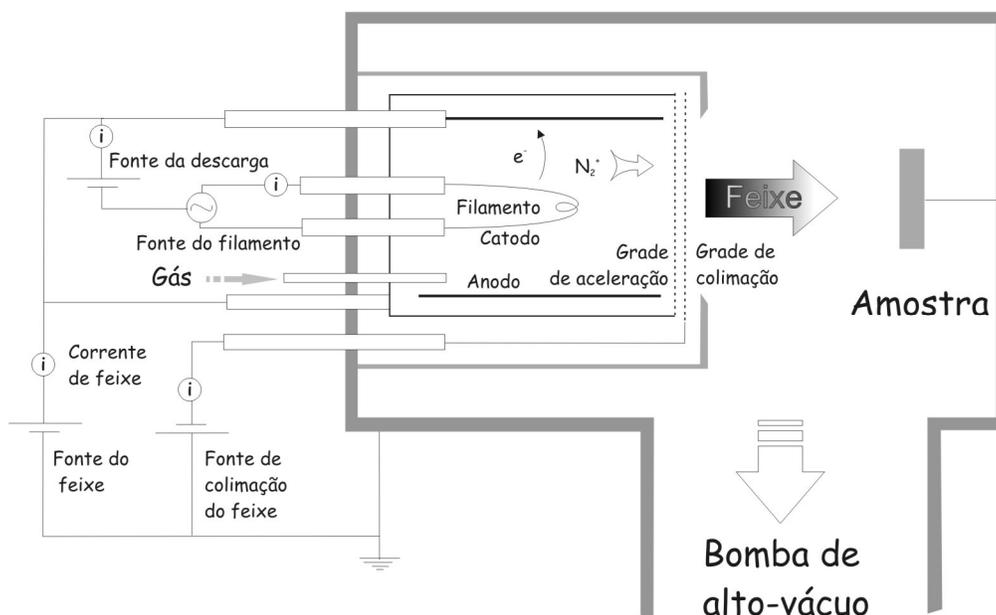


Figura 2.2: Esquema da fonte de íons Kaufman em uma câmara modelo.

A construção da fonte de íons Kaufman permite um apurado controle de energia e corrente de feixe. Entretanto, a geração de íons por uma cascata de elétrons e a ausência de um filtro magnético fazem com que não exista controle sobre as espécies ionizadas. Ocorre, por exemplo, a formação de  $N^+$ , além de  $N_2^+$ , em uma proporção fixa, porém não determinada, para uma dada condição experimental. Além disso, ao passar pela segunda grade da ótica de aceleração, alguns íons capturam uma carga, sendo neutralizados e talvez defletidos. Essas espécies, neutros rápidos, não contribuem para a densidade de corrente, mas realizam transporte de nitrogênio para a amostra. O resultado destes dois aspectos da construção da fonte é que não se conhece *a priori* a quantidade de átomos de nitrogênio transferidos por unidade de carga eletrônica. Ignorando esses aspectos, alguém poderia considerar esta

relação como 2 átomos por carga, pensando apenas em  $N_2^+$ . Entretanto, medidas específicas mostram que esse valor pode ser de 2.8 em condições normais de uso, o que é um valor 40% maior.

### 2.2.3. Sistema de deposição e análise

Uma câmara para deposição e análise de filmes finos, construída anteriormente no laboratório, foi utilizada para a preparação da maior parte das amostras estudadas neste trabalho de tese. A câmara (Figura 2.3) é constituída de três partes principais: uma câmara de HV para deposição, uma câmara de UHV para transferência e admissão de amostras e uma câmara de UHV para análise da superfície via XPS. A câmara de transferência permite o transporte da amostra para dentro do sistema e também da câmara de deposição para a câmara de análise sem exposição para a atmosfera, tornando a técnica *in situ*. A câmara de análise contém um espectrômetro de elétrons, um canhão de raios X de filamento duplo, Al e Mg, para XPS e uma lâmpada UV para UPS.

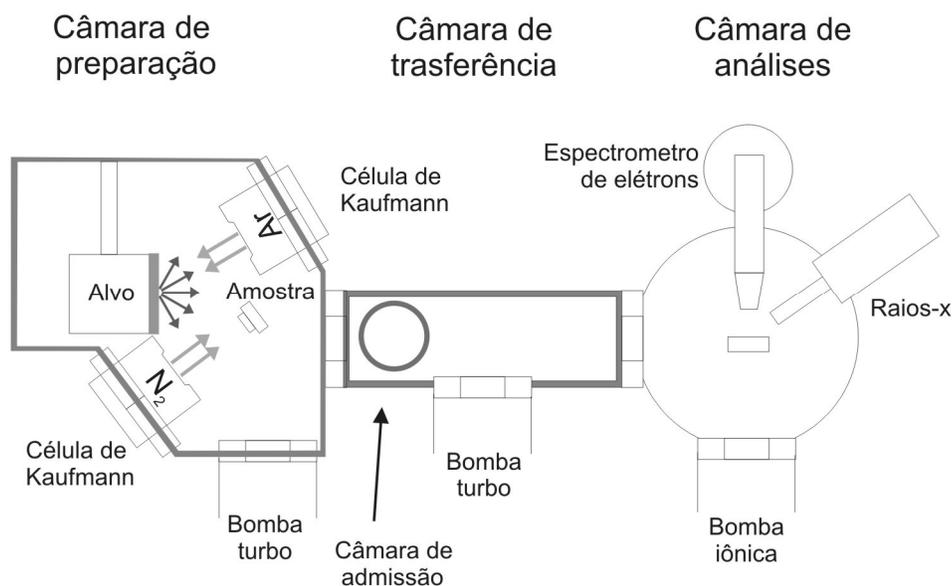


Figura 2.3: Esquema da câmara de deposição e análise.

A câmara de deposição é onde ocorrem os processos de nitretação ou qualquer outro de deposição assistida por íons. A câmara de deposição, Figura 2.3, é formada por duas fontes de íons Kaufman e um carretel com 4 alvos para desbaste iônico. A fonte 1 é apontada para

um dos alvos e gera o desbaste deste e a deposição por PVD. A fonte 2 é apontada para a amostra. A amostra é mantida em um porta-amostras dotado de aquecimento e controle de temperatura, sendo possível transladar a amostra em 3 eixos e ajustar o ângulo da superfície com relação às fontes de íons. A pressão de base dessa câmara é de  $10^{-5}$  Pa, enquanto a pressão de trabalho é de cerca de  $10^{-2}$  Pa, dependendo dos fluxos de gases utilizados. Esse sistema foi inicialmente desenhado para deposição de filmes finos com bombardeamento por um feixe iônico. Essa técnica é chamada de IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*), deposição assistida por feixe de íons.

#### **2.2.4. Forno de nitretação via plasma pulsado**

Além do uso de uma fonte de íons Kaufman para nitretação, uma série de amostras foi nitretada em um forno de nitretação via plasma pulsado, um sistema comercial com características distintas da fonte de íons (Plasmatec 180 da Plasma-LIITS). A Figura 2.4 mostra um diagrama esquemático do forno; nele é possível observar as inúmeras diferenças entre um dispositivo comercial para nitretação e o sistema utilizado em laboratório. A câmara de vácuo é envolvida por três resistências elétricas e uma camada de isolante térmico, tudo dentro de uma capa metálica. As resistências permitem ajustar a temperatura do interior do forno de forma independente do plasma com uma precisão da ordem de  $1-2^{\circ}\text{C}$ . Dentro do forno há um suporte para as amostras a serem nitretadas que é acoplado a três sensores de temperatura. A planta conta também com um sistema de circulação interna de gás e uma câmera de vídeo para observação do plasma. A câmara é evacuada por uma bomba roots, atingindo uma pressão de base de  $10^{-1}$  Pa. A pressão de trabalho é de cerca de 200 Pa.

O plasma pulsado é, também, essencialmente diferente do que ocorre na fonte Kaufman. No caso do plasma pulsado, uma fonte DC pulsada é utilizada para estabelecer intervalos curtos ( $\sim 20\mu\text{s}$ ) de descarga luminescente dentro da câmara. Essa fonte, capaz de gerar até 60 A e 1000 V, é utilizada em modo pulsado para evitar a formação de arcos elétricos que podem surgir nesse sistema. A sua origem está na relação entre corrente e tensão em uma descarga luminescente. As descargas atuam na região chamada de descarga anômala, em que uma variação da tensão causa uma proporcional variação da corrente. Há, entretanto, um limite para a densidade de corrente no qual ocorre uma mudança de regime associada

ao aumento da corrente e queda de tensão. Nessa situação, comumente chamada de arco, a fonte e a amostra podem ser danificadas e não é possível trabalhar.

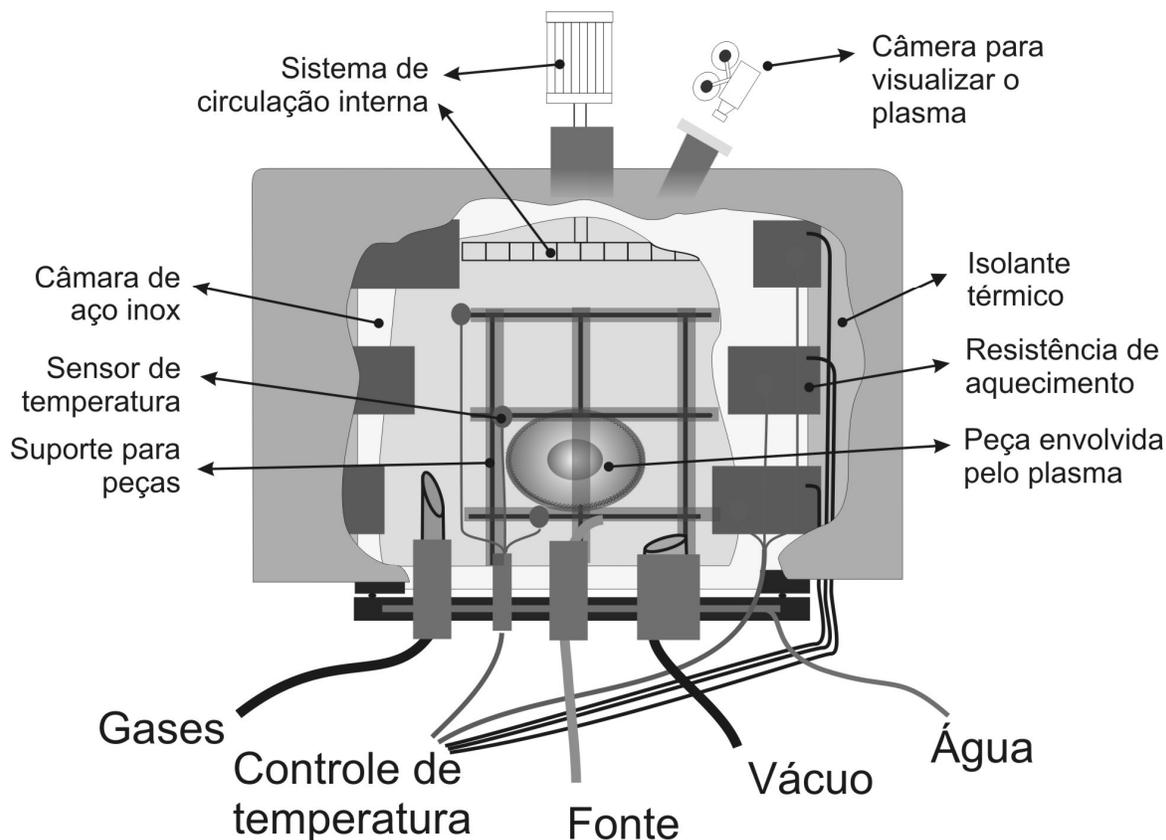


Figura 2.4: Esquema do forno de nitretação por plasma pulsado.

Outra importante diferença dessa técnica de nitretação para a nitretação por feixe iônico é a energia dos íons. A fonte Kaufman permite o preciso ajuste da energia dos íons, enquanto a descarga luminescente não permite controle ou alteração desse valor. Em plasma pulsado, a tensão é utilizada para ajustar a densidade de corrente, sem impacto na energia dos íons. Esta é dada pelo livre caminho médio dos íons quando deixam o plasma para colidir com a superfície e pode, portanto, ser alterada por meio da pressão da câmara. A margem é, entretanto, bastante estreita quando se deseja manter o plasma estável com a fonte utilizada, variando de 100 a 300 Pa. Dentro dessa faixa, a energia dos íons é estimada como sendo da ordem de 50 eV que, apesar de baixo comparado com outras técnicas, é muito eficiente para nitretação. Além disso, dentro dessa faixa de pressão é possível nitretar peças de geometria complexa de forma homogênea [32].

## **2.3. Microscopia eletrônica e técnicas de análise**

### **2.3.1. Introdução**

Técnicas de microscopia eletrônica e microanálise foram realizadas para observar o impacto do processo de nitretação na microestrutura das ligas estudadas, incluindo precipitação e estrutura de camada de nitretos de ferro. A microscopia eletrônica se vale de detectores que analisam a resposta de um sólido a um feixe focalizado de elétrons. Essa resposta permite o desenho de imagens e gráficos representativos da superfície tridimensional da amostra contendo diversas informações sobre seu relevo e sua estrutura, incluindo análises químicas quantitativas [33]. Essas técnicas permitem, no sistema, a observação indireta da estrutura da zona nitretada e a análise química precisa dos constituintes desta camada. Nesta seção, as técnicas de microscopia e microanálise são discutidas dentro do contexto deste trabalho.

Em termos gerais, o microscópio eletrônico faz uso de um feixe focalizado de elétrons de alta energia que varre uma área da amostra para determinar, para cada posição deste feixe, uma característica dessa posição. Essa característica, por exemplo, a capacidade de refletir elétrons, é utilizada para compor uma imagem ou, para a capacidade de emitir elétrons Auger, determinar a concentração química dos elementos ali presentes.

### **2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura**

Um microscópio eletrônico é um dispositivo formado basicamente por uma câmara de vácuo onde são instalados um canhão de elétrons, um porta-amostras, detectores e um sistema de eletrônica de controle. Peça chave do equipamento, o canhão de elétrons determina a máxima resolução do equipamento e contém os principais parâmetros a serem adaptados para diferentes necessidades. Este pode ser um canhão térmico ou de emissão por efeito de campo (FEG), caracterizados respectivamente pelo alto brilho. O porta-amostra é um componente que permite o ajuste da posição da amostra com relação ao feixe de elétrons e aos detectores. Os detectores permitem o estudo dos diferentes produtos da interação do feixe com a amostra. As imagens são obtidas por meio do sinal detectado no instante em que o feixe de elétrons passa em cada um dos pontos de uma matriz na superfície da amostra. O ajuste e a sincronia do canhão de elétrons e dos detectores são

feitos pela eletrônica de controle, que também armazena os dados em formato digital. A Figura 2.5 mostra um esquema das partes fundamentais do equipamento.

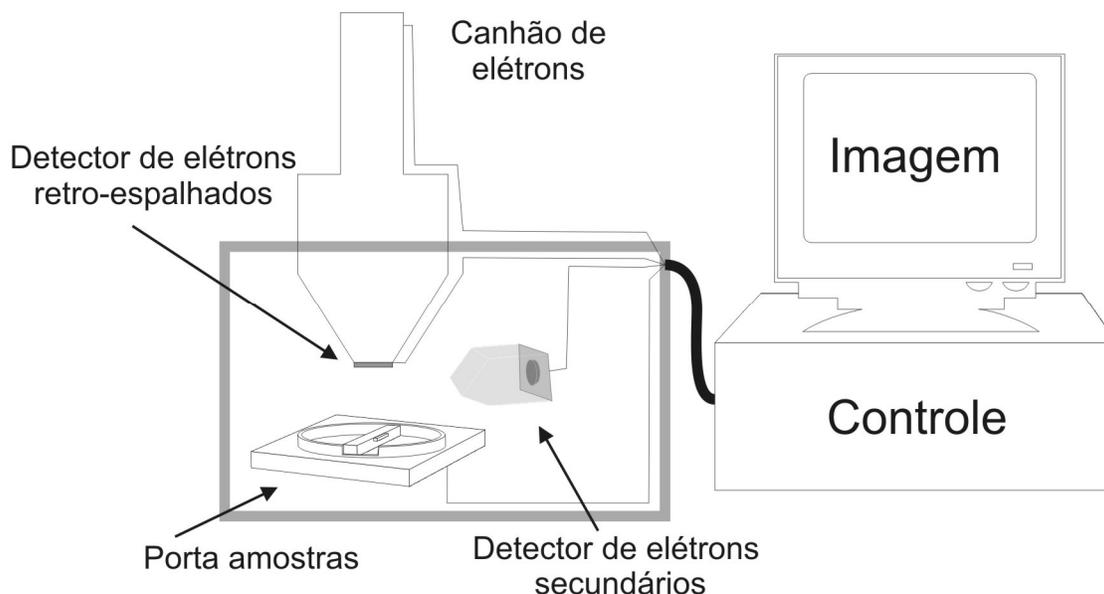


Figura 2.5: Esquema básico de um microscópio eletrônico de varredura.

### 2.3.3. Interação de elétrons com a matéria

As informações estudadas em microscopia eletrônica dependem da interação dos elétrons do feixe eletrônico com a amostra. A resposta do material à presença do feixe determina a informação detectada e sua origem deve ser conhecida para permitir uma correta interpretação das imagens e dados. Ao mesmo tempo, um adequado ajuste do equipamento deve ser realizado para melhorar a qualidade dos dados obtidos. A seguir serão discutidas as principais interações do feixe de elétrons com o material, de acordo como esquema da Figura 2.6.

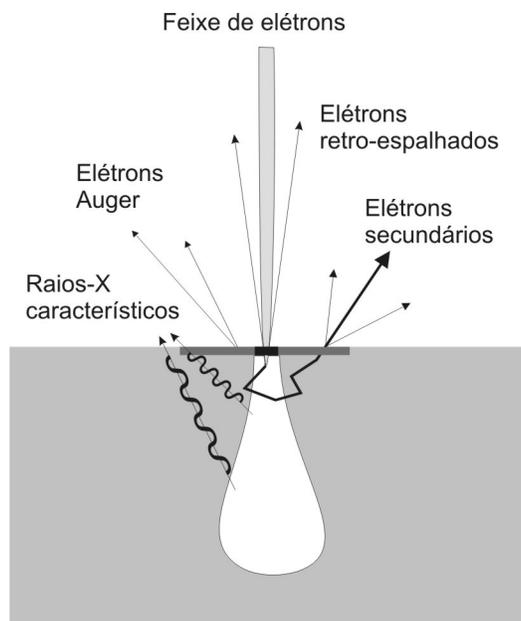


Figura 2.6: Resposta de um sólido à presença de um feixe de elétrons: à direita os sinais utilizados para imagem; à esquerda os sinais utilizados para análise química.

Os elétrons do feixe, ao atingir a amostra, têm uma probabilidade de serem espalhados com energias semelhantes àquela do feixe, chamado elétrons retroespalhados. Essa probabilidade depende da própria energia do feixe e do peso atômico médio da zona atingida por este. Imagens obtidas neste modo mostram especialmente bem os precipitados e zonas com significativa concentração de nitrogênio. Energias maiores de feixe, como 20keV, permitem a obtenção de imagens com esse sinal facilmente, entretanto a profundidade da informação é alta, o que diminui a resolução. Imagens obtidas com baixa energia são mais precisas, mas a relação sinal/ruído fica prejudicada.

Ao atravessar o sólido, o feixe de elétrons do microscópio também causa a emissão de elétrons de baixa energia (elétrons secundários). Estes são um subproduto da cascata de colisões sofrida pelo feixe principal e são emitidos principalmente com energias menores que ~100eV. A informação trazida por esses elétrons é basicamente topográfica.

A perturbação dos níveis eletrônicos pela passagem do feixe de elétrons causa a emissão de dois sinais característicos dos elementos presentes na região irradiada: os elétrons Auger e os raios X característicos. Os elétrons Auger são emitidos quando um elétron realiza uma transição para um nível de energia mais negativa e emite um fóton característico dessa

transição que é absorvido por outro elétron do mesmo átomo. Várias transições seguidas de emissão eletrônica são possíveis, mas apenas algumas têm probabilidade relevante de ocorrer. As transições observadas possuem energias precisas, sendo possível identificar o elemento responsável por cada emissão. Portanto, o espectro dos elétrons secundários de um material apresenta uma distribuição de energia característica de sua composição e pode ser utilizado para determinar os elementos que o constitui. Assim como os demais elétrons secundários, sua origem é basicamente superficial, com uma distribuição lateral dada pelos elétrons retroespalhados.

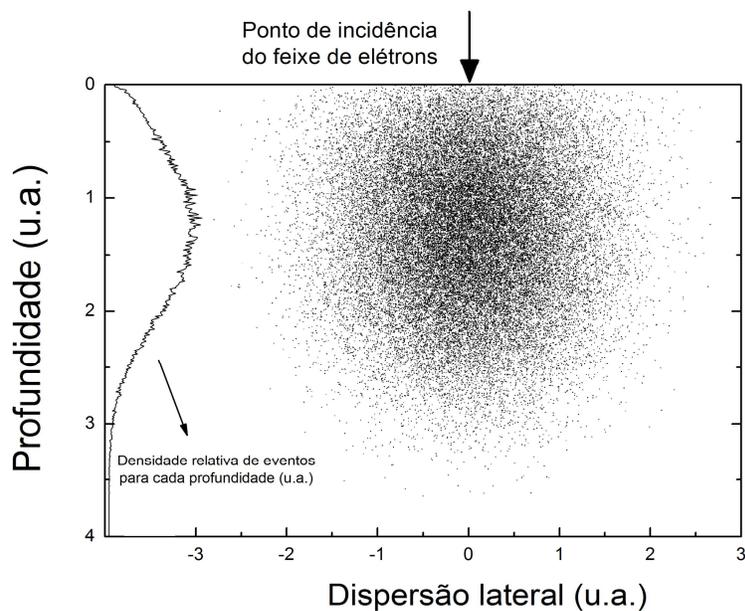


Figura 2.7: Distribuição da zona de excitação de acordo com a profundidade e a dispersão lateral para uma dada condição arbitrária de feixe.

O segundo sinal emitido pela passagem de elétrons são os raios X característicos. Estes são gerados quando os elétrons do feixe, especificamente, espalham elétrons dos níveis de caroço da amostra. E, quando estes níveis são preenchidos novamente por elétrons da nuvem eletrônica, observa-se a emissão de fótons com a energia dos níveis de caroço ionizados. Esse processo de ionização e emissão de elétrons característicos ocorre numa zona dentro do sólido onde os elétrons realizam uma série de colisões até perder sua energia cinética. Dado que os raios X podem viajar longas distâncias dentro da matéria,

essa região, chamada p $\hat{e}$ ra de ioniza $\tilde{c}$ o, tem dimens $\tilde{o}$ es da ordem de micrometros, cerca de 1 $\mu$ m de raio por 1-2 $\mu$ m de profundidade para el $\acute{e}$ trons de 10keV incidindo em ferro puro. A Figura 2.7 representa graficamente essa dispers $\tilde{a}$ o.

#### **2.3.4. Detectores de el $\acute{e}$ trons**

Os el $\acute{e}$ trons emitidos pela amostra no momento da passagem do feixe devem ser detectados segundo sua origem para que possam revelar a informa $\tilde{c}$ o que cont $\acute{e}$ m. Portanto, cada tipo de sinal, el $\acute{e}$ trons retroespalhados, el $\acute{e}$ trons secund $\acute{a}$ rios e el $\acute{e}$ trons Auger, deve ser especificamente detectado e separado dos demais. Os el $\acute{e}$ trons secund $\acute{a}$ rios s $\tilde{a}$ o coletados por um detector composto por uma grade polarizada em aproximadamente 200V que atrai a maior parte dos el $\acute{e}$ trons secund $\acute{a}$ rios emitidos pela amostra. O sinal de el $\acute{e}$ trons retroespalhados  $\acute{e}$  captado por um detector de estado s $\acute{o}$ lido posicionado sobre a amostra. Dado que os el $\acute{e}$ trons secund $\acute{a}$ rios foram desviados para a grade polarizada, este detector  $\acute{e}$  atingido principalmente por el $\acute{e}$ trons retroespalhados. Os el $\acute{e}$ trons Auger precisam ser contados e discriminados em energia, o que aumenta as exig $\tilde{e}$ ncias do detector e do microsc $\acute{o}$ pio. Um microsc $\acute{o}$ pio onde espectros Auger desejam ser obtidos deve operar em UHV e permitir gera $\tilde{c}$ o de uma superf $\acute{i}$ cie limpa *in situ*. O espectr $\acute{o}$ metro de el $\acute{e}$ trons  $\acute{e}$  muito semelhante ao utilizado em espectroscopia de XPS, diferindo apenas na sua constru $\tilde{c}$ o para privilegiar as condi $\tilde{c}$ oes encontradas no microsc $\acute{o}$ pio.

#### **2.3.5. Detectores de raios X**

Os detectores mais comuns para determinar o espectro de emiss $\tilde{a}$ o de raios X em microscopia eletr $\acute{o}$ nica s $\tilde{a}$ o o Espectr $\acute{o}$ metro Dispersivo em Energia (EDS) e o Espectr $\acute{o}$ metro Dispersivo em Comprimentos de Onda (WDS). O EDS  $\acute{e}$  um detector de estado s $\acute{o}$ lido no qual um semicondutor  $\acute{e}$  encarregado de detectar e determinar a energia dos f $\acute{o}$ tons que o atingem. A an $\acute{a}$ lise da energia dos f $\acute{o}$ tons e sua contagem s $\tilde{a}$ o realizadas pela determina $\tilde{c}$ o da corrente total que atravessa o semicondutor no instante da gera $\tilde{c}$ o de pares el $\acute{e}$ tron-buraco a cada f $\acute{o}$ ton admitido. Esse detector mede todas as partes do espectro simultaneamente, mas tem uma baixa velocidade, ficando saturado com um fluxo moderado de f $\acute{o}$ tons, e possui baixa resolu $\tilde{c}$ o.

O WDS discrimina diferentes comprimentos de onda dos fótons de Raios X através de difração. Assim como em difratômetros atuais, a radiação incide sobre um cristal e a onda difratada dirige-se a um detector que apenas conta os fótons que incidem sobre ele. Neste sistema o cristal e o detector se movem e cada posição está associada a um comprimento de onda. Esse tipo de detector pode ser muito mais sensível a elementos de baixo número atômico e possui melhor resolução que o EDS. Mas, por contar apenas os fótons de uma energia de cada vez, o WDS leva um longo tempo para obter um espectro completo. Além disso, cada cristal utilizado é capaz de varrer apenas determinada faixa do espectro, sendo assim necessários vários cristais WDS para compor um espectro ou observar raios-x de diferentes elementos.

### **2.3.6. Análise química em microscopia**

Nessa seção serão discutidos alguns aspectos da análise dos espectros que permitem determinar a composição e a concentração química da zona irradiada pelo feixe de elétrons. Para tanto, três espectros podem ser utilizados, cada um com suas vantagens e peculiaridades.

#### **Raios X característicos**

A informação química mais comumente utilizada são os raios X característicos, dentro de espectros de EDS e WDS. A Figura 2.8 mostra um espectro de EDS de uma liga ferrosa nitretada. No espectro são observados os picos dos principais metais presentes e um fundo devido aos raios X de frenamento. Esse espectro foi obtido em cerca de dois minutos e apresenta os principais elementos metálicos presentes na amostra. Elementos leves, como nitrogênio e carbono possuem baixa eficiência e não foram detectados. Espectros dessa natureza podem ser imediatamente utilizados para uma análise qualitativa da segregação de elementos em distintas regiões de um liga. Espectros de WDS são semelhantes, mas apresentam picos com menor largura e podem contemplar elementos leves com mais facilidade. De fato, a melhor resolução e a habilidade de contar apenas em uma posição específica do espectro fazem do WDS a técnica preferencial para análise química quantitativa.

Para realizar análises químicas quantitativas é preciso determinar com precisão a área dos picos presentes nos espectros de raios X e utilizar um modelo que converte as intensidades

em concentrações relativas. Este modelo é calibrado pelo uso de padrões dos elementos envolvidos e realiza correções para eliminar desvios de linearidade presentes. De fato, em um sistema de comportamento linear, a intensidade do sinal de raios X de um elemento é proporcional a sua concentração. Entretanto três efeitos, basicamente, perturbam a resposta e precisam ser compensados. Estas são: o espalhamento de elétrons do feixe antes da possível emissão de raios X que depende do número atômico das espécies presentes, a perda de raios X emitidos devido à absorção ainda dentro da própria amostra e a possível fluorescência de raios X, na qual estes são absorvidos e reemitidos com outro comprimento de onda. Essa correção é chamada de ZAF, Número Atômico (Z), Absorção (A) e Fluorescência (F). Em WDS a determinação de concentrações químicas pode ser realizada até limites de detecção de menos de 1at.% com uma resolução de cerca de 0.1at.%.

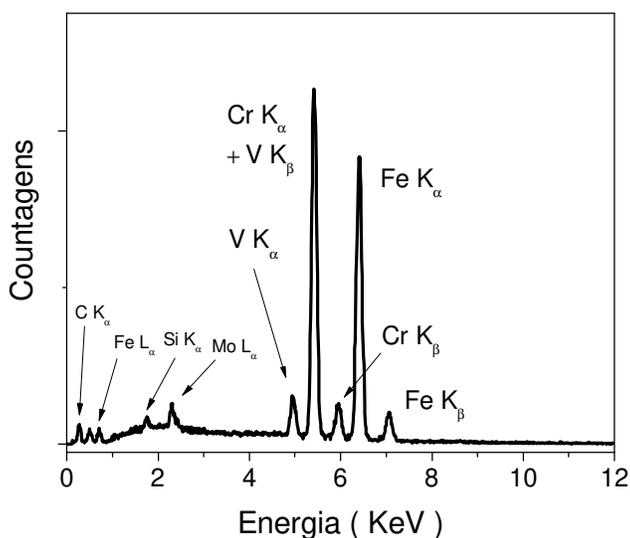


Figura 2.8: Espectro de ESD revelando o sinal de raios X característicos dos elementos que compõe a amostra.

A realização dessa análise quantitativa requer também uma boa estatística, disponível apenas quando um canhão de alta corrente é utilizado. Para isso, foram desenvolvidos microscópios específicos para análise quantitativa em escala micrométrica dotados também de vários (até 5) espectrômetros tipo WDS cada uma com vários (até 3) cristais diferentes para analisar diferentes regiões do espectro de raios X. Essa técnica é chamada comumente de Microanálise por Sonda Eletrônica (EPMA, Electron Probe MicroAnalysis).

Equipamentos desse tipo dispõem ainda, em geral, de um microscópio óptico interno e de uma interface com o computador para automatizar séries de medidas.

## Elétrons Auger

Um espectro de elétrons Auger é reproduzido na Figura 2.9, juntamente com sua derivada (que ajuda na observação de sinais de baixa intensidade). Espectros dessa natureza mostram picos das principais emissões Auger dos elementos presentes no material, pesadas pela seção de choque de cada uma. Uma importante diferença entre a informação contida em espectros de elétrons Auger, com relação aos espectros de raios X característicos, é o volume amostrado por essa técnica com relação às demais. Os elétrons Auger são gerados num volume de algumas dezenas de nanômetros cúbicos, enquanto os raios X são representativos de um volume de cerca de um micrometro cúbico. Essa característica tem se mostrado muito importante no estudo de ligas ferrosas, em que precipitados de dimensões nanométricas precisam ser analisados isoladamente [34].

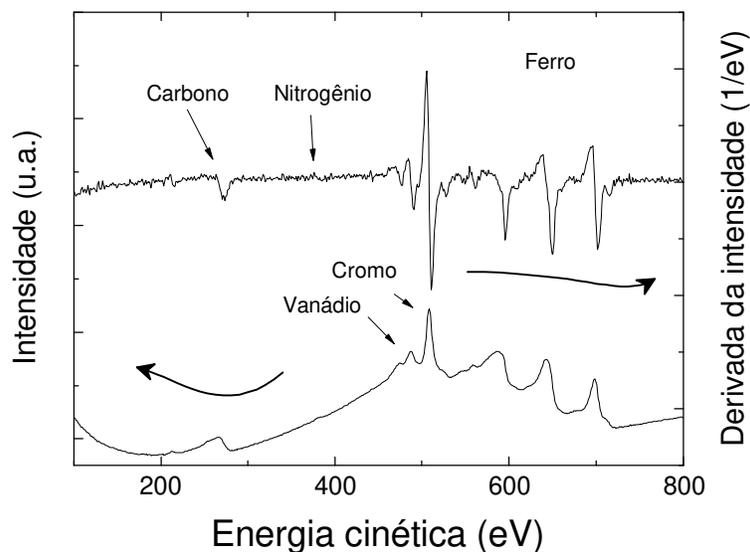


Figura 2.9: Espectro de elétrons Auger de uma amostra nitretada na posição de um carbeto de cromo.

## 2.4. ***Espectroscopia de foto-elétrons de raios X***

A espectroscopia de foto-elétrons é hoje uma técnica largamente utilizada para análises de materiais e em especial propriedades superficiais. A técnica se caracteriza por realizar uma análise quantitativa dos elementos presentes, do estado químico de cada elemento e da banda de valência. Essas capacidades têm justificado seu uso nas mais variadas áreas da ciência e da engenharia.

### 2.4.1. **Sobre o efeito foto-elétrico**

O efeito foto-elétrico foi descoberto em 1887 por Heinrich Hertz [35,36] e interpretado apenas pelo uso de uma visão então heurística da interação entre a radiação e a matéria, discutida num dos artigos de Albert Einstein de 1905 [37]. Em sua observação inicial, Hertz notou que, ao ser irradiado com luz visível, um objeto metálico emite elétrons. Os experimentos de Philip Lenard mostraram mais tarde que a intensidade da luz não afeta a energia dos elétrons foto-emitidos, mas é proporcional à corrente eletrônica. Essas relações não podem ser explicadas pela teoria eletromagnética de Maxwell. Para isso, é preciso tratar a radiação de forma discretizada, com fez Max Planck em 1900 em seu também clássico artigo sobre a radiação de corpo negro:

$$E_f = h\nu \quad 2-1$$

Em que  $E$  é a energia de uma unidade de radiação, o fóton,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação [38]. Foi utilizando esta relação que Einstein escreveu em 1905 a correta relação entre a energia dos fótons, dada pela frequência, e a energia de cada elétron emitido pela superfície:

$$E_{\max} = h\nu - \phi \quad 2-2$$

Em que  $\phi$  é a função trabalho, uma característica do material e  $E_{\max}$  é a maior energia encontrada nos elétrons ejetados. Essa equação, desprovida de uma teoria satisfatória, estava baseada apenas no princípio Heurístico, ou seja, era capaz de dar a resposta certa, apesar da ausência de uma compreensão adequada do fenômeno. E, apesar da grande resistência encontrada na época, foi confirmada por muitos experimentos, dentre os quais destacam-se os resultados de Robert Millikan, publicados em 1916.

## 2.4.2. Foto-elétrons de raios X

O uso de luz na faixa do visível, ou próximo a esta, gera apenas a emissão de foto-elétrons que ocupam a banda de valência do sólido sob análise. Além disso, os trabalhos iniciais sobre o efeito fotoelétrico destacam elétrons com a energia dada pela equação 2-2, ou seja, determinam apenas os elétrons com a energia máxima. Trabalhos realizados no laboratório de Rutherford em Manchester, Reino Unido, foram pioneiros na análise da energia com que saem os foto-elétrons utilizando uma fonte de raios X ao invés de luz. O uso dessa fonte de luz com maior energia permite observar uma distribuição de elétrons em níveis de energia do material, incluindo os elétrons dos níveis de caroço. Os estudos levam a publicação da seguinte equação ainda em 1914 [39]:

$$E_K = h\nu - E_B \quad 2-3$$

Em que  $E_K$  é a energia cinética do elétron depois de deixar a superfície,  $h\nu$  é a energia da radiação e  $E_B$  é a energia de ligação do elétron no material com relação ao nível de Fermi, dispensando assim a determinação da função trabalho do material. Entretanto, como será visto adiante, o processo de detecção envolve a coleta do elétron por um dispositivo que também possui uma função trabalho, neste caso para incorporar um elétron. Essa energia é sempre descontada aparecendo como um deslocamento em todas as energias observadas. Assim, a equação que rege o sistema de detecção é a seguinte:

$$E_K + \phi_{\text{detector}} = h\nu - E_B \quad 2-4$$

Em que  $\phi$  é a função trabalho do detector, constante e igual para todas as amostras [40]. No equipamento utilizado a função trabalho é de cerca de 4.3 eV.

O uso de raios X permite, portanto, o acesso a elétrons fortemente ligados ao núcleo. Sendo a energia da radiação uma constante, tem-se que para cada estado eletrônico deve ser observada a emissão de elétrons com a energia cinética dada pela equação 2-4. A intensidade deste sinal está relacionada, entre outros, com a quantidade de elétrons no estado e a respectiva seção de choque. A Figura 2.10 mostra um gráfico esquemático de níveis de energia, a quantidade de elétrons em cada nível e a sua relação com o espectro observado. O estudo de espectros dessa natureza constitui o objeto de pesquisa da espectroscopia de elétrons foto-emitidos de raios X (XPS). Espectros reais de XPS podem

ser compostos de muitos picos, relativos a cada energia de ligação, ou seja, estado quântico não-degenerado, da estrutura eletrônica do material. A Figura 2.11 mostra um espectro de prata obtido no laboratório. É possível observar picos referentes aos elétrons de diversos níveis eletrônicos e inclusive a remoção de degenerescência pelo acoplamento spin-orbita nos níveis 3p e 3d. Outros níveis eletrônicos, como o 2s, não são observados por possuir energia de ligação muito alta (em módulo) e/ou baixa seção de choque para a radiação utilizada ( $Al K\alpha$ ).

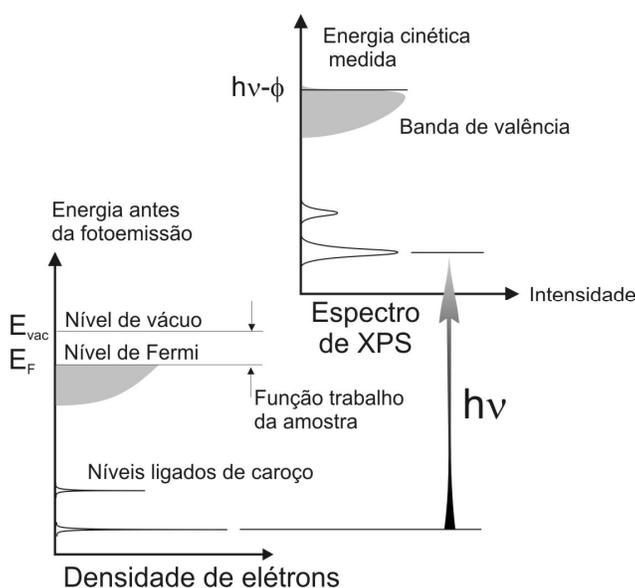


Figura 2.10: A cada nível de energia presente no material, com uma energia de ligação menor (em módulo) que a energia ( $h\nu$ ) do fóton incidente, corresponde um pico registrado com uma energia dada pela equação 2-4. Adaptado de Hüfner [40].

A interação de elétrons com a matéria é muito intensa. Assim, quando elétrons de raios X são criados no interior do material, eles dificilmente saem sem interagir. Estudos de livre caminho médio mostram que a distância característica de escape varia de 0.3 a cerca de 5 nm. Ou seja, apenas as primeiras camadas atômicas são observadas. Os elétrons espalhados inelasticamente são contados como possuindo uma energia de ligação maior que a real, o que contribui para a elevação do sinal de fundo observado na Figura 2.11. Essa elevação do nível de fundo é um problema para a análise quantitativa do espectro, e a sua remoção precisa ser realizada com cuidado. Um dos métodos mais utilizados para remoção do sinal de fundo é o método de Shirley, desenvolvido em seu artigo clássico de 1972 [41]. Nesse

método é selecionada uma região do espectro cujo começo e fim não apresente picos (de níveis eletrônicos, de satélites etc.). Entende-se que estes limites devem corresponder ao nível de fundo, mesmo que estejam em alturas diferentes. De forma iterativa é gerada uma curva proporcional, para cada valor de energia, à integral da região considerada. O espectro medido é subtraído dessa curva e por isso o nível de fundo é removido.

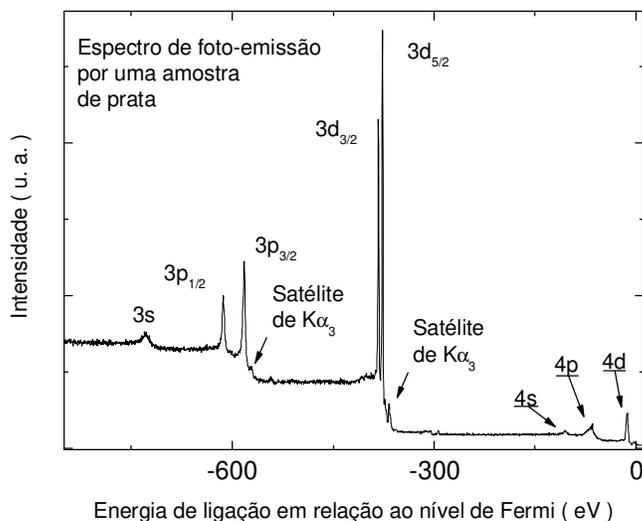


Figura 2.11: Espectro de XPS da prata exibindo diversos orbitais. Outros níveis eletrônicos presentes, como o 2s, não são observados.

### 2.4.3. Equipamento de XPS

Para se realizar uma medida de XPS são necessários basicamente três elementos: um espectrômetro de elétrons, uma fonte de radiação e uma câmara de ultra-alto vácuo para acomodar os dispositivos e a amostra.

#### Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é formado por uma câmara de aço inox 316L com vedação por anéis de cobre na maioria das conexões. O vácuo é gerado por uma bomba turbo molecular até pressões da ordem de  $10^{-6}$  Pa quando uma bomba iônica é ligada. Ela mantém o vácuo final do sistema, da ordem de  $10^{-7}$  Pa. A câmara de XPS está ligada, por um sistema de transferência em vácuo, à câmara de preparação de amostras, permitindo análises *in situ*.

## Fonte de radiação

Para gerar a radiação foi utilizada uma fonte de raios X por frenamento com alvo de alumínio. Operando a 10 KV, essa fonte gera principalmente a linha Al  $K\alpha_{1,2}$ , com 1486.6 eV, ou a linha Mg  $K\alpha$ , com 1253.6 eV, mas emite também outras, como mostra a

para um anodo de Al. Essas linhas adicionais geram picos satélites nos espectros de XPS, como mostra a Figura 2.11. Esses picos não devem ser confundidos com sinais de baixa intensidade gerados por elementos de baixa concentração [42]. As larguras, FWHM, das linhas  $K\alpha$  do alumínio e do Magnésio são 0.85 eV e 0.75 eV, respectivamente.

Tabela 2-2: Linhas e suas intensidades relativas.

Linha	Diferença para $K\alpha_{1,2}$ (eV)	Intensidade relativa
$K\alpha_{1,2}$	00,0	1,000
$K\alpha_3$	09,6	0,078
$K\alpha_4$	11,5	0,033
$K\beta$	70,0	0,020

## Espectrômetro

O espectrômetro de elétrons é formado por um analisador de energia e um detector de elétrons. O analisador é formado por duas sessões de círculo concêntricas de 150° entre as quais é aplicada uma diferença de potencial. O detector é composto por um multiplicador em espiral, chamado *channeltron*, com ganho da ordem de  $10^8$  vezes. Um esquema do espectrômetro está na Figura 2.12. Elétrons muito lentos colidem com o hemisfério interno enquanto elétrons muito rápidos colidem com o hemisfério externo. O fluxo de elétrons é muito reduzido e os restantes entram no *channeltron*, onde avalanches de elétrons são geradas na superfície do resistor que cobre as paredes internas do espiral. As avalanches são contadas como um elétron com a energia selecionada que entrou no detector. O

analisador utilizado tem uma resolução de cerca de 0.03 eV, de modo que a largura dos picos observados é causada principalmente pela fonte de luz utilizada [43]. As medidas são realizadas no modo de energia de passagem constante. Nesse modo as lentes que conduzem os elétrons até o detector ajustam a energia destes para que a energia de entrada seja sempre a mesma (para os elétrons da energia que está sendo varrida).

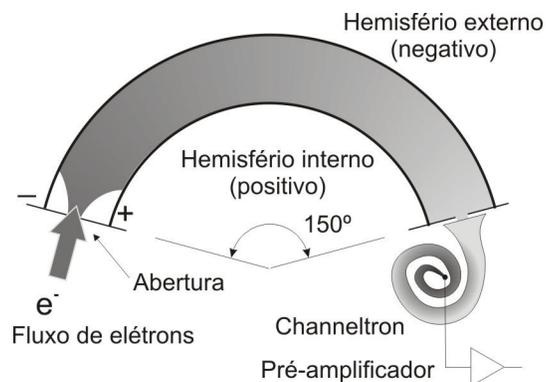


Figura 2.12: Esquema do espectrômetro de elétrons. O tom de cinza é representativo da densidade de elétrons em cada região do equipamento.

#### 2.4.4. Análises quantitativas de um espectro de XPS

As informações presentes no espectro de XPS mais comumente utilizadas são o estado do nível eletrônico sob análise e sua intensidade relativa. Essas informações dizem respeito, respectivamente, ao ambiente químico, ou seja, aos átomos vizinhos do átomo sob análise, e sua concentração. A seguir esses dois temas serão brevemente tratados.

##### Concentração de elementos por XPS

A intensidade de um pico de XPS depende de muitos fatores, mas uma análise cuidadosa permite o seu uso para a determinação da concentração relativa de elementos químicos na região observada [40,42]. Dentro do modelo adotado, a área é utilizada como indicador de intensidade e seu valor, para um elemento  $X$  e um orbital  $i$ , é dado por:

$$I(i, X) = B \sigma(h\omega, E_k(i, X)) \lambda_{total}(E(i, X)) n(i, X) \quad 2-5$$

Em que  $B$  depende de aspectos instrumentais (como geometria fonte-amostra-detector e fluxo de fótons) e outras constantes;  $\sigma$  é a seção de choque de foto-absorção (tabelada

[44]);  $\lambda_{total}$  o alcance médio dos elétrons no material (aproximado como  $\propto E_k^{0.71}$ ) e  $n(i,X)$  é a concentração do elemento. Se estivermos interessados em concentrações relativas, o fator B é cancelado, de modo que se pode escrever:

$$C(X) = \frac{I(i, X)}{\sum_x I(i, X)} \quad 2-6$$

As equações, 2-6 e 2-5 foram utilizadas, juntamente com tabelas de seção de choque, para todas as quantificações de elementos na superfície de amostras analisadas.

### Deslocamento químico

Como colocado anteriormente, a energia de ligação de um determinado orbital está relacionada com as propriedades do átomo que o contém [45]. Isso por que a estrutura de orbitais é única para cada átomo e depende da interação entre os diversos orbitais ocupados que o constituem. Essa interação é intensa a ponto de mudar a energia dos orbitais dos níveis de caroço se os níveis mais externos mudarem de energia, caso mudem seu estado químico, por exemplo. Assim, átomos de carbono em diferentes estados de ligação química apresentam diferentes bandas de energia dos níveis de caroço para cada estado químico. Essa diferença pode ser pequena ou grande, dependendo de vários fatores, entre eles o tamanho do átomo e o orbital de caroço sob análise.

## **2.5. Difração de raios X**

A interação da radiação eletromagnética com a matéria está intimamente ligada ao comprimento de onda desta radiação. Dependendo deste, é possível observar diferentes respostas de um sistema físico exposto à radiação. Em especial, se a onda tiver um comprimento semelhante às distâncias características da estrutura cristalina de um sólido, pode ser observado o fenômeno de difração para essa onda. Em geral, as estruturas cristalinas possuem parâmetros de rede da ordem de 0.1nm e, portanto, raios X de comprimento semelhante devem ser utilizados. Elementos como Cu, Fe ou Cr emitem raios X com comprimentos de onda de 0.1540nm, 0.1936nm e 0.2290nm, respectivamente, e podem ser utilizados como fontes de radiação por meio da técnica de geração por frenamento de elétrons. Nessa técnica, elétrons de alta energia, 10-50keV, incidem sobre um filme de um material causando a emissão de linhas de raios X características.

Existem diversas geometrias que podem ser utilizadas para a difração de raios X, cada uma com propriedades específicas e adequadas para uma determinada situação. Duas geometrias foram utilizadas neste estudo, a saber: geometria Bragg-Brentano e geometria de ângulo rasante (GID). Na primeira o ângulo de incidência da radiação é igual ao ângulo do detector, enquanto na segunda o ângulo de incidência é fixo e em geral pequeno ( $<10^\circ$ ). A Figura 2.13 mostra esquemas das duas geometrias. Na geometria Bragg-Brentano, o ângulo de incidência e de detecção da radiação são ambos variáveis e iguais durante o experimento, como se o objetivo fosse observar a reflexão da onda em diferentes ângulos. Na geometria de ângulo rasante, o ângulo de incidência,  $\Omega$ , é mantido fixo durante todo o experimento e o ângulo de detecção varia na mesma faixa de outra geometria. Os difratogramas das duas geometrias devem apresentar os mesmos picos, nas mesmas posições.

Dentro do contexto deste trabalho, a principal diferença entre estas duas é a profundidade da informação contida no difratograma. Na geometria de Bragg-Brentano, o ângulo de incidência sobre a amostra muda e a faixa normalmente utilizada causa uma variação dessa profundidade de  $\sim 0.5\mu\text{m}$  a cerca de  $2\mu\text{m}$ , para a radiação característica do cobre,  $\text{Cu K}\alpha$ . Já para difração em ângulo rasante, a profundidade de informação está restrita a pequenos valores dados pelo ângulo de incidência. Ângulos como  $0.5^\circ$  geram uma profundidade de cerca de  $0.03\mu\text{m}$ .

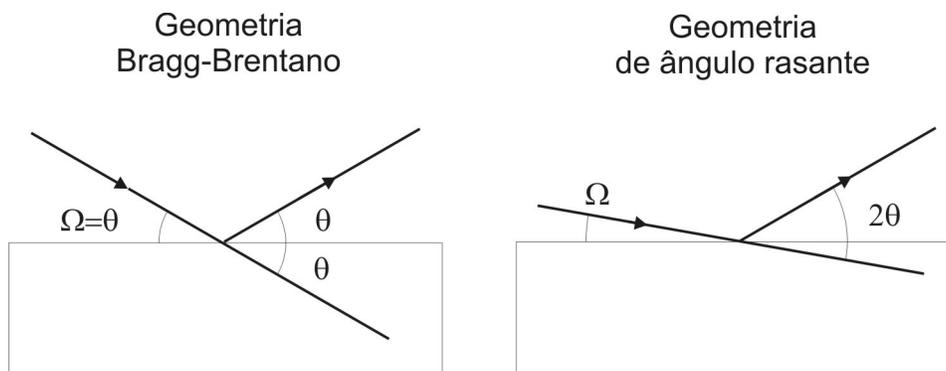


Figura 2.13: Geometrias utilizadas para difração de raios X.

Dado que ondas eletromagnéticas podem ser difratadas por uma estrutura cristalina dotada de parâmetros de rede semelhantes ao seu comprimento de onda, resta descrever a posição

destes picos. Costuma-se escrever a equação que relaciona o comprimento de onda com espaços inter-atômicos, conhecida com Lei de Bragg, como:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad 2-7$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $n$  é o número do harmônico,  $d$  é a distância entre planos atômicos e  $\theta$  é o ângulo entre esses planos e a direção de propagação da onda.

Devido ao amplo uso da geometria de Bragg-Brentano, os difratogramas são, até hoje, representados pela intensidade do sinal detectado em função de duas vezes o ângulo  $\theta$ , que é o ângulo entre a radiação incidente e a onda difratada nesta geometria. Além disso, ao descrever um fenômeno de difração de radiação do espectro visível, também se utiliza o ângulo entre a radiação incidente e difratada. A Figura 2.14 apresenta um difratograma em modo Bragg-Brentano de uma amostra de aço AISI-H13 sem nitretação, na condição de temperada e revenida. No difratograma são observados os 5 picos característicos da fase cristalina  $\alpha$ -Fe. Estes picos são comparados com bases de dados, como o PDF (Powder Diffraction Files), e identificados de acordo com suas posições e intensidades.

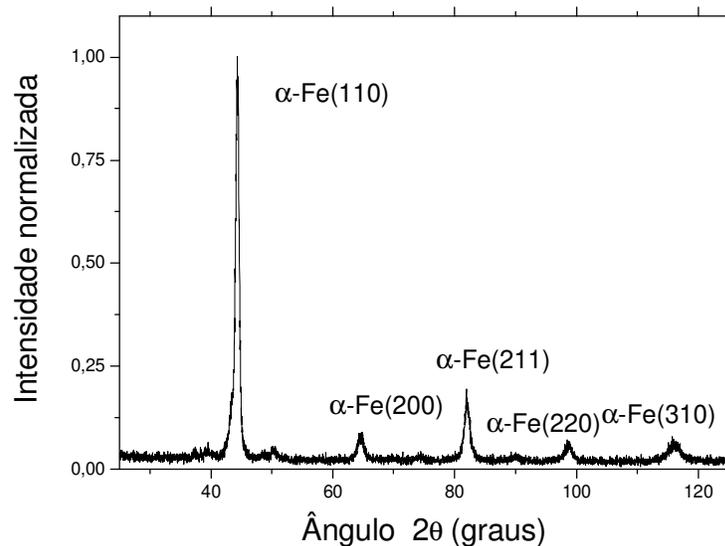


Figura 2.14: Difratograma de uma amostra de aço AISI-H13 sem nitretação.

## **2.6. Indentação**

A incorporação de nitrogênio causa alterações na estrutura cristalina e na microestrutura de ligas. Essas alterações têm seu impacto em outras propriedades da zona nitretada, como a dureza. De fato, o aumento da dureza pela nitretação é um dos grandes atrativos industriais dessa técnica. Nessa seção, aspectos fundamentais de medidas de dureza serão discutidos e duas técnicas de medida de dureza serão apresentadas.

### **2.6.1. Dureza**

A dureza é a capacidade de um material de resistir à deformação causada pela penetração de outro material, sob a aplicação de uma carga, quer seja por abrasão (com uma lixa), indentação (perfuração com um objeto pequeno) ou riscando (com um objeto pontiagudo e que se desloca). Assim, espera-se de um material dito duro que não seja facilmente marcado pelo contato com outros e seja capaz de deformá-los sem deformar-se, como a lâmina de uma tesoura. Nota-se que a generalidade do conceito de dureza mostra como essa propriedade depende da forma como é medida e como a relação entre diferentes medidas é difícil. Exemplos de materiais de dureza elevada são o vidro, o diamante e algumas cerâmicas; e de materiais pouco duros, o alumínio e o cobre. A dureza também pode ser vista, para metais, como a capacidade de resistir à deformação plástica, caracterizada por ser permanente.

O ferro é também um metal mole, mas sua dureza pode ser aumentada por meio da adição de outros elementos. Estes elementos podem ser intersticiais, como o carbono e nitrogênio, ou substitucionais, como o cromo ou vanádio. Como descrito anteriormente, estes elementos, em suas interações entre si e com o ferro, foram precipitados de carbeto e nitreto de elementos de liga e também fases de nitreto e carbeto de ferro. A presença destas fases e destes precipitados na microestrutura causa distorções e estresses na rede poli-cristalina do ferro em fase  $\alpha$ -Fe. Essa complexa estrutura também impede a propagação de deslocamentos, que são as principais responsáveis por deformações plásticas.

### **2.6.2. Medidas de dureza**

A determinação da dureza é realizada medindo-se a área de uma marca formada na superfície do material sob análise quando uma ponta é projetada com determinada carga. A

ponta é dirigida para a superfície e introduzida para dentro desta até uma profundidade ou carga específica e então retirada. A medida de área pode ser feita depois que a ponta for retirada ou enquanto ela ainda estiver parcialmente inserida dentro do sólido, dependendo da técnica utilizada. A relação entre a área determinada e a carga aplicada é a medida de dureza para a técnica em questão.

Dependendo da técnica de medida da área e do formato da ponta utilizada, são diferenciadas diversas técnicas de medida de dureza. Uma das mais utilizadas para medidas de volume é a Rockwell, na qual uma ponta de tungstênio de formato esférico é utilizada. Essa técnica, entretanto, não é adequada para medidas que precisam de resolução espacial ou medidas superficiais. As pontas mais utilizadas para medidas de perfil ou superficiais são do tipo Berkovich ou Vickers. Essas pontas têm formato piramidal e são constituídas de diamante. A diferença entre elas é o número de faces, 3 e 4, e o ângulo entre o eixo da pirâmide e o plano de cada face,  $65.3^\circ$  e  $68^\circ$ , para as pontas Berkovich e Vickers, respectivamente.

O contato mecânico entre a ponta e a superfície gera distorções elásticas e plásticas na superfície indentada. Para uma dada profundidade de penetração da ponta, deve-se observar sempre uma zona deformada plasticamente, nas proximidades da ponta, que contém a informação de dureza, e uma zona de deformação elástica, que deve se recuperar totalmente quando a ponta for retirada. A fronteira entre a região elástica e plástica deve ser respeitada quando várias medidas próximas forem executadas, visto que as zonas de deformação plástica de duas indentações não devem conter um volume de intersecção.

### **2.6.3. Medidas de dureza Vickers: escala micrométrica**

A determinação de dureza em escala micrométrica é uma técnica bastante simples, executada rapidamente e utilizada há várias décadas. Nessa técnica, uma ponta de diamante tipo Vickers é aproximada da superfície e, uma vez que o contato é determinado, uma carga é aplicada por um tempo específico. Ao final deste tempo, a ponta é afastada da superfície. As dimensões da marca deixada na superfície são determinadas via microscopia óptica convencional e utilizadas diretamente para o cálculo da dureza. Nessa técnica a dureza é definida como:

$$HV_p = 1.86 \frac{P}{d^2}$$

Em que  $P$  é a carga aplicada em Kgf,  $d$  é a diagonal da marca (quadrada) deixada pela indentação da ponta e a constante está relacionada à função área da ponta. Portanto, a unidade de dureza Vickers é de força por comprimento quadrado, unidade de pressão. Comumente, entretanto, durezas determinadas por essa técnica são escritas em unidades de “HV<sub>p</sub>”, ou seja, não são convertidas para uma unidade usual de pressão, permanecendo em kgf/μm<sup>2</sup>. Além disso, é comum expressar a carga utilizada em uma medida Vickers como subscrito ao escrever essa unidade. Esse dado permite saber qual foi a área amostrada em cada medida, uma informação importante quando se mede a dureza na superfície.

#### **2.6.4. Medidas de dureza em escala nanométrica**

Diferentemente de medidas em escala micrométrica, em que a indentação pode ser observada ao microscópio óptico facilmente, medidas em escala nanométrica requerem mais instrumentação e uma análise muito cautelosa do significado da medida. Inicialmente, nas medidas em escala nanométrica, não é possível determinar a área da indentação de maneira óptica. Nesse caso, a posição da própria ponta é utilizada para conhecer-se a área da indentação. Além disso, em nanoindentação, modelos específicos foram desenvolvidos para analisar o processo de indentação e calcular os valores da dureza e do módulo de Young do material.

As medidas de indentação em escala nanométrica são realizadas em instrumentos dotados de acurado controle da força aplicada e da posição da ponta. Nesses instrumentos, a medida resultante de uma indentação é uma curva de carga e descarga da ponta sobre a superfície, como mostrado no esquema da Figura 2.15. Essa curva mostra como é preciso aumentar a força aplicada para atingir a profundidade desejada. A forma exata dessa curva é dada pela relação profundidade/área da ponta utilizada. Depois, na parte de descarga, é possível observar a força que a amostra ainda aplica sobre a ponta até que ambas se desencostem. Na segunda parte da curva observa-se também o caráter plástico da indentação na deformação residual depois que a carga é retirada. Na figura, as distâncias marcadas indicam:  $h_{max}$ , profundidade máxima alcançada;  $h_p$ , profundidade de contato;  $h_a$ , profundidade rebaixada da superfície pela indentação;  $h_r$ , profundidade recuperada depois

da indentação; e  $h_e$ , profundidade da deformação plástica. Numa situação de medida, o valor de  $h_p$  não é conhecido até o final da indentação, quando ele pode ser extrapolado pelo comportamento elástico do início da curva de descarga. A Figura 2.16 apresenta uma curva de indentação para uma amostra de aço AISI-H13 como recebida. A ponta deixa a amostra ainda  $0,68 \mu\text{m}$  dentro do plano da superfície, caracterizando o comportamento plástico.

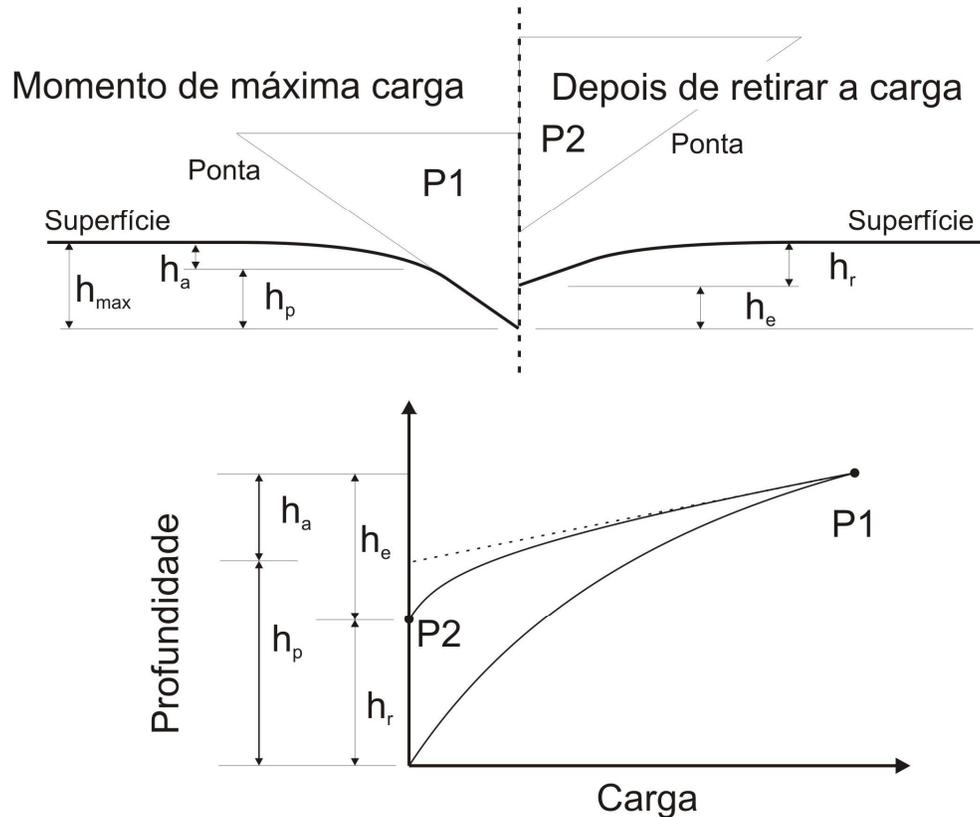


Figura 2.15: Posições da ponta para dois pontos da curva de carga e descarga.

O valor da dureza, nas técnicas de nanoindentação, é calculado a partir de curvas como a da Figura 2.16 utilizando um modelo de interação ponta-superfície e de calibração do equipamento, incluindo a função área da ponta. Essa função tem importância fundamental, pois relaciona a área de contato entre a ponta e a superfície com a profundidade. O modelo mais utilizado atualmente é um refinamento da técnica de Doerner e Nix desenvolvido por Oliver e Pharr [46,47]. Nesse modelo a dureza é definida como:

$$H = \frac{P}{24.5h_p^2} \quad 2-8$$

Em que  $P$  é a carga aplicada em Newtons e  $h_p$  é a profundidade de contato extrapolada da curva de descarga em metros. A dureza determinada por essa técnica é dada em unidades de Pascal. Deve-se notar também que o fator 24.5 relaciona a profundidade com a área total de contato. Isso difere da definição usual de dureza Vickers, na qual se utiliza a área projetada.

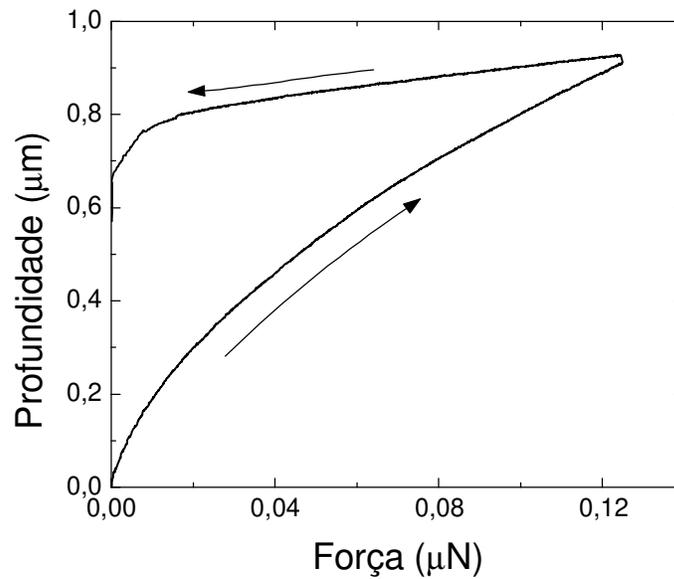


Figura 2.16: Curva de carga e descarga de uma amostra do aço AISI-H13 como recebido.

## **3. Efeito do hidrogênio na nitretação por feixe iônico**

### ***3.1. Introdução***

Dentre os desenvolvimentos realizados na nitretação a plasma, o uso de gás hidrogênio gera uma sensível melhora nas propriedades do material tratado. Alguns importantes procedimentos foram determinados durante o tempo para otimizar o processo de nitretação, como a escolha cuidadosa da temperatura, pressão e tempo de tratamento, o uso de gás hidrogênio e fontes de potência capazes de produzir plasma pulsado. Entre esses pontos a mistura do nitrogênio com hidrogênio é hoje largamente utilizada, mesmo que seu papel não esteja ainda compreendido completamente [48]. Estudos recentes mostram que um efeito muito importante do hidrogênio no plasma é a remoção de óxidos presentes na superfície do metal. Estes óxidos se formam continuamente devido à pressão residual nos sistemas comumente utilizados industrialmente para a nitretação. A presença dessa camada de óxidos na superfície é responsável pela diminuição dos sítios ativos para a absorção de nitrogênio e, portanto, reduz a eficiência do processo [49,50].

A remoção de oxigênio, entretanto, não é o único papel do gás hidrogênio. Entende-se que este gás deve ter influência nas espécies moleculares presentes no plasma e sobre a superfície do metal, visto que também é adsorvido e implantado [51,52]. Para estudar esses efeitos, foi utilizado um sistema de alto-vácuo para reduzir a quantidade de oxigênio até cerca de uma parte em mil da pressão de trabalho e assim evidenciar os efeitos do hidrogênio isoladamente. Assim, uma série de amostras com diferentes pressões parciais de nitrogênio em hidrogênio foi estudada.

### ***3.2. Detalhes experimentais***

Para executar os procedimentos de nitretação em uma atmosfera livre de oxigênio, a nitretação foi realizada no sistema de IBAD descrito anteriormente. Neste dispositivo a pressão de base é da ordem de  $10^{-5}$  Pa, sendo que a pressão de trabalho foi de  $10^{-2}$  Pa. A energia dos íons foi ajustada para 600eV, resultando em uma dissociação por impacto na superfície seguida de implantação de baixa profundidade (aproximadamente 1 nm de acordo com simulações por meio do programa SRIM [12,53,54]). Outros parâmetros

mantidos constantes nesta série foram a densidade de corrente,  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ , a temperatura,  $450^\circ\text{C}$ , e o tempo de nitretação, 2 horas. O parâmetro variado sistematicamente foi o fluxo parcial de gás hidrogênio,  $C_H=[\text{H}_2]/[\text{N}_2+\text{H}_2]$ , alimentando o canhão de íons. Esse valor foi variado entre 0 e 80% de hidrogênio. Depois da nitretação a amostra é resfriada rapidamente até temperatura ambiente ( $\sim 5$  min) e colocada em uma câmara de ultra-alto vácuo ( $\sim 10^{-7}$  Pa) para análise por XPS. Neste estudo as seguintes técnicas experimentais foram utilizadas: XPS *in situ*, XRD, SEM com EDS e dureza *ex situ*.

### 3.3. Resultados

Foram realizadas medidas de XPS para compreender como a presença de hidrogênio no plasma afeta a concentração final de nitrogênio na superfície da amostra. Essas medidas oferecem informações sobre a concentração de nitrogênio na superfície da amostra ao final do processo de nitretação. Para que sejam representativas é necessário utilizar XPS *in situ* e resfriar a amostra rapidamente, como descrito anteriormente.

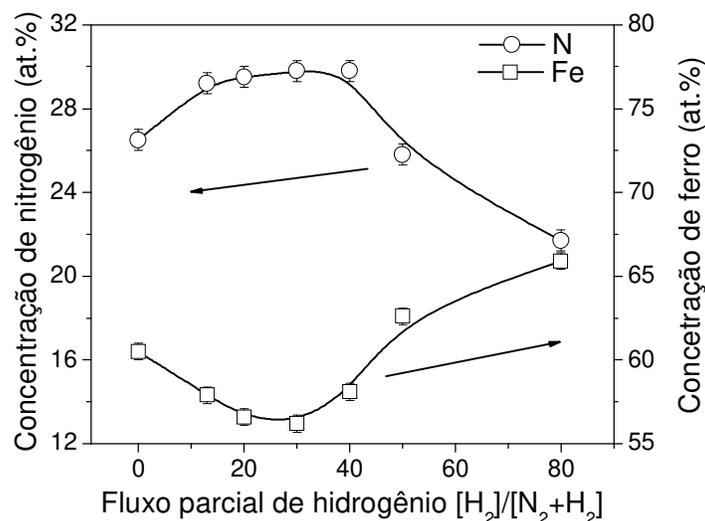


Figura 3.1: Concentrações de nitrogênio e ferro em função do fluxo parcial de nitrogênio na fonte de íons.

A concentração de nitrogênio na superfície, como determinado por XPS, é dada na figura 1, juntamente com a concentração de ferro. Observa-se que a concentração de nitrogênio na superfície não é máxima com um feixe de nitrogênio puro. A concentração de nitrogênio apresenta um platô para fluxos de hidrogênio entre 10 e 40%. Maiores concentrações de

hidrogênio diminuem a concentração de nitrogênio na superfície, provavelmente por causa da baixa quantidade de nitrogênio no feixe de íons. Isso mostra que a presença de hidrogênio no feixe de íons aumenta a capacidade de retenção do nitrogênio na superfície e assim gera uma maior concentração nessa zona. A concentração de ferro é basicamente simétrica à concentração de nitrogênio, indicando que ele (ferro) é o elemento que está sendo suprimido para admissão de nitrogênio.

A presença de oxigênio na superfície também foi verificada e uma pequena concentração, sempre menor que 2at.%, foi determinada independentemente da concentração de hidrogênio no feixe de íons. Essa concentração de oxigênio provavelmente ocorre devido à contaminação pela pressão parcial dos gases residuais nas câmaras de IBAD e transferência. Também foi possível observar que a quantidade de Cr aumenta significativamente na superfície, indicando que o elemento, que possui maior afinidade química com o nitrogênio do que o ferro, sofre segregação na superfície. As medidas de XPS também mostram um deslocamento na energia de ligação dos orbitais analisados do cromo, molibdênio e vanádio, elementos formadores de nitretos. Esses elementos de liga devem, portanto, ter migrado da solução sólida na matriz de ferro e formado nitretos precipitados.

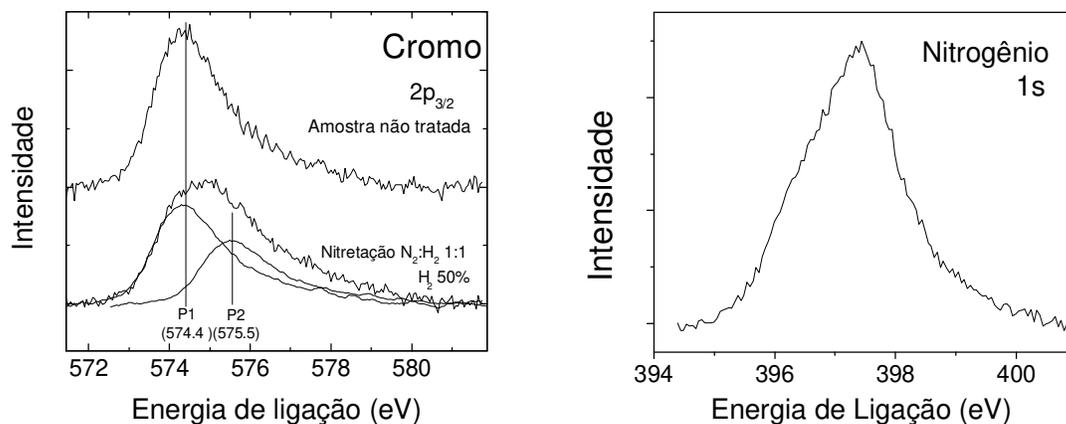


Figura 3.2: Níveis de caroço do cromo e do nitrogênio.

O pico do cromo está parcialmente deslocado.

A Figura 3.2 mostra as bandas de energia dos níveis de caroços do cromo e do nitrogênio. O cromo apresenta um deslocamento de 1.1eV pela formação de nitretos de cromo. Nem todo o cromo é observado na forma de nitretos, provavelmente devido à estabilidade de carbeto de cromo na temperatura de nitretação. Deve-se notar que a assimetria apresentada pelo pico  $2p_{3/2}$  do cromo é uma característica intrínseca de picos metálicos e a análise destes deve levar essa assimetria em conta [55]. O nível 1s do nitrogênio também mostra que há ligações com vários elementos, dada a largura total a meia altura deste pico.

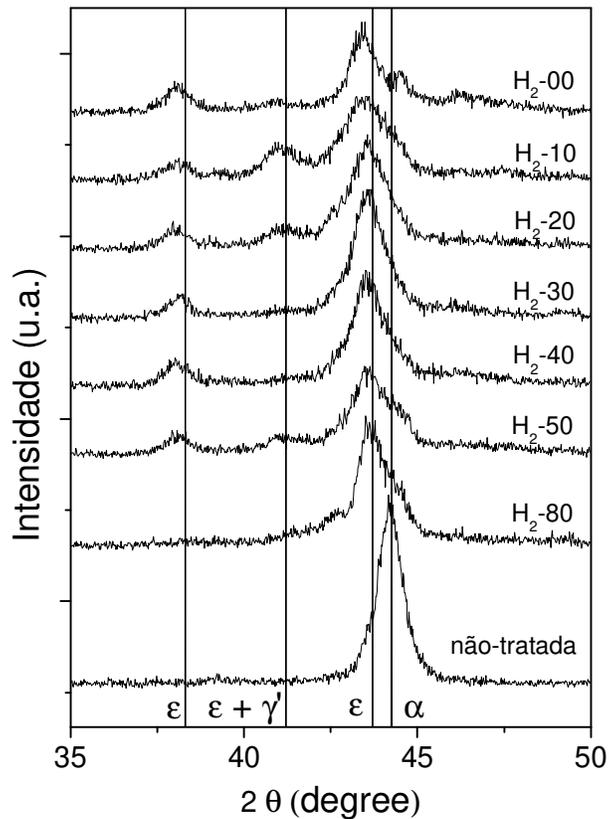


Figura 3.3: Difratomogramas no modo  $\theta-2\theta$ . As linhas indicam os planos  $\epsilon(110)$ ,  $\gamma'(111)$ ,  $\epsilon(111)$  e  $\alpha(110)$ , respectivamente.

A elevada concentração de nitrogênio observada na superfície indica a provável formação de nitretos de ferro para as amostras estudadas. De fato, a presença de nitretos de ferro foi determinada via difração de raios X, como mostra a Figura 3.3. Foram observados os picos de difração característicos das fases  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. A figura mostra que com

altas concentrações de hidrogênio no plasma, curva H<sub>2</sub>-80, a fase  $\alpha$ -Fe é mantida apesar da alta concentração de nitrogênio, provavelmente um efeito da concentração de hidrogênio na amostra. A redução na quantidade de hidrogênio no feixe, causa a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>-<sub>3</sub>N, sendo que com 30 e 40% de hidrogênio essa fase é a única presente na superfície [56]. Concentrações menores de hidrogênio causam o aparecimento do pico característico da fase  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N, indicando uma camada de nitretos de ferro heterogênea. A retirada total de hidrogênio da mistura causa o aparecimento da fase  $\alpha$ -Fe, resultado de uma superfície ainda mais heterogênea. Pode-se concluir assim que a presença de hidrogênio ajuda a retenção e a difusão de nitrogênio na superfície. Ainda mais, é possível concluir que a presença da fase  $\alpha$ -Fe para a amostra nitretada com uma concentração de 80% de hidrogênio no feixe de íons revela um efeito do hidrogênio capaz de promover a estabilidade dessa fase mesmo com altas concentração de nitrogênio.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura trouxeram informações sobre a estrutura das camadas de nitretos de ferro e de difusão. A Figura 3.4 mostra uma imagem de seção transversal da amostra nitretada com 50% de hidrogênio no fluxo de íons. Pode-se observar que a camada de nitretos de ferro não tem uma microestrutura essencialmente diferente da camada de difusão, como em altas temperaturas. É possível também distinguir claramente as bordas de grão na zona de difusão, em contraste com o núcleo, onde o ataque químico não expõe claramente a estrutura de grão. Deve-se observar também que a maior parte dos precipitados presentes localiza-se nas bordas de grão. Isso seria causado pela presença de nitrogênio nessa região, o que poderia causar a formação de novos precipitados.

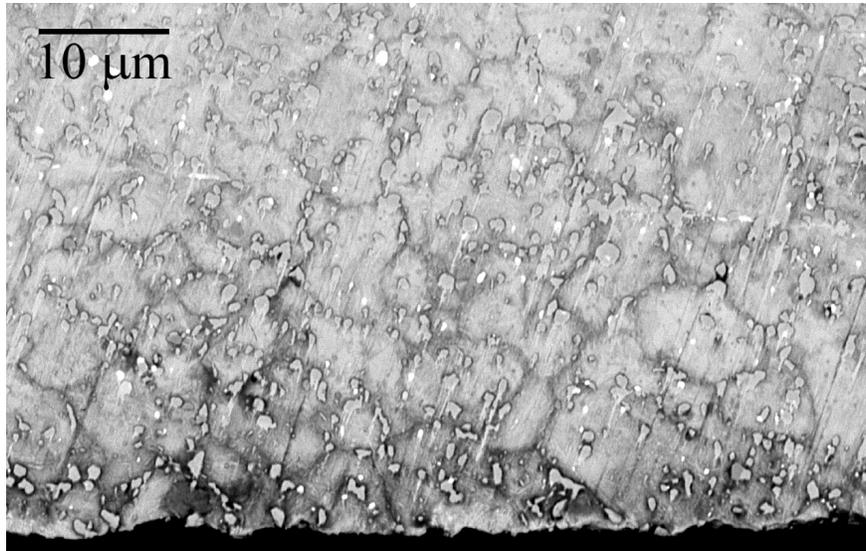


Figura 3.4: Imagem de microscopia eletrônica da amostra nitretada com 50% H<sub>2</sub>.

Para verificar essa hipótese, medidas de espectroscopia de raios X com dispersão em energia (EDS) foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (SEM). Os resultados, apresentados na Figura 3.5, estão qualitativamente de acordo com o modelo proposto. Tanto na superfície quanto no volume, a região central dos grãos apresenta uma concentração relativamente alta de ferro. Nas bordas de grão observa-se uma concentração relativamente maior dos elementos de liga. Em especial, nas bordas de grão da zona de difusão, a concentração de cromo parece bastante maior que nas bordas de grão distantes da superfície. Confirma-se, assim, que o nitrogênio promove, nessa temperatura, precipitação de elementos de liga localizados nas bordas de grão.

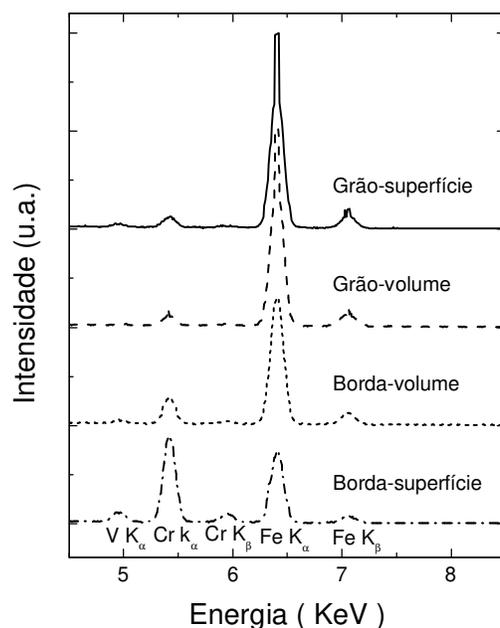


Figura 3.5: Espectro de EDS mostrando qualitativamente a concentração relativa de cromo, vanádio e ferro em 4 regiões da amostra nitretada com 50% H<sub>2</sub>.

### 3.4. Conclusões

Os estudos realizados permitiram observar efeitos do gás hidrogênio no processo de nitretação (potencial químico) e no material (estrutura cristalina). Foi possível determinar que, mesmo com baixas pressões parciais de oxigênio, a presença de hidrogênio aumenta a concentração de nitrogênio de 26 para 30at.%. Além disso, a estrutura cristalina das amostras nitretadas com baixas concentrações de hidrogênio apresenta uma camada de nitretos de ferro heterogênea. De fato, a concentração deduzida pelo uso do diagrama de fase e dos difratogramas segue a mesma tendência da concentração determinada via XPS. Foi determinado, por meio de microscopia eletrônica, que a camada de nitretos de ferro formada não apresenta uma microestrutura distinta da zona de difusão, indicando que a essa temperatura a sua formação não é acompanhada de profundas mudanças morfológicas. As micrografias mostraram também que a difusão de nitrogênio causa precipitação, especialmente nas bordas de grão, região onde a difusão de nitrogênio é preferencial.

## **4. Influência da temperatura na nitretação por plasma pulsado**

### **4.1. Introdução**

A temperatura é um dos parâmetros fundamentais que afetam as propriedades de um sólido nitretado. Como descrito anteriormente, a temperatura altera os coeficientes de difusão do nitrogênio no aço e os coeficientes dos elementos que o constituem. Assim, o efeito global do aumento da temperatura inclui um aumento da difusão e do tamanho dos precipitados formados, devido ao aumento dos coeficientes de difusão mencionados, respectivamente. Esta seção trata do estudo da influência da temperatura na microestrutura, na dureza, perfil de nitrogênio e estrutura cristalina de amostras de aço nitretadas por plasma pulsado.

Amostras do aço AISI H13 foram tratadas em diferentes temperaturas, de 260°C a 510°C. Esta faixa produz camadas nitretadas variando de camadas muito finas e duras a camadas grossas com dureza moderadas. Estudos de difusão realizados em temperaturas abaixo da faixa de trabalho usual da nitretação (em torno de 550°C) têm provido informações relevantes a respeito desse processo em sistemas já estudados, como o ferro puro, aço com baixo teor de carbono, aço com baixo teor de elementos de liga e aços inoxidáveis [57,58,59,60,61,62,63]. A microestrutura das amostras e os valores de dureza de suas camadas de compostos e de difusão dependem da temperatura do processo. Como observado por outros pesquisadores, o perfil de concentração do nitrogênio depende das características do material. Além disso, algumas propriedades mecânicas, cristalinas e morfológicas podem ser utilizadas para se obter informações sobre o processo de difusão e o perfil de nitrogênio [64,65,66,67].

### **4.2. Detalhes experimentais**

As amostras utilizadas neste experimento foram preparadas de acordo com o procedimento especificado anteriormente, fazendo parte do mesmo lote de amostras das outras séries. Essa preparação incluiu, nessa ordem, o tratamento térmico, o corte em blocos de 2x20x30 mm<sup>3</sup>, o polimento até pasta diamante (6µm) e a limpeza com etanol.

O processo de nitretação foi realizado em um sistema de nitretação a plasma comercial de parede quente totalmente automatizado (Plasmatec 180), desenvolvido pela Plasma-LIITS. O plasma é gerado por uma fonte pulsada de corrente que operou a 380V e 7.1A para todas as amostras estudadas. Para minimizar a formação de óxidos durante o processo, uma mistura gasosa de 70% $H_2$ -30% $N_2$  foi utilizada. Antes da nitretação, as amostras foram submetidas a um bombardeamento iônico para limpeza com 80%Ar-20% $H_2$ . O tempo de tratamento escolhido foi de 5 horas. Em seguida, as amostras permaneceram no forno em vácuo para um resfriamento lento (~6 horas) até a temperatura ambiente.

### **4.3. Resultados e discussão**

#### **4.3.1. Perfil de dureza**

As Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam o perfil de dureza das amostras tratadas em diferentes temperaturas. Os gráficos mostram que o aumento da temperatura do processo causa o aumento da dureza em maiores profundidades. Visto que, como foi relatado por outros pesquisadores, em alguns casos o perfil de dureza é em boa aproximação representativo do perfil da concentração de nitrogênio no material [64-67], a evolução do perfil de dureza é consistente com um maior coeficiente de difusão de nitrogênio e maior incorporação de nitrogênio nas amostras nitretadas em mais alta temperatura.

Em 260°C um considerável aumento da dureza é observado até ~100 $\mu$ m. Este resultado sugere que há um eficiente mecanismo de difusão mesmo em temperaturas relativamente baixas. Nas amostras nitretadas em temperaturas maiores,  $T \geq 330^\circ C$ , a dureza é aumentada até profundidades de 150-200 $\mu$ m. Observa-se também, nas amostras nitretadas a temperaturas de 420°C ou menores, um platô de dureza que caracteriza um processo de difusão rápido por meio de um volume limitado. Por outro lado, a espessura da região com valores mais elevados de dureza depende muito da temperatura, sendo diferente para cada amostra.

As medidas de superfície, mostradas na Figura 4.2, apresentam uma profunda diferença nos processos realizados acima ou abaixo de 400°C. Na Figura 4.2(a), são observados gradientes agudos de dureza devido à baixa temperatura de processo. Em baixa temperatura, o nitrogênio acumula na superfície causando durezas elevadas e sugerindo a

formação de fases de nitretos de ferro, observadas por GID, como mostrado a seguir [68,69]. A Figura 4.2(b), por outro lado, mostra um pequeno gradiente de dureza, como esperado em temperaturas de processo maiores, em que a velocidade alta de difusão impede o acúmulo de nitrogênio na superfície.

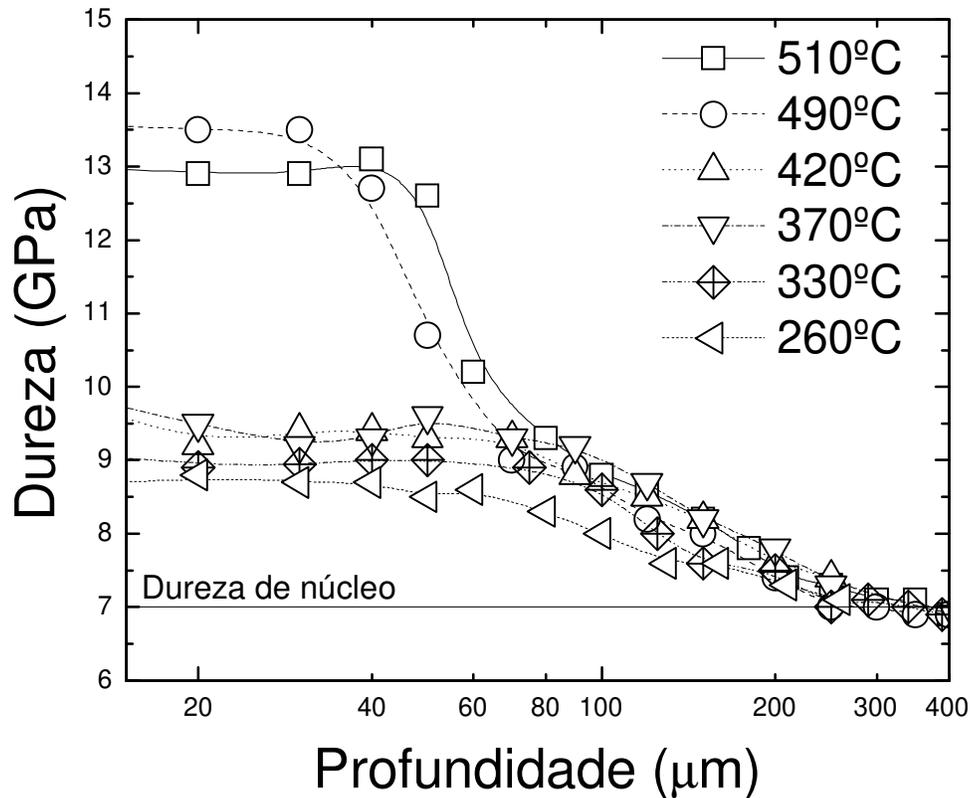


Figura 4.1: Perfil de dureza para várias temperaturas do processo de nitretação. As barras de erro são da ordem do tamanho dos símbolos. Todas as curvas convergem para a dureza de núcleo a profundidades acima de ~200-300μm.

O panorama apresentado dos perfis de dureza permite inferir sobre o modo de difusão do nitrogênio. A partir da profundidade alcançada com elevada dureza nos perfis fica estabelecido que a difusão de nitrogênio é mais eficiente a mais altas temperaturas. Concomitantemente, um aumento significativo de dureza em altas profundidades é observado em baixa temperatura e possui baixa dependência com tal temperatura. Dois

mecanismos, ou caminhos de difusão, estão, portanto, atuando no sistema. Um deles apresenta ativação com a temperatura e o outro é fracamente ativado. Esses dois mecanismos podem ser associados com a difusão por bordas de grão e pela matriz policristalina da liga utilizada.

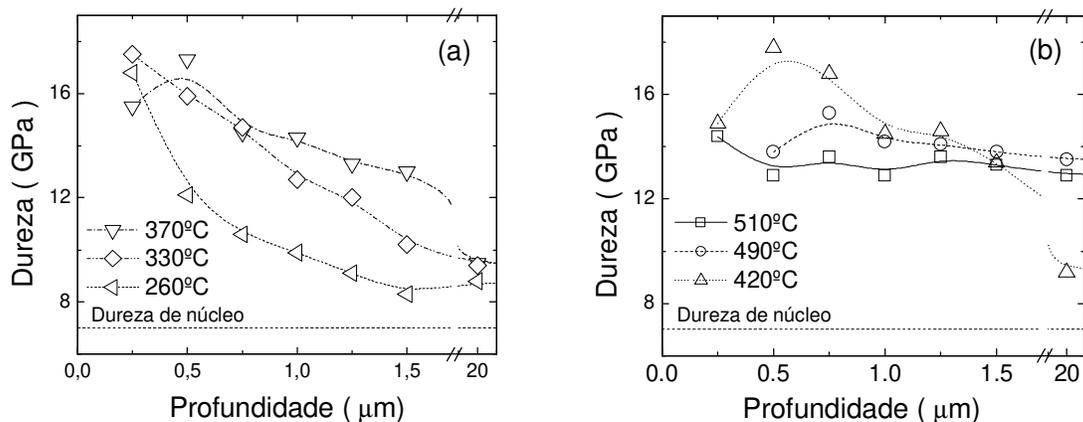


Figura 4.2: Perfil de dureza perto da superfície para temperaturas entre (a) 260°C e 370°C, e (b) 420°C e 510°C.

#### 4.3.2. Perfil de nitrogênio

As medidas de EPMA permitem conhecer diretamente o perfil de nitrogênio e precipitados. Duas amostras deste estudo foram escolhidas para este tipo de medida, uma em alta e outra em média temperatura: 510°C e 420°C, respectivamente. Os resultados permitem estender as conclusões tiradas a partir dos perfis de dureza.

Um perfil típico de concentração química obtido via EPMA para a amostra nitretada a 510°C é apresentado na Figura 4.3. O perfil de nitrogênio mostra basicamente três características: uma zona fina na superfície com alta concentração (trata-se da camada de nitretos de ferro, observada via microscopia eletrônica como relatado a seguir); presença de precipitados de nitreto de cromo dentro da camada de difusão e de carbeto de cromo fora desta camada; e uma queda monotônica, em média, da concentração de nitrogênio até zero em cerca de 80μm.

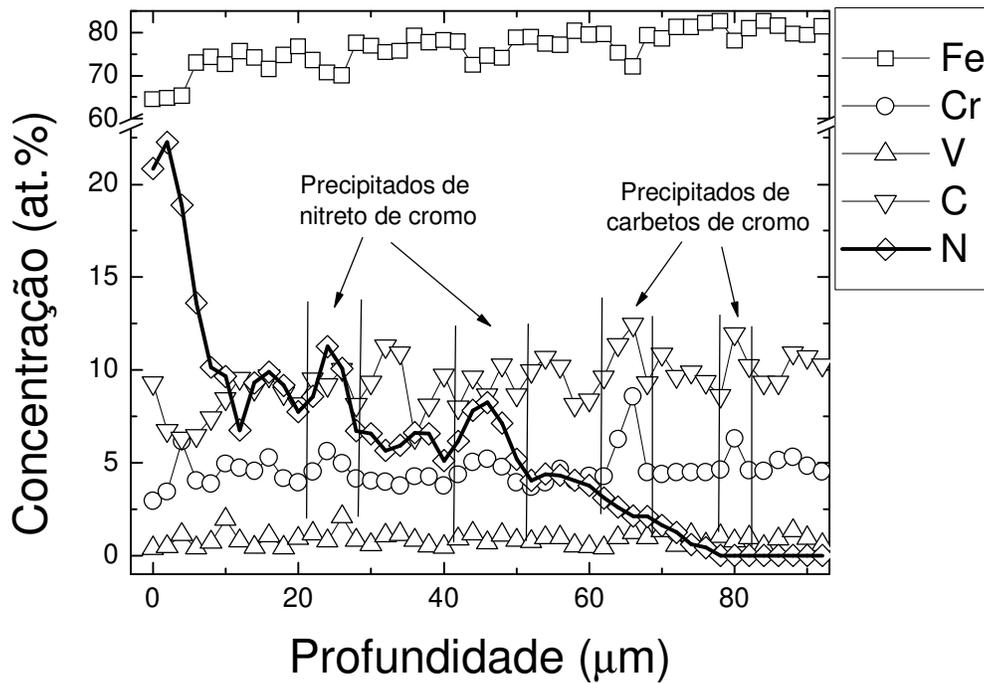


Figura 4.3: Perfil de concentração dos principais elementos presentes na liga para a amostra nitretada a 510°C.

Um comportamento diferente é observado em médias temperaturas. Como mostra a Figura 4.4, o perfil é mais suave, marcado apenas pela presença de carbeto de cromo não dissolvidos durante o processo mesmo dentro da zona de difusão. De fato, a precipitação de nitretos macroscópicos e a dissolução de carbeto de cromo não ocorrem nessa temperatura (como mostram a seguir os resultados de microscopia eletrônica). Isso indica que a esta temperatura a baixa mobilidade do cromo permite apenas a formação de nitretos de dimensões nanoscópicas. Isso faz com que o perfil de difusão seja análogo a difusão simples de um soluto em um solvente sem mudanças de fase. Esse perfil pode, portanto, ser ajustado como uma função erro complementar, i.e. a solução da Lei de Fick para a condição de contorno de uma superfície com concentração constante de soluto. O ajuste permite calcular o coeficiente efetivo de difusão para essa temperatura (420°C) no material:  $(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . O valor é sensivelmente mais baixo do que o esperado para ferro puro, devido à presença de elementos de liga que atuam reduzindo o coeficiente efetivo de difusão.

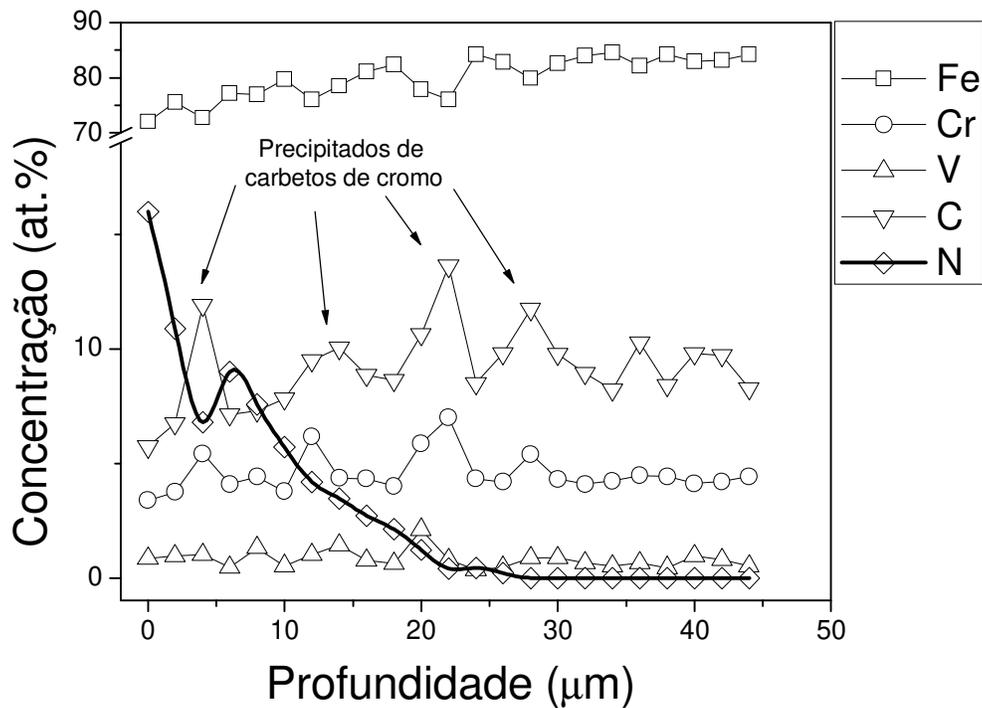


Figura 4.4: Perfil de concentração dos principais elementos presentes na liga para a amostra nitretada a 420°C.

Uma comparação entre os perfis de dureza e de concentração de nitrogênio mostra uma relação não linear, diferente do apresentado em outros estudos. A Figura 4.5 apresenta a relação entre as duas quantidades para as duas amostras estudadas via EPMA. As curvas indicam que um pequeno aumento na concentração de nitrogênio, ainda que abaixo do limite de detecção da Microsonda Eletrônica, é capaz de aumentar sensivelmente a dureza da liga ferrosa. Concentrações de nitrogênio entre cerca de 1at.% e 6at.% causam um aumento na dureza grosseiramente linear, para ambas as amostras. A partir dessa concentração, 6at.%, o comportamento das curvas é distinto. Em baixa temperatura não há mudança na taxa de aumento da dureza com a concentração de nitrogênio, enquanto em alta temperatura o aumento de concentração até cerca de 22at.% não causa um aumento de dureza. A razão para essa diferença surge pela heterogeneidade das amostras frente ao volume amostrado pelas duas técnicas nas duas temperaturas. Em baixas temperaturas concentrações mais altas de nitrogênio estão presentes, mas muito confinadas para serem detectadas via EPMA. No entanto, apresentam volume suficiente para serem detectadas nas

medidas de dureza (e de difração de raios X, como descrito a seguir). Em maiores temperaturas a concentração de nitrogênio não atinge valores tão altos, mas o volume é grande o bastante para gerar vários pontos com uma concentração de nitrogênio maior que 10at/%. Essa camada de alta concentração tem, entretanto, uma mistura de fases cristalinas, reduzindo a dureza desta região. Vale ressaltar, contudo, que a mesma dureza (13GPa) é obtida com baixas concentrações de nitrogênio na amostra nitretada em 510°C, indicando que a formação de uma camada de nitretos de ferro heterogênea reduz sua dureza até valores da camada de difusão, em que o elevado número de precipitados causa um aumento de dureza de quase 100%.

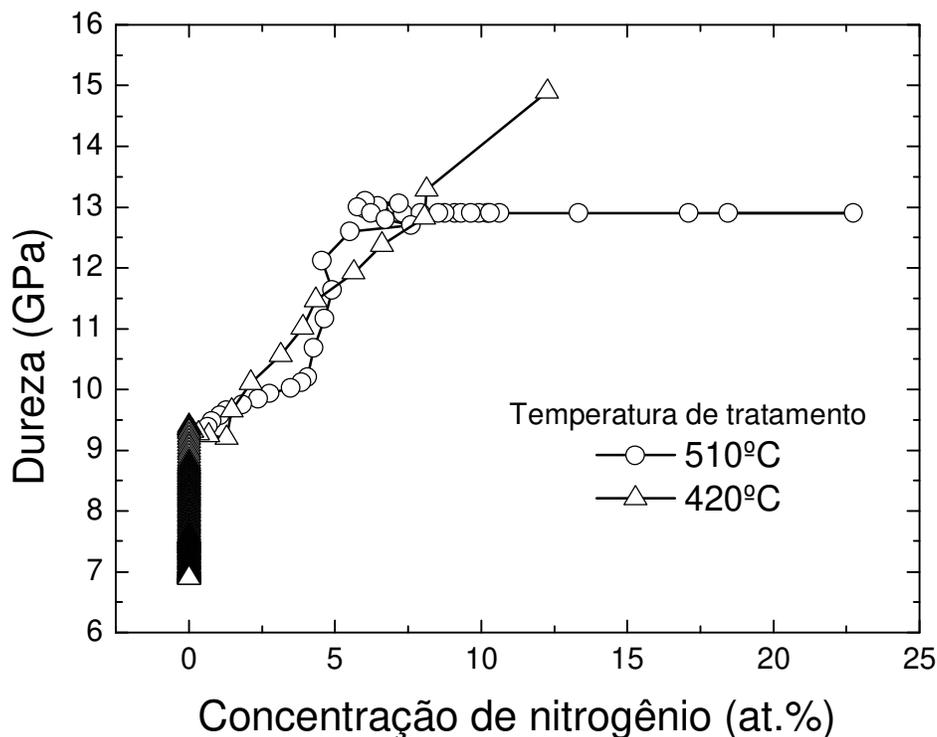


Figura 4.5: Relação entre dureza e concentração de nitrogênio para as amostras nitretadas em 420°C e 510°C.

### 4.3.3. Microscopia Auger

Os perfis de dureza mostrados na Figura 4.1 apontam para um pequeno aumento de dureza numa região onde a Figura 4.4 principalmente não mostra presença de nitrogênio. A Figura

4.5 igualmente mostra um aumento de dureza para uma concentração constante e nula de nitrogênio. A Microscopia Auger (SAM) foi utilizada como uma técnica alternativa, e em vários aspectos superior, para verificar os resultados de EPMA e determinar a causa do aumento de dureza. Dentre as importantes diferenças entre as técnicas está o volume amostrado, de cerca de  $1\mu\text{m}^3$  para EPMA e  $10^{-7}\mu\text{m}^3$  para SAM. Essa diferença de sete ordens de grandeza permite a observação de nitrogênio mesmo em volumes muito confinados em que a concentração, se medida em maior escala, seria muito pequena.

A amostra nitretada a  $420^\circ\text{C}$  foi escolhida para a realização das medidas de SAM. De acordo com o perfil de nitrogênio determinado via EPMA, Figura 4.4, a concentração de nitrogênio é significativa apenas até cerca de  $26\mu\text{m}$ . De modo a criar um padrão de comparação, medidas de SAM foram realizadas em duas posições distintas, dentro do perfil, a  $10\mu\text{m}$  da superfície, e depois do fim do perfil dado por EPMA, a  $35\mu\text{m}$  da superfície.

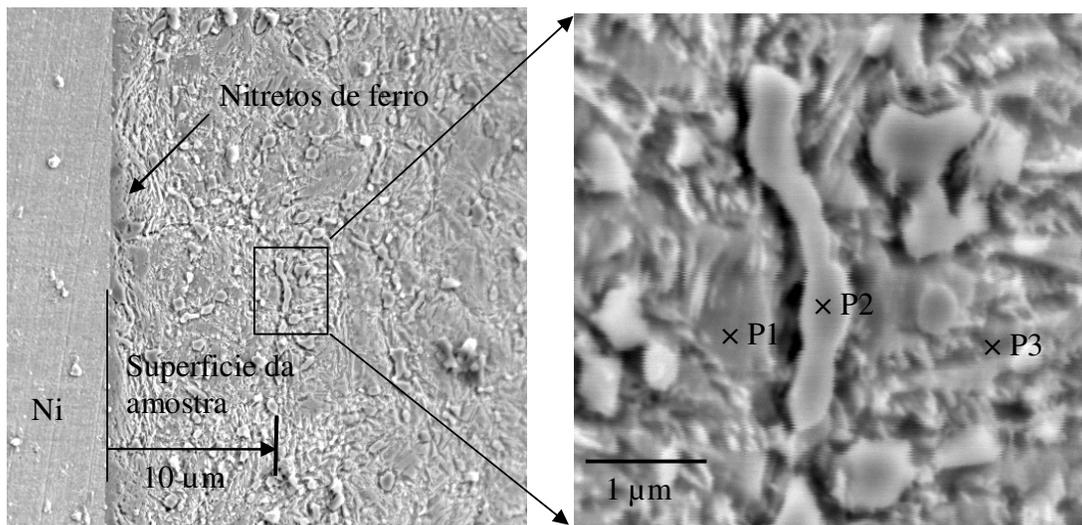


Figura 4.6: Imagens de elétrons secundários obtidas no microscópio Auger mostrando os pontos de medida na zona próxima à superfície. À esquerda: imagem de baixa magnificação mostrando a camada de níquel que protege a superfície da amostra. À direita: imagem de alta magnificação com a precisa posição das medidas de espectroscopia Auger.

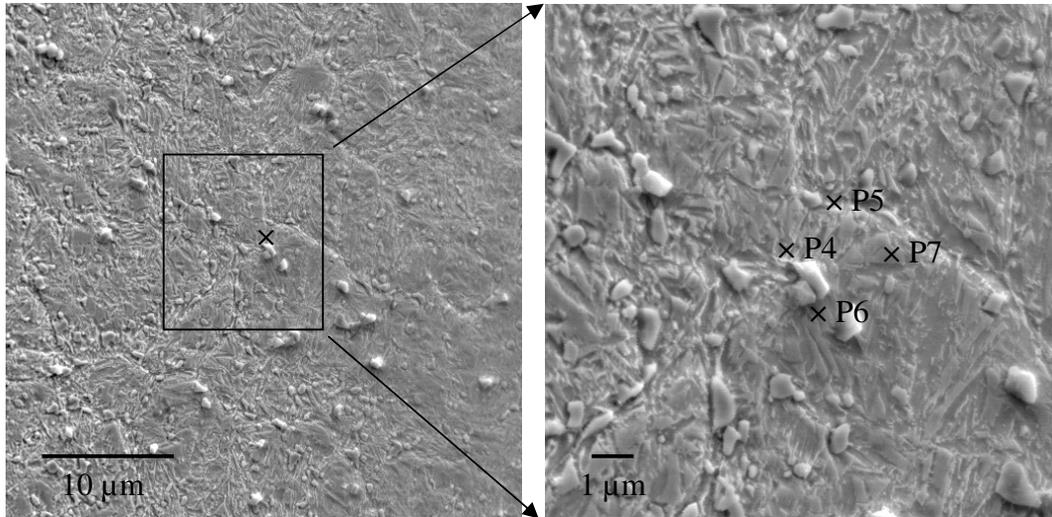


Figura 4.7: Imagens de elétrons secundários obtidas no microscópio Auger mostrando os pontos de medida na zona afastada da superfície. À esquerda: imagens de baixa magnificação mostrando a microestrutura da amostra na região da medida. À direita: imagem de alta magnificação com a precisa posição das medidas de espectroscopia Auger.

As Figuras 4.6 e 4.7 trazem as posições exatas das medidas de espectroscopia Auger e as imagens de baixa magnificação para clarificar a microestrutura da região medida. Os pontos escolhidos visam caracterizar: P1, Matriz dentro da zona de difusão; P2, Precipitado dentro da zona de difusão; P3, Interface entre precipitados; P4, P5, Bordas de grão; P6, interface entre precipitados; e P7, matriz afasta da zona de difusão. Os espectros Auger estão reproduzidos nas Figuras 4.8 e 4.9. Os espectros dos pontos 1 e 3 mostram uma elevada concentração de nitrogênio e baixa concentração relativa de elementos de liga ao passo que o ponto 2 mostra alta concentração de carbono e elementos de liga, principalmente cromo e vanádio. Esses dados sustentam que os carbeto precipitados presentes não são dissolvidos na temperatura utilizada (420°C) e que o nitrogênio está dentro dos grãos de ferrita formando precipitados nanoscópicos com cromo.

Em contraste com os espectros Auger da zona próxima à superfície, a Figura 4.9 mostra dados para a região depois da zona de difusão. Os espectros confirmam a presença de nitrogênio em maiores profundidades que as dadas pelo perfil de difusão determinado via EPMA. Os pontos 4, 5 e 6 mostram uma considerável quantidade de nitrogênio, alta concentração de vanádio e significativamente baixa concentração de ferro. É importante

salientar que esses três pontos estão localizados em bordas de grão e interfaces fora da zona de difusão. O espectro relativo à matriz de ferro, ponto 7, por outro lado, mostra menos da metade da intensidade do pico registrado no ponto 5. Isso indica que o volume de borda de grão disponível para a difusão é muito pequeno. Em cerca de 1 $\mu$ m afastado deste ponto, é observada uma queda acentuada na concentração de nitrogênio. A quantidade exata de nitrogênio no volume amostrado nestes pontos é difícil de calcular. Entretanto, é possível concluir que, em profundidades maiores que as do perfil de nitrogênio registrado via EPMA, há uma significativa quantidade de nitrogênio em bordas de grão. Ainda vale ressaltar que esta quantidade cai a zero para maiores profundidades a partir da superfície ou fora das bordas e interfaces.

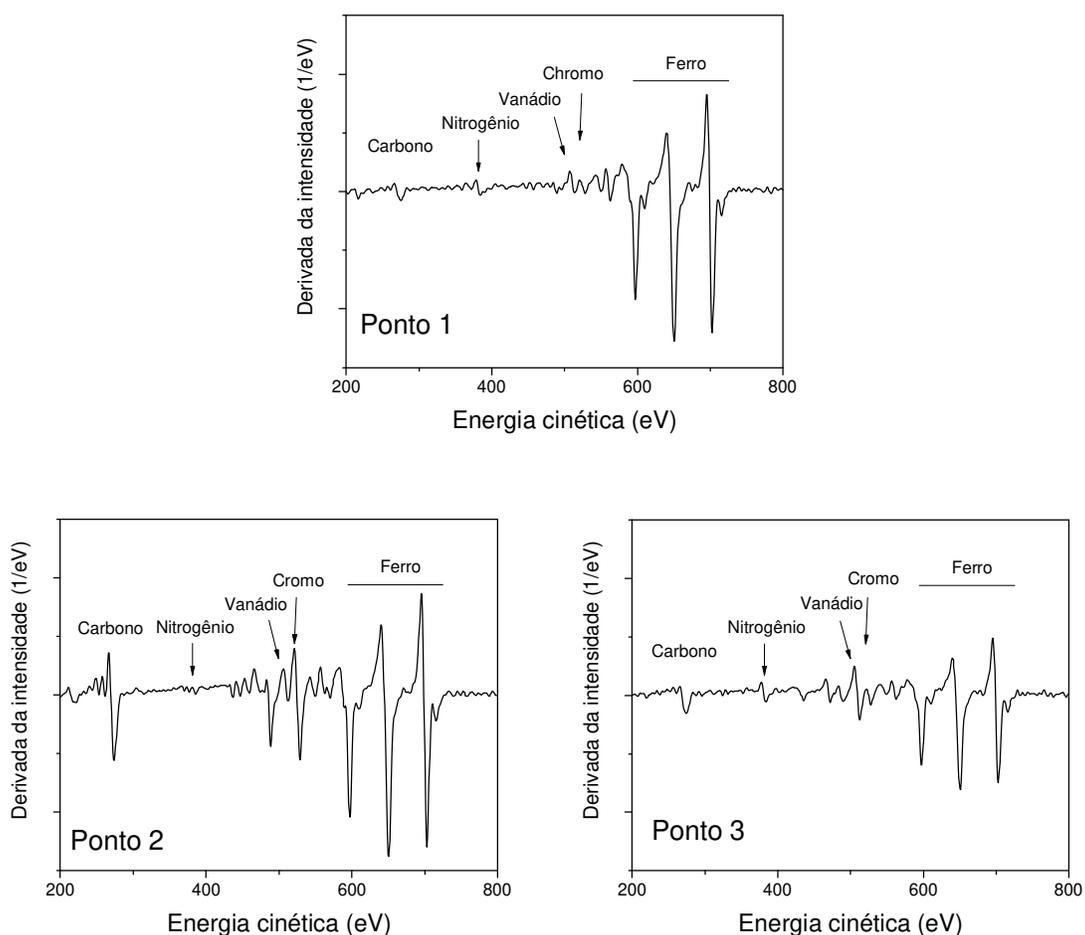


Figura 4.8: Espectros Auger para os pontos marcados na Figura 4.6.

Imagem obtida dentro da zona de difusão.

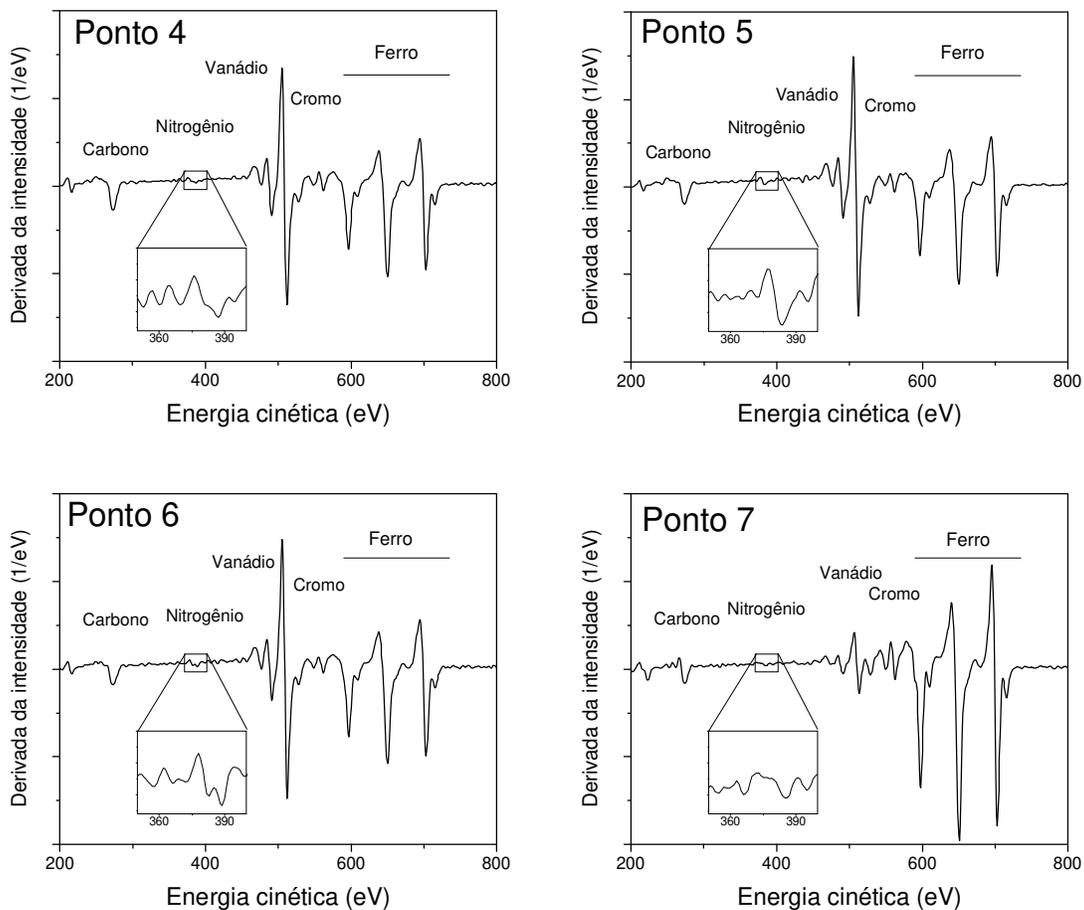


Figura 4.9: Espectros Auger para os pontos marcados na Figura 4.7, fora da zona de difusão.

#### 4.3.4. Propriedades cristalográficas

A Figura 4.10 apresenta a evolução dos picos de difração das amostras estudadas em diferentes temperaturas. A radiação da linha Cu  $K\alpha$  nos difratogramas do modo Bragg-Brentano provem informação dos primeiros 1-2 $\mu$ m. Portanto, as estruturas cristalinas identificadas na Figura 4.10(a) estão correlacionadas com as medidas de dureza mais profundas da Figura 4.2. As medidas de GID presentes na Figura 4.10(b), obtidas com um ângulo incidente de 0.5°, têm uma profundidade característica de cerca de 30 nm. Portanto,

estes difratogramas devem ser correlacionados com as medidas de dureza mais superficiais da Figura 4.2.

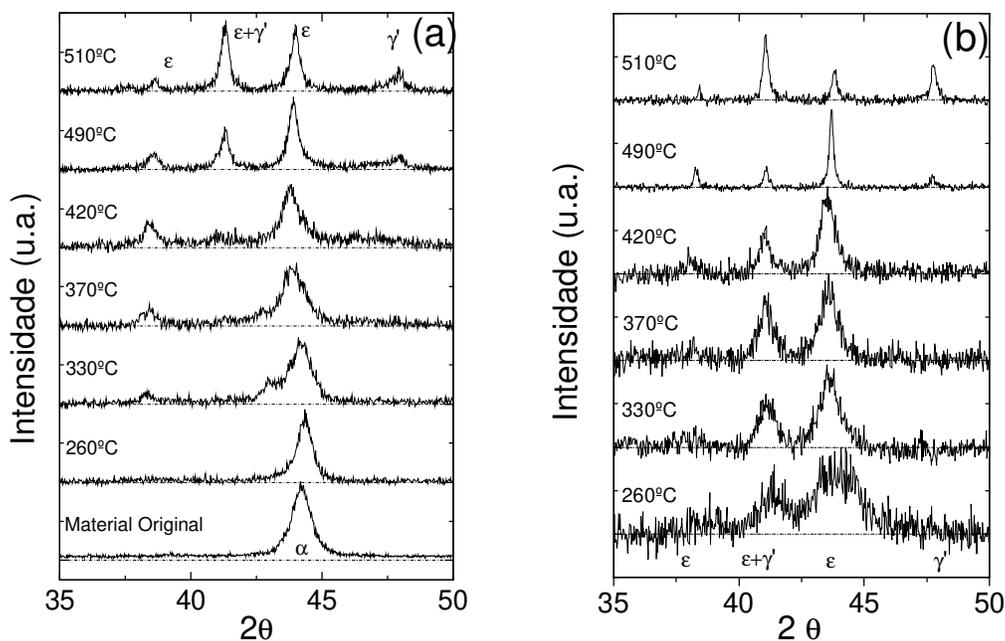


Figura 4.10: (a) Difratogramas no modo Bragg-Bretano. Os rótulos indicam a temperatura. As fases  $\alpha$ ,  $\epsilon$  e  $\gamma'$  estão indicadas. (b) Difratogramas obtidos no modo GID, indicando a presença de fases diferentes na superfície.

Os difratogramas obtidos utilizando a geometria Bragg-Brentano para a amostra tratada a 260°C exibe apenas a fase original do material  $\alpha$ , ccc, Figura 4.10(a). As medidas de GID, entretanto, confirmam a formação da fase  $\epsilon$  na superfície, Figura 4.10(b), em acordo com as medidas de dureza. Temperaturas de processo mais altas (330°C) induzem a formação de uma fase  $\epsilon$  em profundidades maiores [70,71,72]. Temperaturas um pouco mais elevadas (370°C e 420°C) consolidam a presença da fase  $\epsilon$  em grandes profundidades. Nas temperaturas mais altas estudadas (490°C e 510°C) a velocidade da difusão inibe altas concentrações de nitrogênio causando a formação da fase  $\gamma'$ , fcc. Esta fase, com menor concentração de nitrogênio, se torna tão intensa no difratograma quanto a fase  $\epsilon$  para a amostra nitretada a 510°C. De fato, a difusão é tão intensa nesta temperatura que durante a lenta refrigeração ocorre perda de nitrogênio da superfície da amostra para o vácuo,

levando a maior intensidade da fase  $\gamma'$  na sua superfície, Figura 4.10(b). Deve-se notar que os difratogramas sugerem, para as amostras tratadas a 260°C e 330°C, que a fase  $\epsilon$  é seguida pela fase  $\alpha$ , sem a presença da fase de concentração intermediária de nitrogênio,  $\gamma'$  [69].

#### 4.3.5. Morfologia da camada nitretada

A Figura 4.11 apresenta o perfil de dureza da amostra tratada a 510°C superimposta a imagem de SEM. Como esperado, nota-se que a região mais atacada pela solução apresenta uma dureza maior. A Figura 4.12 apresenta imagens de SEM da mesma amostra (da Figura 4.11) mas utilizando elétrons retroespalhados. A presença de nitretos metálicos precipitados (exibida no detalhe) e uma camada branca de  $\sim 6\mu\text{m}$  são claramente observadas. O uso de maior energia no feixe de elétrons melhora a visualização desses precipitados (pontos claros e escuros) na figura 6(b). Características semelhantes são observadas na amostra tratada em 490°C.

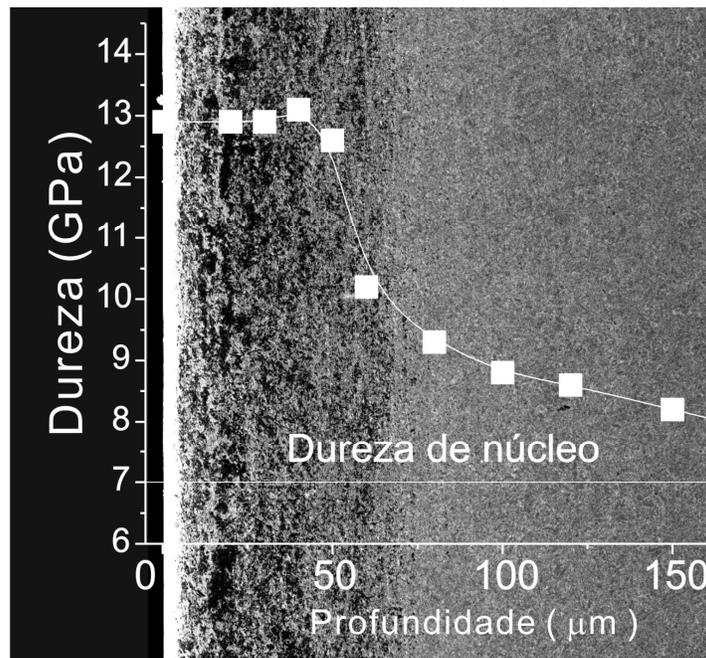


Figura 4.11: Imagem de SEM em modo transversal na amostra nitretada a 510°C revelando a zona que foi quimicamente atacada. O perfil de dureza está superimposto.

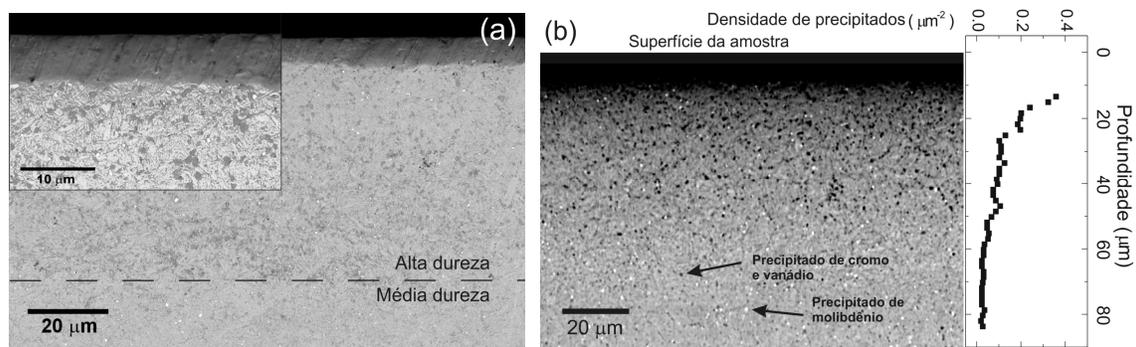


Figura 4.12: Imagens de cortes transversais da amostra tratada em 510°C, mesma da figura 4.11, mas com elétrons retroespalhados: (a) baixa energia e um detalhe com magnificação mais alta e (b) Alta energia do feixe de elétrons.

Uma estimativa da concentração de precipitados é mostrada à direita da Figura 4.12(b). Nota-se que a concentração de precipitados diminui monotonicamente enquanto o perfil de dureza é aproximadamente constante até 50 µm, decrescendo apenas depois disso. Portanto, a origem da dureza não está unicamente ligada à formação desses precipitados. O perfil destes é, entretanto, semelhante ao perfil de concentração de nitrogênio.

As Figuras 4.13 (a) e (b) apresentam imagens do corte transversal de amostras nitretadas a 370°C e 420°C, respectivamente. A Figura 4.13(a) mostra uma camada de cerca de 3-4 µm, análoga da região de alta dureza nas Figuras 4.11 e 4.12 (a), seguida por uma região contendo precipitados nas bordas de grão. Novamente, essas imagens dão suporte à idéia de difusão por bordas de grão. Além disso, a baixa temperatura reduz a mobilidade dos elementos de liga e conseqüentemente à precipitação de nitretos, aumentando a quantidade de nitrogênio disponível para difusão [73].

Medidas de EDS resultaram em dados qualitativos da composição química dos precipitados observados. As análises mostram que os pontos escuros pequenos são mais ricos em vanádio e cromo (Figura 4.12), enquanto os pontos brancos são ricos em molibdênio. Se por um lado a distribuição de precipitados de molibdênio parece não ser influenciada pelo processo de nitretação, os precipitados de cromo e vanádio mostram grande dependência da concentração de nitrogênio e da temperatura. Imagens de mais alta magnificação (não mostradas) permitem resolver mudanças no tamanho e concentração dos precipitados [74]. A Tabela 4-1 sumariza os resultados obtidos perto da superfície e a uma profundidade de 80 µm na amostra nitretada a 510°C. Entretanto, essas observações devem ser interpretadas

com cuidado, visto que as imagens foram obtidas a partir de uma amostra massiva, e dados mais precisos exigem medidas em folhas finas.

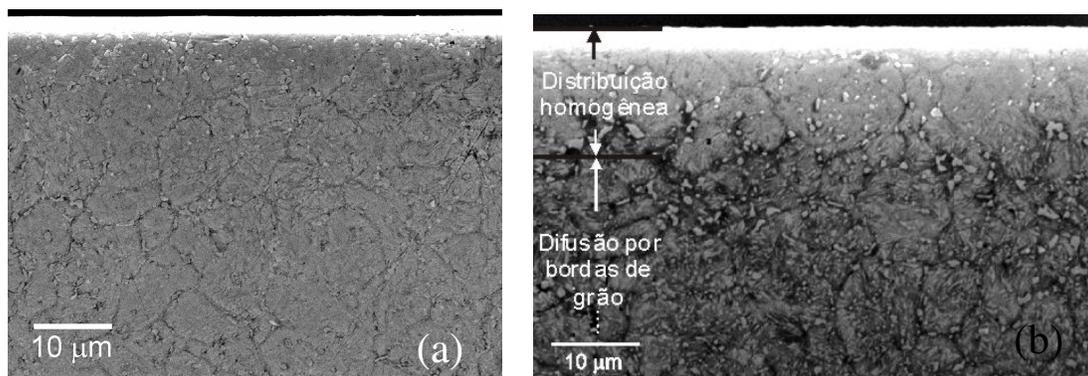


Figura 4.13: (a) Imagens da amostra tratada a 370°C: as regiões escuras nas bordas de grão indicam a presença de nitrogênio. (b) Imagens da amostra tratada a 420°C: uma camada de 10 µm é seguida por uma região onde a difusão por borda de grão prevalece. A zona branca na superfície das imagens é um artefato causado por efeito de borda.

A evolução da dureza como função da profundidade para diferentes temperaturas e a análise da microestrutura via SEM nos permite sugerir a seguinte interpretação. Nas camadas mais externas, um material duro é obtido devido à alta concentração de nitrogênio. Depois desta região segue-se uma camada também dura que possui concentração de nitrogênio semelhante entre bordas de grão e interiores de grão. Em regiões mais profundas há uma concentração alta na borda de grão e baixa em seu interior. Depois disso a concentração de nitrogênio diminui a zero e a dureza torna-se o valor esperado de núcleo.

Tabela 4-1: Tamanho aparente e densidade de precipitados para a amostra nitretada a 510°C.

Posição	Densidade (Precip./µm <sup>2</sup> )	Diâmetro (µm)
Na superfície	~0.3	~0.8
A 80 µm de profundidade	~0.03	~0.4

### 4.3.6. Processo de difusão

Como dito na introdução, a dureza do material está relacionada com a concentração de nitrogênio. Conseqüentemente, um comprimento característico da difusão do nitrogênio ( $\lambda$ ) pode ser obtido a partir das figuras 2 e 3 como a profundidade na qual a dureza diminui dos valores característicos de nitretos de ferro para valores mais próximos da dureza de núcleo. Deve-se notar que esse comprimento característico concorda muito bem com as imagens obtidas via microscopia de varredura.

A Figura 4.14 mostra o comprimento característico da difusão como função do inverso da temperatura [75]. Este resultado confirma que a difusão do nitrogênio é um processo ativado pela temperatura, ou seja, que segue uma lei exponencial  $\sim \exp(E_a/kT)$ . Em que  $E_a$  e  $k$  são a energia de ativação e a constante de Boltzmann, respectivamente. A amostra estudada a mais baixa temperatura não se ajusta adequadamente à lei exponencial. É provável que isso se deva ao aumento de dureza causada pelo polimento. A partir da Figura 4.14, a  $E_a = 165 \pm 10$  kJ/mol. Este valor é maior que os valores encontrados para as energias de ativação do N nas fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  ( $\sim 80$  kJ/mol) provavelmente devido ao efeito de aprisionamento pelos elementos de liga [76,77,78,79]. De fato, para aço inoxidável, no qual os elementos de liga dificultam a difusão, maiores energias de ativação foram observados [80,81].

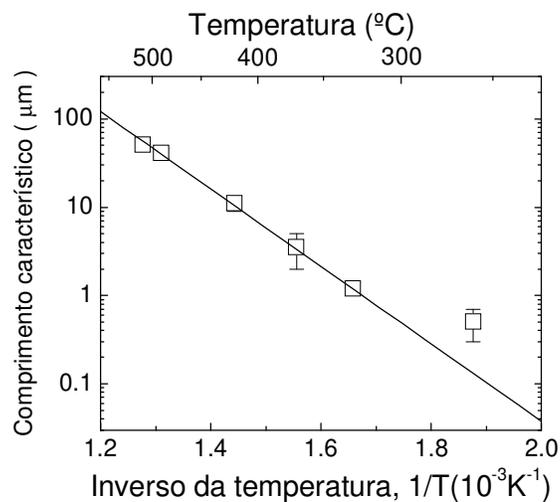


Figura 4.14: Comprimento característico da difusão do nitrogênio em função do inverso da temperatura.

### 4.3.7. Conclusão

As propriedades morfológicas e estruturais e a dureza de amostras de aço ferramenta AISI H13 nitretado por plasma pulsado em diversas temperaturas foram discutidas. A partir da análise dos perfis de dureza obtidos em diferentes temperaturas foi concluído que a concentração de nitrogênio obedece a uma lei de ativação com a temperatura. A energia de ativação obtida ( $E_a = 165 \pm 10$  kJ/mol) sugere um mecanismo de difusão complexo envolvendo a precipitação de elementos de liga observados nos estudos de microscopia. Nas amostras estudadas, diferentes zonas são identificadas na camada nitretada. Primeiramente há uma zona, que inclui a camada branca, em que a distribuição de nitrogênio é homogênea na borda e no interior de grão. Então, especialmente para amostras tratadas a baixas temperaturas, há uma região em que a presença de nitrogênio está limitada às bordas de grão, gerando um perfil plano de dureza. Finalmente, para grandes profundidades, a concentração de nitrogênio cai a zero.

## 5. Carbonitretação via deposição assistida por íons

### 5.1. Introdução

O carbono é um dos responsáveis por grandes alterações nas propriedades dos aços utilizados comercialmente. Em especial, a maior parte dos aços ferramenta contém carbono para conferir dureza por meio da formação da fase cristalina meta-estável chamada martensita,  $\alpha'$ . A quantidade de carbono presente e seus efeitos sobre a estrutura do aço podem ter efeitos importantes sobre o processo de nitretação. De fato, o carbono ocupa, em geral e em aços, os mesmos sítios de difusão que o nitrogênio. Isso torna o conhecimento do papel do carbono crucial para o entendimento da difusão de nitrogênio em aços.

Um estudo específico de carbonitretação foi realizado como parte de um esforço para compreender de forma mais ampla o papel do carbono, Neste estudo o carbono foi adicionado ao sistema simultaneamente com nitrogênio. Essa técnica já está estabelecida na indústria para aplicações que demandam resistência ao desgaste e à corrosão. Em particular, para obtenção dos melhores resultados com relação a estas propriedades, deve-se formar a fase cristalina  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C). Entretanto, observou-se que para obter uma camada  $\epsilon$  monofásica é necessário estabelecer condições precisas de difusão e oferta de carbono e nitrogênio. Em sistemas de nitretação a gás e banho de sal tal estrutura foi observada e os parâmetros necessários foram estabelecidos, mas estudos com a nitretação a plasma ainda não foram capazes de produzir tal estrutura.

Neste estudo a carbonitretação foi realizada via deposição assistida por íons, uma abordagem diferente das relatadas até agora na literatura. Essa técnica se caracteriza pela utilização de íons de energia moderada para implantação de nitrogênio enquanto o carbono é depositado com baixa energia. A fonte de carbono utilizada foi um alvo de grafite bombardeado com íons de argônio. As amostras foram produzidas com diferentes taxas de deposição de carbono sobre a amostra. Esse arranjo experimental tem como vantagem o controle independente e preciso da oferta de carbono e nitrogênio. Além disso, a energia dos íons de nitrogênio também pode ser ajustada de forma independente.

## **5.2. Detalhes experimentais**

As amostras utilizadas neste experimento foram preparadas de acordo com o procedimento especificado anteriormente, fazendo parte do mesmo lote de amostras das outras séries. Essa preparação incluiu, nessa ordem, o tratamento térmico, o corte em blocos de  $2 \times 20 \times 30 \text{ mm}^3$ , o polimento até pasta diamante ( $6 \mu\text{m}$ ) e a limpeza com etanol. O processo de nitretação foi realizado por meio de feixe de íons na câmara de IBAD. Como descrito anteriormente, este equipamento permite a nitretação em condições de alto-vácuo com apurado controle de densidade de corrente e energia dos íons.

A célula de Kaufman para implantação (Figura 2.3 na página 21) foi alimentada com nitrogênio e ajustada para uma corrente nominal de 30 mA e energia de 1.4keV, constante para todas as amostras. A célula de Kaufman para desbaste (#2) foi alimentada com argônio e ajustada para 1.4keV com correntes de 0 a 70 mA, variando assim a taxa de deposição de carbono para cada amostra. A temperatura da amostra durante a carbonitretação foi de  $400^\circ\text{C}$  e o tempo de 5 horas. A caracterização das amostras foi realizada por meio de medidas de microscopia eletrônica, nanoindentação, difração de raios X e espectroscopia de foto-elétrons de raios X, nas mesmas condições descritas anteriormente.

## **5.3. Resultados**

### **5.3.1. Composição superficial**

A espectrometria de foto-elétrons *in situ* revelou efeitos da deposição de carbono durante a nitretação por feixe de íons. Como mostra a Figura 5.1, pequenas taxas de deposição de carbono fazem a quantidade de nitrogênio diminuir consideravelmente. Entretanto, com taxas de deposição acima de 0.4 nm/min de carbono as concentrações de nitrogênio e carbono aumentam com um correspondente decréscimo na concentração de ferro. O cromo, o principal elemento de liga, não apresentou uma variação apreciável em sua concentração, como esperado para a temperatura utilizada. A Figura 5.1 expõe, portanto, um papel duplo da deposição de carbono, inicialmente impedindo e então promovendo a retenção de nitrogênio. As concentrações observadas são compatíveis com a estequiometria  $\text{Fe}_3(\text{N,C})_{1+x}$ , com x variando de 0 a 0.5. Os valores mais altos de x devem ocorrer apenas na

superfície, devido à porosidade gerada pelos íons de nitrogênio observada via microscopia eletrônica.

Os níveis de caroço do carbono, nitrogênio e ferro são mostrados na Figura 5.2, para a amostra nitretada com uma taxa de deposição de 1.4 nm/min. O nível 1s do carbono é composto aparentemente por dois picos centrados em 282.6 e 283.8, para todas as amostras. Isso indica que o que está variando é a quantidade de carbono e não o seu ambiente químico. Por outro lado, o envelope do nível de caroço do nitrogênio se move para energias um pouco menores, de 397.4 para 397.2, para as amostras carbonitretadas com taxas de 0 e 0.4 nm/min de deposição de carbono, respectivamente, permanecendo neste valor para maiores taxas de deposição. O envelope desse nível corresponde aos vários nitretos formados, tendo uma largura total a meia altura de cerca de 1.8 eV. Os níveis de energia tanto do carbono quanto do nitrogênio são menores que os observados em nitretos de carbono, isso indica que os átomos de carbono e nitrogênio provavelmente não estão ligados entre si. Estes elementos estão, portanto, formando carbonitretos de ferro [82,83,84]. O pico de caroço do ferro, entretanto, não apresentou alterações entre as diferentes amostras. A concentração de oxigênio sempre foi desprezível (<1at%).

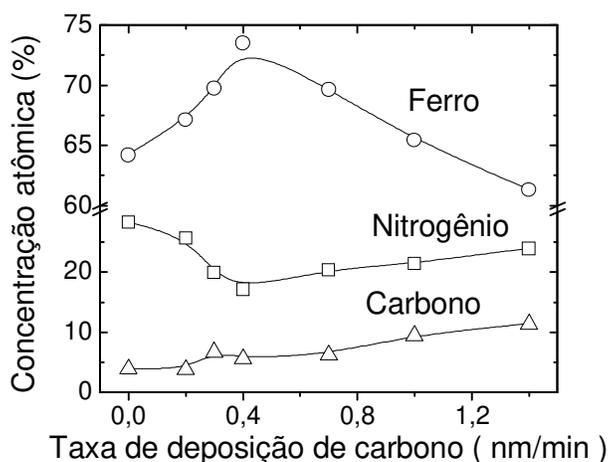


Figura 5.1: Concentração superficial de ferro, nitrogênio e carbono para várias taxas de deposição de carbono.

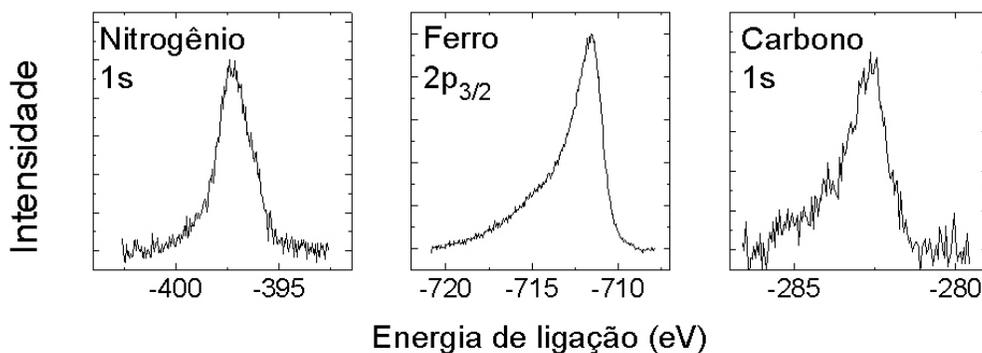


Figura 5.2: Níveis de caroço dos principais elementos do sistema para a amostra carbonitretada com a taxa de deposição de 1.4 nm/min.

### 5.3.2. Morfologia

A Figura 5.3 apresenta a morfologia da região próxima da superfície para três amostras: sem deposição de carbono, com taxas de deposição de 0.4 nm/min e 1.4 nm/min; todas submetidas ao mesmo fluxo de íons de nitrogênio. As imagens são seções transversais das respectivas amostras, sendo que a superfície se localiza alguns micrometros acima da imagem. Observa-se que o aumento da taxa de deposição de carbono causa um aumento nos precipitados e mudanças na microestrutura. Isso mostra que, mesmo com uma alta taxa de desgaste iônico, o carbono é efetivamente incorporado e difunde dentro do material. De fato, as alterações observadas parecem, comparando com a microestrutura de outros aços, compatível com uma maior quantidade de carbono.

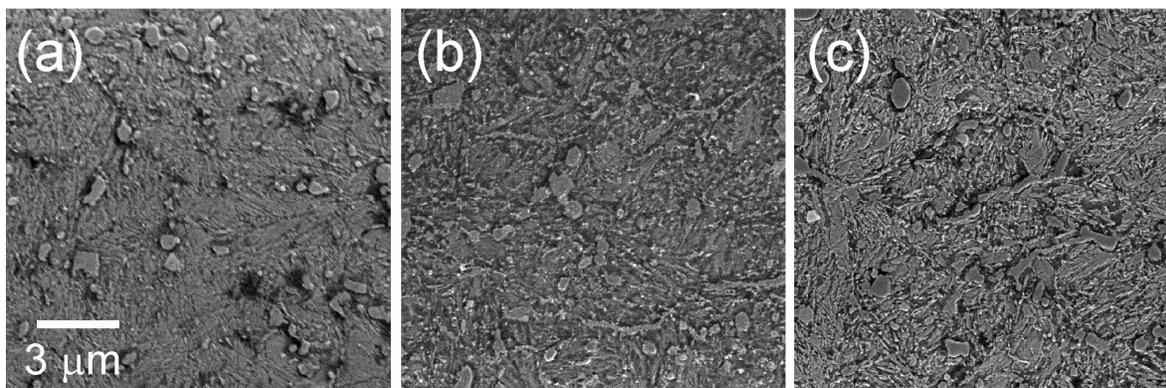


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) amostra sem deposição de carbono, (b) com 0.4 nm/min e (c) com 1.4 nm/min.

Imagens registradas com energias de feixe mais elevadas apresentam mais contraste para precipitados e diferentes aspectos da morfologia das amostras. A Figura 5.4 apresenta a região da superfície da amostra nitretada com 1.4 nm/min de deposição de carbono. Pode-se observar muitas mudanças na microestrutura da superfície com relação àquela do núcleo, em acordo com o perfil de dureza (como mostram os resultados de dureza a seguir). Imagens neste modo, para a amostra carbonitretada com uma taxa de deposição de 0.4 nm/min, Figura 5.5, revelam microestruturas com grãos claramente distinguíveis e esféricos, com finos precipitados nas bordas de grão. Microestruturas similares são observadas na amostra nitretada sem deposição de carbono.

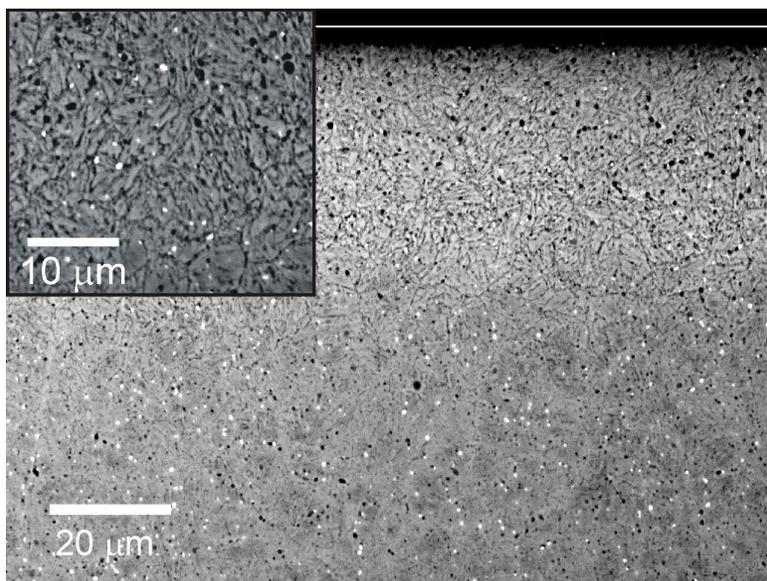


Figura 5.4: Amostra carbonitretada com uma taxa de deposição de carbono de 1.4nm/min.  
O detalhe mostra a região carbonitretada com maior magnificação.

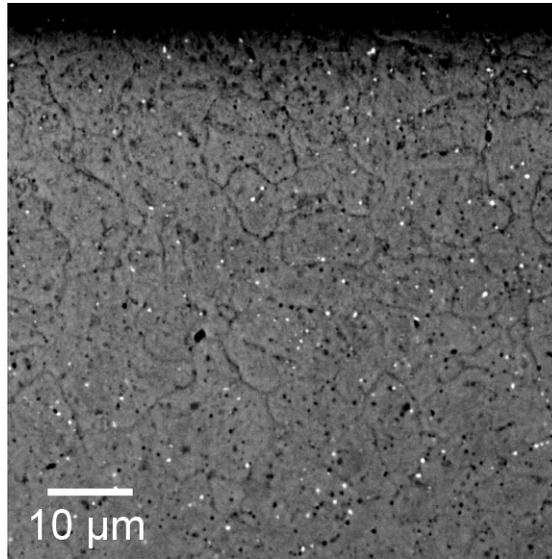


Figura 5.5: Amostra carbonitretada com uma taxa de deposição de carbono de 0.4nm/min.

### 5.3.3. Perfil de dureza e composição

O perfil de dureza tem uma relação próxima com o perfil de concentração destes elementos. A Figura 5.6 apresenta o perfil de dureza de algumas amostras. Os perfis de dureza parecem ser, dentro do erro experimental, independentes da deposição de carbono. Isto indica que o carbono não está diminuindo a taxa de difusão do nitrogênio, mas difundindo juntamente de modo cooperativo. Entretanto, a microestrutura indica que o perfil de difusão desses elementos é da ordem de 40 $\mu$ m, região com uma pequena quantidade de pontos no perfil de dureza. O aumento de dureza para maiores profundidade pode ser causado devido ao estado de tensão causado pela superfície.

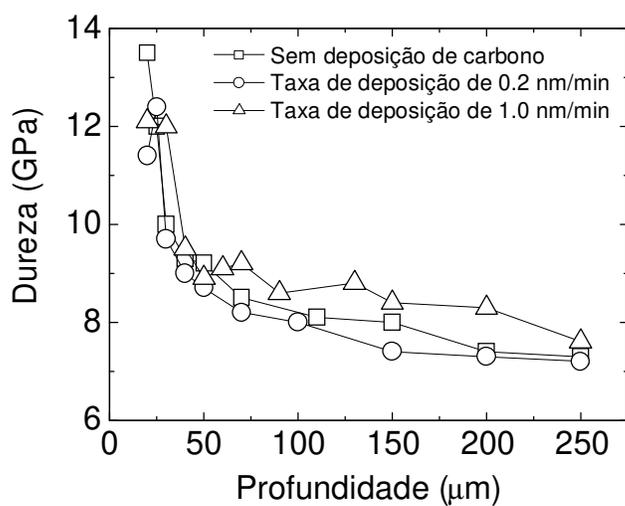


Figura 5.6: Perfil de dureza de amostras selecionadas.

A Figura 5.7 mostra o perfil qualitativo de concentração de ferro e carbono medido via EDS no microscópio de varredura (O nitrogênio não pode ser detectado). Estes resultados estão em conformidade com as imagens realizadas, indicando que a microestrutura observada tem relação com o perfil de concentração.

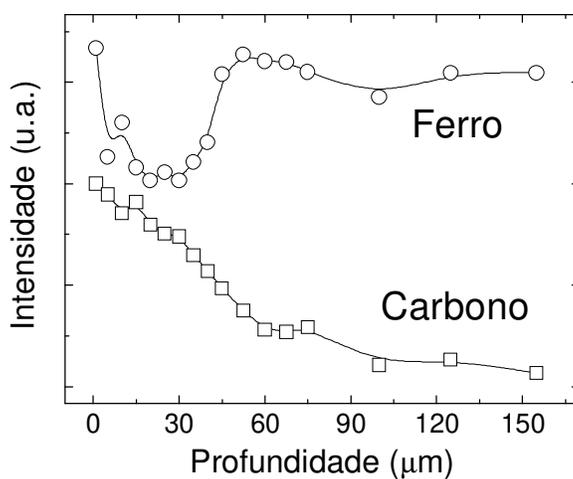


Figura 5.7: Perfil qualitativo de concentração por EDS para a amostra carbonitretada com uma taxa de deposição de carbono de 1.4 nm/min.

### 5.3.4. Propriedades cristalográficas

A estrutura cristalina oferece uma informação alternativa sobre a respeito da concentração de nitrogênio e carbono nas amostras, permitindo verificar se os valores de XPS são representativos apenas das últimas camadas atômicas. A Figura 5.8 apresenta difratogramas selecionados da série de amostras estudadas. Os dados indicam que sem deposição de carbono a maior concentração de nitrogênio é obtida, resultando na formação das fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Com taxas de deposição de carbono iguais ou maiores que 0.4 nm/min a fase  $\alpha$ -Fe é preservada durante o processo juntamente com a formação de carbetos. Neste caso os picos da fase  $\alpha$ -Fe são mais largos e estão deslocados. Enquanto o alargamento pode ser causado pela presença de nitrogênio e carbono, o deslocamento é causado pela presença de grandes tensões na rede cristalina na superfície. De fato, nas amostras carbonitretadas com uma taxa de deposição maior que 0.4 nm/min tensões compressivas de cerca de 1 GPa foram determinadas.

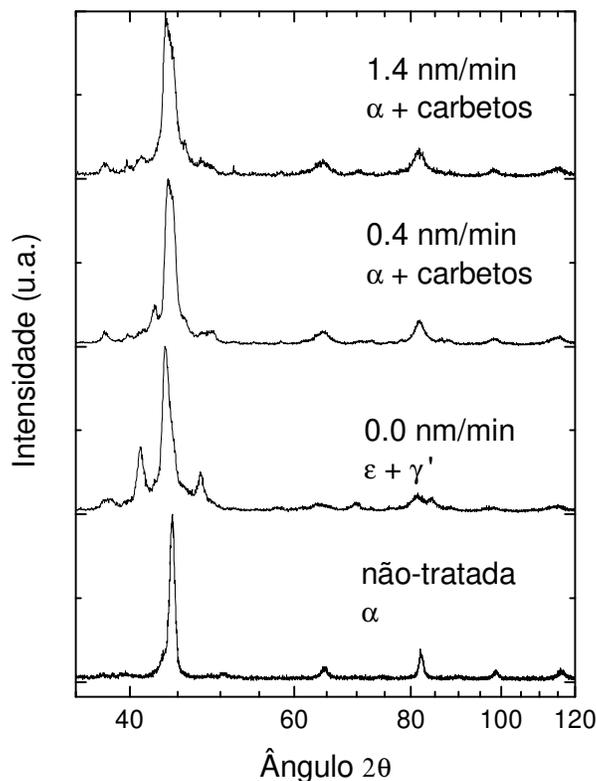


Figura 5.8: Difratogramas de amostras nitrocarbuzada com diferentes taxas de deposição de carbono.

#### **5.4. Conclusões**

Estudos de deposição assistida por íons como uma técnica para carbonitretação foram apresentados e discutidos, indicando que a técnica é adequada para esse processo. A composição da superfície mostrou um comportamento de duas características: para baixas deposições de carbono, a incorporação de nitrogênio é impedida, ao passo que para altas, a incorporação é promovida. Esses efeitos devem estar associados aos sítios de adsorção formados na superfície e também às taxas de desgaste iônico causadas pelo nitrogênio. Independentemente da concentração nas últimas camadas, foi determinado via microscopia e perfis de dureza que nitrogênio e carbono difundem até pelo menos 100 $\mu$ m, dos quais 40 $\mu$ m apresentam uma dureza de pelo menos 12 GPa. Por meio dessa técnica, a quantidade de carbono pode ser precisamente controlada.

## 6. Efeitos de superfície em nitretação por feixe iônico

### 6.1. Introdução

Quando realizada por feixe iônico ou outras fontes de íons de nitrogênio, a nitretação a plasma apresenta características distintas com relação à nitretação a gás, técnica pioneira para esse processo. Na primeira, a inclusão de átomos de nitrogênio não depende da temperatura e não tem relação direta com a concentração de nitrogênio na superfície. Ao passo que, na nitretação a gás, uma descrição do sistema gás-sólido pode ser obtida por meio de leis da termodinâmica, mostrando que a concentração superficial de nitrogênio depende da temperatura e da concentração dos gases na atmosfera. Neste capítulo os efeitos do fluxo de íons na superfície serão estudados para demonstrar de forma clara essas diferenças e algumas particularidades da nitretação a plasma.

Para determinar claramente as propriedades e os efeitos da superfície na nitretação a plasma se tornar necessário utilizar uma técnica que permita conhecer com precisão os parâmetros que determinam a transferência de átomos de nitrogênio para o sólido. Dentre as técnicas disponíveis para nitretação a plasma, a nitretação por feixe de íons foi escolhida para este estudo, visto que apresenta a melhor possibilidade de controle de fluxo iônico e energia [85]. O controle desses parâmetros permite o conhecimento da retenção de nitrogênio na superfície, relacionado à energia, e da quantidade efetiva de nitrogênio transferido para o sólido, relacionado ao fluxo iônico. Esses dois parâmetros permitem tecer um paralelo entre o transporte de nitrogênio para o sólido na nitretação a gás e na nitretação a plasma.

A estruturação desse paralelo deve ser baseada na compreensão da dinâmica de nitretação por feixe de íons. Para este estudo foram produzidas amostras em diferentes condições experimentais, incluindo séries com diferentes fluxos iônicos, tempos de processo e temperatura. Utilizando diferentes fluxos iônicos, observa-se diretamente o efeito de uma maior ou menor oferta de nitrogênio. Com diferentes tempos, pode-se determinar a evolução com sistema e calcular o coeficiente efetivo de difusão. A temperatura é importante para terminar a relação entre as propriedades superficiais e os diferentes coeficientes de difusão, além de permitir o estudo da precipitação de nitretos.

O estudo das séries de amostras deve permitir a inferência da relação entre as propriedades da superfície e das propriedades do volume. As amostras produzidas foram estudadas por diversas técnicas, permitindo a determinação das principais propriedades relacionadas ao processo de nitretação. Essas propriedades incluem a concentração de nitrogênio na superfície, determinada via XPS, e o perfil de nitrogênio, determinado via EPMA. Foram determinadas também a estrutura cristalina, via XRD, e a erosão da superfície, via perfilometria. Por meio desse conjunto de dados, puderam ser modeladas as relações entre o perfil de nitrogênio, o fluxo de íons e as propriedades da superfície.

## 6.2. Detalhes experimentais

As amostras utilizadas neste experimento foram preparadas de acordo com o procedimento especificado anteriormente, fazendo parte do mesmo lote de amostras das outras séries. Essa preparação incluiu, nessa ordem, o tratamento térmico, o corte em blocos de 2x20x30 mm<sup>3</sup>, o polimento até pasta diamante (6µm) e a limpeza com etanol. O processo de nitretação foi realizado por meio de feixe de íons na câmara de IBAD. Como descrito anteriormente, esse equipamento permite a nitretação em condições de alto-vácuo com apurado controle de densidade de corrente e energia dos íons. Foi escolhida para este estudo a energia de 400eV, por ser aproximadamente a mais baixa que permitiu um controle preciso e uma ampla variedade de densidade de corrente. Além disso, foi possível realizar medidas de XPS *in situ* para determinar a concentração química na superfície.

Tabela 6-1: Rótulos das amostras e seus respectivos parâmetros experimentais.

Rótulo	Fluxo iônico (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Dose C/cm <sup>2</sup>
Amostra 1	2.43	300	400	43.7
Amostra 2	1.53	300	400	27.5
Amostra 3	0.37	300	400	6.7
Amostra 4	0.17	300	400	3.1
Amostra 5	1.53	179	400	16.4
Amostra 6	1.53	75	400	6.9
Amostra 7	1.53	300	500	27.5
Amostra 8	1.53	300	600	27.5

Este estudo é composto por 8 amostras divididas em 3 séries, em diferentes fluxos iônicos, tempos e temperaturas de nitretação, como mostra a Tabela 6-1. Nessa tabela as três séries estão destacadas com um preenchimento cinza nas colunas. Nota-se que a amostra número 2 faz parte das três séries.

### **6.3. Resultados**

#### **6.3.1. Composição e erosão da superfície**

Os primeiros dos conjuntos de amostras, com diferentes fluxos iônicos e com diferentes tempos, contêm doses implantadas semelhantes e serão analisados conjuntamente. As Figuras 6.1 (a) e (b) apresentam a composição da superfície para os dois conjuntos de amostras. A Figura 6.1(a) mostra que, para o tempo de nitretação utilizado, uma concentração de saturação de nitrogênio é atingida se a densidade de corrente for maior que  $\sim 0.57 \text{mA/cm}^2$ . A Figura 6.1(b) mostra que, com a densidade de corrente utilizada, essa mesma concentração de saturação é atingida antes de 75 minutos de processo [86]. Entende-se que o formato da curva deve ser semelhante nos dois gráficos. A concentração de oxigênio também é mostrada, sendo significativa apenas quando a concentração de nitrogênio está abaixo do limiar de saturação. Os resultados mostram que, se a oferta de nitrogênio for alta o bastante, grandes concentrações de nitrogênio são rapidamente atingidas na superfície do material, provavelmente formando nitretos de ferro e de elementos de liga [87,88]. A concentração dos elementos de liga, não mostrada aqui, também foi determinada, mas não foram observadas mudanças importantes entre as amostras estudadas ou com relação à amostra não tratada (proporcionalmente).

As concentrações de nitrogênio estão diretamente correlacionadas com o desgaste causado pelo feixe de íons. As Figuras 6.2 (a) e (b) apresentam as diferenças de altura entre áreas irradiada e não-irradiada de cada amostra. Na figura (a) observa-se que para baixos fluxos de íons ocorre uma expansão da área irradiada frente à não-irradiada. Este fato deve-se à incorporação de nitrogênio, causando transformações de fase e precipitações de elementos de liga do material. Na segunda região deste gráfico, com valores positivos de altura, observa-se a ocorrência de desgaste iônico linearmente dependente com o fluxo de íons. Na

figura 6.2 (b) a evolução temporal pode ser avaliada, mostrando que o desgaste novamente não tem início no começo no processo de nitretação.

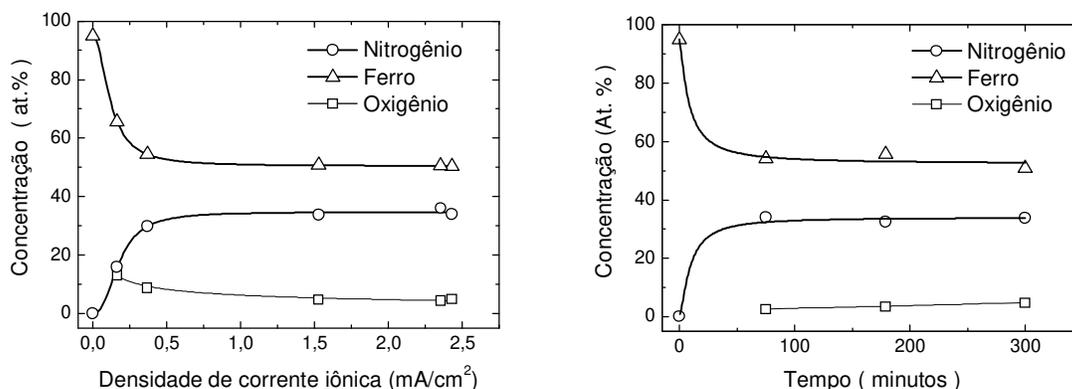


Figura 6.1: Concentrações superficiais de nitrogênio, ferro e oxigênio das amostras nitretadas: (a) com tempo constante (300 minutos) e diferentes fluxos de íons; (b) com fluxo de íons constante (1.53mA/cm<sup>2</sup>) e diferentes tempos. As linha sólidas são um guia para os olhos.

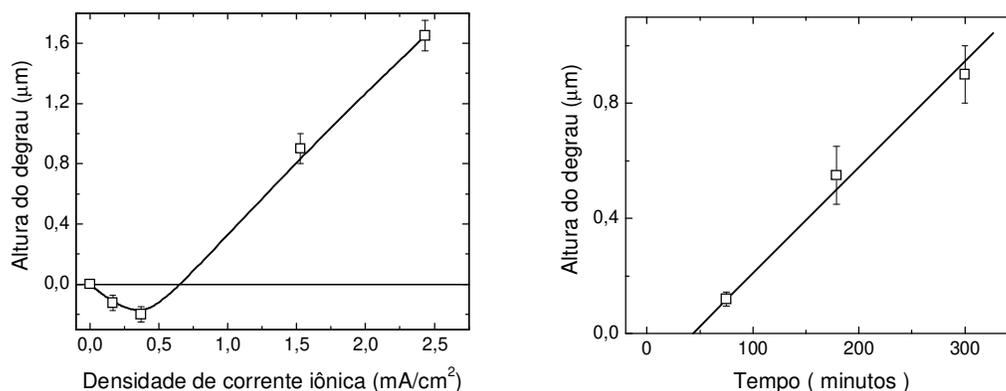


Figura 6.2: Diferença em altura nas amostras nitretadas: (a) com tempo constante; (b) com densidade de corrente iônica constante. (Diferenças negativas indicam que a área irradiada é mais alta que a área não irradiada.) As linhas são um guia para os olhos.

De fato, considerando as Figuras 6.1 e 6.2, pode-se concluir que o desgaste iônico ocorre mais intensamente quando a concentração de saturação é atingida. Isso pode ser concluído principalmente a partir das Figuras 6.1(a) e 6.2(a). Em ambas as amostras, nas quais a concentração de saturação não é atingida, o desgaste iônico intenso não é observado. Na Figura 6.2(b) observa-se também que o desgaste depende de modo aparentemente linear

com o tempo. Sendo que o início deste ocorreu aproximadamente aos 41 minutos de processo, provável instante de saturação da superfície com nitrogênio.

As amostras nitretadas em diferentes temperaturas, com coeficientes de difusão maiores, apresentam propriedades distintas. As concentrações de nitrogênio, mostradas na Figura 6.1(a), diminuem com o aumento da temperatura. A altura desbastada, por outro lado, é pequena a 500°C, de acordo com os argumentos apresentados anteriormente, mas aumenta novamente a 600°C. Isso mostra o aparecimento de outros efeitos presentes apenas em alta temperatura, como a efusão de nitrogênio.

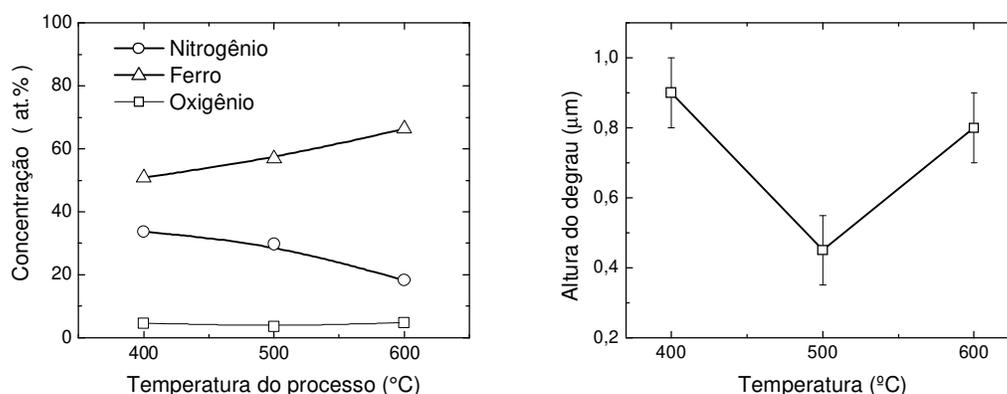


Figura 6.3: (a) Concentrações superficiais e (b) diferença de altura para as amostras nitretadas em temperaturas variadas. As linhas são um guia para os olhos.

### 6.3.2. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina é um importante indicativo da quantidade de nitrogênio na superfície (até ~2μm) do material e das propriedades esperadas desta superfície. De acordo com o diagrama de fase ferro-nitrogênio e considerando a quantidade de nitrogênio provavelmente ligada quimicamente com os elementos de liga, as concentrações de nitrogênio observadas nas figuras 6.1 e 6.3(a) devem levar a formação de nitretos de ferro. Os resultados de difração de raios X no modo Bragg-Bretano são mostrados na Figura 6.4.

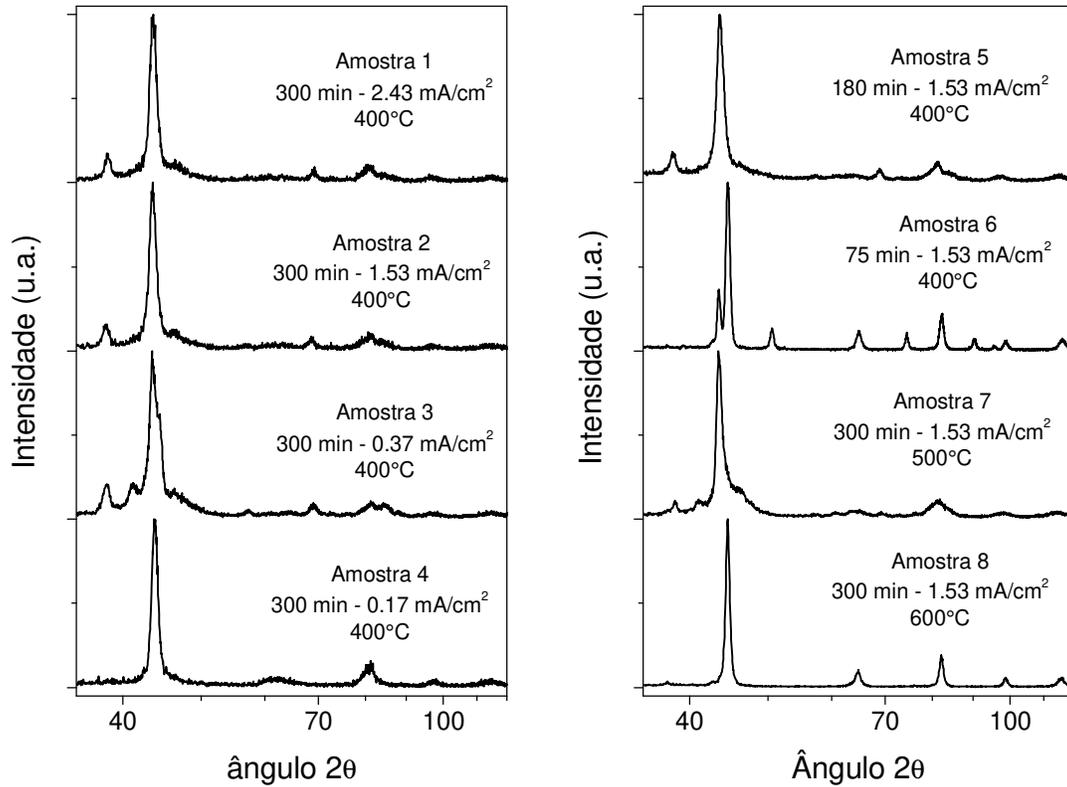


Figura 6.4: Difratomogramas no modo Bragg-Bretano das amostras nitretadas nas diversas condições experimentais.

As características mostradas nos difratogramas seguem os resultados de XPS. A fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  é observada nas amostras 1, 2, 3, 5 e 7, cujas superfícies apresentaram uma elevada concentração de nitrogênio. Observam-se nestes mesmos difratogramas alguns picos da fase  $\alpha\text{-Fe}$  em altos ângulos, indicando que a camada da fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  tem uma espessura menor que  $1\ \mu\text{m}$ . Essa espessura é consistente com a temperatura do processo, na qual a fase  $\epsilon$  tem um baixíssimo coeficiente de difusão. As amostras 4, 6 e 8 indicam, por sua vez, a fase  $\alpha\text{-Fe}$  e alguns carbeto de elementos de liga precipitados. Isso é consistente com as concentrações de nitrogênio observadas, levando em consideração a pequena espessura da camada  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  na amostra 6.

### 6.3.3. Perfil de nitrogênio

O perfil de nitrogênio contém as mais importantes informações para o estudo da dinâmica do processo de nitretação. Dentre estas informações estão: a precipitação de nitretos, a dissolução de carbeto e o coeficiente efetivo de difusão. A própria forma da curva do perfil de nitrogênio e a quantidade total de nitrogênio dentro da amostra trazem informações decisivas.

Primeiramente serão discutidos os resultados de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas a 400°C, mostrados na Figura 6.5. Na figura estão os perfis experimentais de nitrogênio das amostras 1, 2, 4, 5 e 6, símbolos abertos, juntamente com ajustes de funções erro complementar, linhas sólidas. A superfície da amostra está no lado esquerdo da figura, sobre a profundidade igual a zero. A concentração de nitrogênio observada nesta posição é menor do que a observada via XPS. Isso se deve à zona testada por meio de EPMA, que possui pelo menos 1 $\mu\text{m}^3$ . Como a camada de nitretos de ferro é muito fina, a medida de EPMA da superfície representa uma média que contém uma parte da camada de difusão.

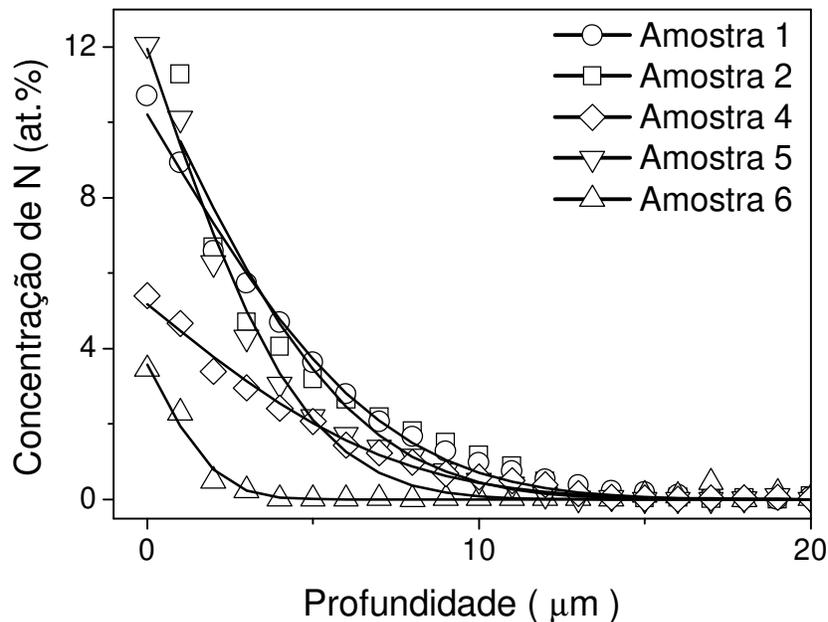


Figura 6.5 Perfil experimental de nitrogênio (símbolos) e ajustes da Lei de Fick (linhas sólidas) para as amostras nitretadas a 400 °C.

As amostras 1 e 2 apresentam basicamente o mesmo perfil. Isso indica diretamente que a diminuição do fluxo de íons de 2.43 mA/cm<sup>2</sup> para 1.53 mA/cm<sup>2</sup> não causou mudanças no perfil de nitrogênio. Essa característica é compreendida como consequência da formação rápida de uma camada de nitretos de ferro para este fluxo de íons e demais parâmetros experimentais (temperatura e tempo). De fato, depois da formação desta camada de compostos, o fluxo de íon não afeta a formação da camada de difusão, apenas afeta a espessura da camada com estrutura  $\epsilon$ .

Reduzindo o fluxo de íons para 0.17 mA/cm<sup>2</sup>, amostra 4, o cenário torna-se diferente. Neste caso uma camada branca não é formada na superfície e a concentração de nitrogênio nesta região nunca é constante, mas aumenta lentamente durante o processo. Entretanto, a profundidade da camada de difusão é igual a das amostras 1 e 2, o que é uma consequência do tempo de processo. Reduzindo o tempo, por outro lado, tem-se uma idéia da evolução do perfil de nitrogênio. As amostras 5 e 6 indicam que a concentração superficial de nitrogênio deve aumentar juntamente com a profundidade do perfil.

Na Figura 6.5 também são mostrados ajustes de funções erro complementar. Resolvendo a Lei de Fick para uma concentração superficial constante, a função que descreve o perfil do soluto é a função erro complementar. O uso desta solução permite calcular o coeficiente efetivo de difusão do nitrogênio na amostra e oferece um padrão para a forma da curva. Neste estudo, apenas as amostras 1, 2 e 5 apresentaram camadas de compostos (de ferro) e oferecem assim uma concentração de nitrogênio constante para a camada de difusão. Nessas amostras a espessura da camada de compostos é muito fina e não afeta o perfil de nitrogênio observado. Entretanto, tais amostras apresentam um desvio desse ajuste perto do final das curvas, em alta profundidade. Esse efeito é devido aos mecanismos de precipitação e aos elementos de liga presentes na amostra, mas não afeta demasiadamente o coeficiente efetivo de difusão calculado. As demais amostras também puderam ser ajustadas segundo essa curva, mas os coeficientes de difusão calculados não podem ser utilizados, sendo menores que os reais. O coeficiente efetivo de difusão calculado, em acordo com os perfis mostrados na Figura 6.5, é de  $(7\pm 1)\times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s. Consideravelmente menor que o coeficiente de ferro puro a essa temperatura. A diferença é devida aos elementos de liga, que têm maior afinidade com nitrogênio e atuam como armadilhas.

Além do perfil de nitrogênio, as medidas de EPMA permitem observar a distribuição dos demais elementos na região afetada pela nitretação. As concentrações dos principais elementos presentes na amostra 1 são representados na Figura 6.6. Está claro pela figura que há grande presença de carbeto de cromo. Observa-se também que os carbeto de cromo presentes não são dissolvidos, mesmo que dentro da zona de difusão. As concentrações dos demais elementos, Si e Mn, não variam significativamente e não são mostradas.

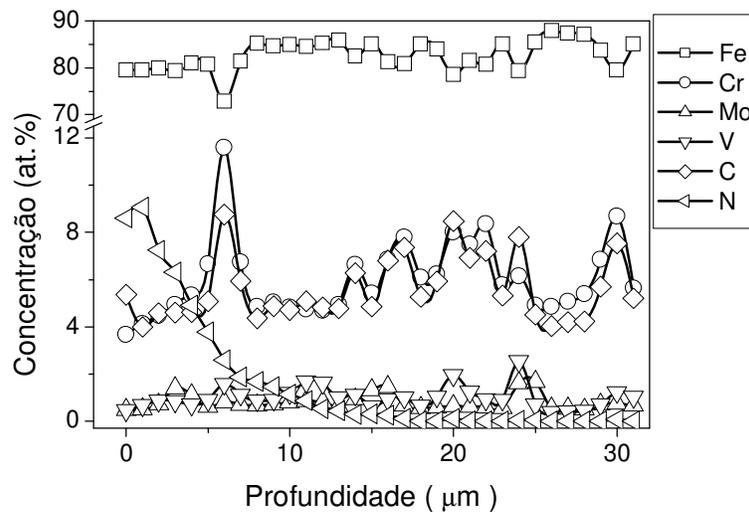


Figura 6.6: Perfil dos principais elementos da amostra 1. Os carbeto de cromo não são afetados pela nitretação. As linhas são um guia para os olhos.

A temperatura tem um efeito marcante no perfil de difusão de nitrogênio, como mostra a Figura 6.7. Nesta figura, a amostra 2 foi incluída para comparação. Observa-se que a amostra 7 apresenta  $\sim 3\mu\text{m}$  de alta concentração de nitrogênio, provavelmente indicando a camada branca formada na superfície mais espessa que nas demais amostras e portanto observável via EPMA. Na amostra 8 um longo perfil foi determinado, juntamente com uma baixa concentração superficial e precipitados grosseiros dentro da zona de difusão.

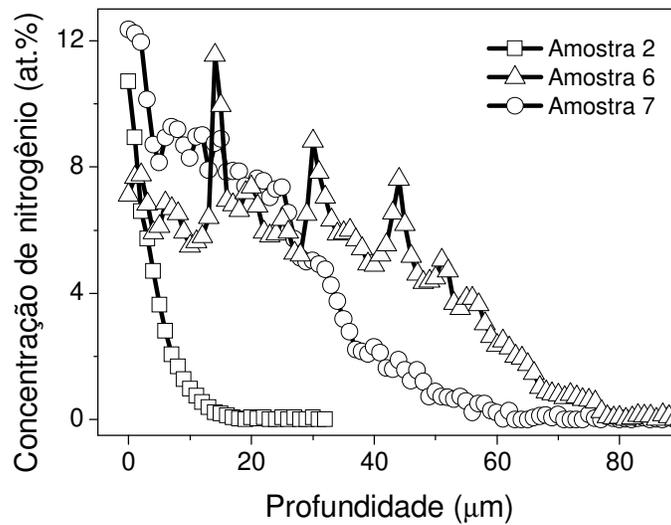


Figura 6.7 Perfil de nitrogênio para a série com diferentes temperaturas.

As linhas são um guia para os olhos.

Nota-se também que o perfil não segue a função erro complementar. A razão para isto está nos mecanismos presentes de difusão e no limite de solubilidade do nitrogênio na fase  $\alpha$ -Fe, menor que 1at.%. O nitrogênio observado, em concentrações de até cerca de 8at.%, não está dissolvido na matriz, mas distribuído na forma de precipitados de elementos de liga. A dinâmica de precipitação muda com a temperatura devido à maior mobilidade dos elementos de liga em maiores temperaturas, gerando a formação de precipitados macroscópicos e um perfil dependente da afinidade química de cada elemento de liga.

O perfil dos principais elementos na superfície da amostra ajuda a determinar essa dinâmica de nitretação em alta temperatura. Na figura 6.8 estão representados esses resultados para a amostra 7. Nota-se, pelo perfil do cromo, que houve total dissolução dos carbeto deste elemento dentro da zona de difusão, enquanto fora dela carbeto de cromo são claramente determinados. Como em geral se observa em nitretação a plasma, ocorreu perda de carbono para o vácuo. A concentração desse elemento diminuiu de 5at.% no núcleo para cerca 3at.% na superfície. Nota-se também a formação de carbeto de vanádio dentro da zona de difusão, o que deve estar relacionado com as entalpias de formação dos elementos envolvidos.

Comparando os perfis de nitrogênio em 400°C e em temperaturas mais altas, nota-se a maior presença deste elemento em 500°C e 600°C. Isso indica que a difusão é o fator

limitante para a incorporação de nitrogênio nas amostras tratadas em fluxos moderados de nitrogênio e baixa temperatura. Quando a difusão não é o processo limitante, deve-se observar dentro da amostra todo o nitrogênio que reagiu quimicamente na superfície e difundiu para o volume. Isso ocorreu nas amostras 7 e 4, nas quais não houve formação de nitretos de ferro, de acordo com XRD, e a concentração de nitrogênio não ultrapassou sequer 8at.%. Nestes casos o fluxo iônico foi o fator limitante da incorporação de nitrogênio. Deve-se ainda notar que a 600°C o nitrogênio que já sofreu reação química na superfície pode ser perdido para o vácuo pelo processo de efusão.

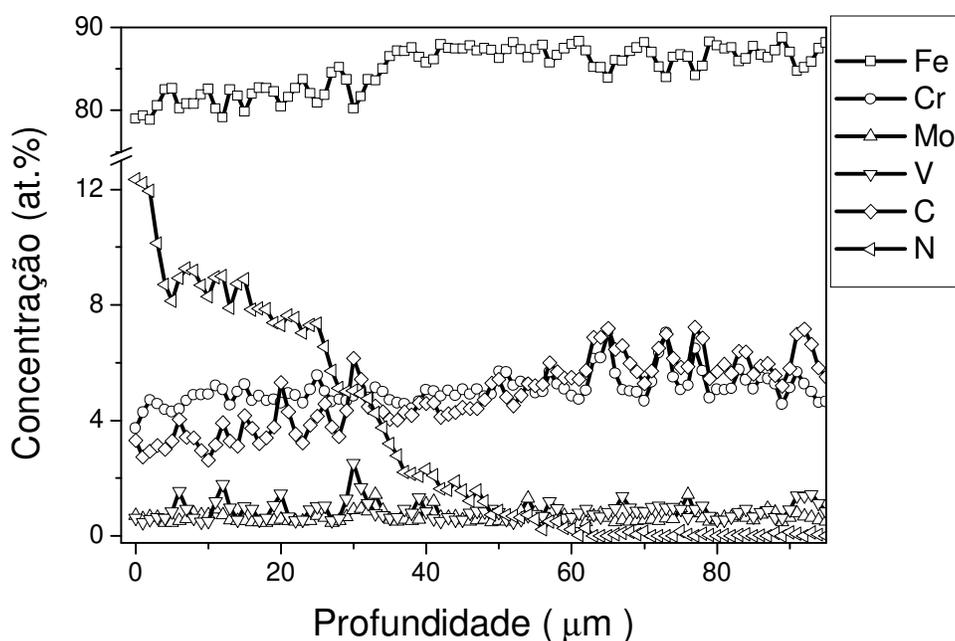


Figura 6.8: Perfil de concentração dos principais elementos da amostra 6.

As linhas são um guia para os olhos.

### 6.3.4. Discussão

De posse dos dados apresentados até agora é possível discutir o papel do fluxo de íons e como essa quantidade está relacionada ao potencial químico utilizado na nitretação a gás. Na análise que segue, a taxa de entrada de nitrogênio é utilizada como parâmetro inicial para modelar o aumento da concentração superficial de nitrogênio até a saturação. Essa

variável, dependente do tempo, será utilizada para calcular o coeficiente efetivo de difusão, e informações sobre sua influência durante o processo serão obtidas [89].

A energia dos íons utilizados no processo de nitretação garante uma implantação de baixa profundidade com uma taxa de incorporação determinada pelo fluxo iônico utilizado no experimento. Entretanto, o número exato de átomos de nitrogênio entregue por unidade de carga não é exatamente conhecido. Também é desconhecida a probabilidade de reação química de uma molécula de nitrogênio implantada. Estudos semelhantes mostram que a razão átomo/carga, para o sistema utilizado, é de cerca de 2.8, indicando uma considerável quantidade de moléculas ou átomos neutros a 400eV [90,91]. Essas espécies perdem a carga elétrica ao atravessar as grades da célula Kaufman.

O fluxo de átomos que atinge a superfície, entretanto, não determina o fluxo de átomos que são retidos. A energia de 400eV é uma energia intermediária, na qual a molécula não é implantada em alta profundidade nem pode perder toda a energia cinética para formar ligações químicas. A energia excedente é transformada em calor por meio de uma casca de colisões que pode causar a perda da molécula para o vácuo (“reflexão”) e o desbaste iônico dos átomos da superfície. Dessa forma apenas uma fração das moléculas do feixe de íons fica retida na zona de implantação e reage quimicamente com a superfície do material. Resultados da literatura mostram que a probabilidade de reação a 400 eV para  $N_2^+$  é de 12% (com uma superfície poli-cristalina de ferro puro) [92,93].

Neste estudo, a quantidade de nitrogênio observada dentro da amostra é utilizada para determinar a probabilidade de reação, dada em átomos incorporados por unidade de carga elétrica transferida pelos íons. Para isso a amostra 4 é a mais adequada pois a quantidade de nitrogênio observada foi limitada pelo fluxo iônico e não houve formação de nitretos de ferro ou efusão de nitrogênio. A quantidade total de nitrogênio dentro da amostra pode ser calculada diretamente a partir do perfil de EPMA, supondo que os átomos de nitrogênio ocupam sítios intersticiais e que a densidade da matriz não foi alterada (essa segunda suposição é sustentada pelo difratograma, que mostra que a célula unitária da matriz de ferro tem o mesmo tamanho da amostra não tratada). Com este procedimento, tem-se que a amostra 4 contém  $3.0 \times 10^4 \text{ at/nm}^2$  e portanto a probabilidade de reação é de  $\sim 5.5\%$  (átomos reagidos por unidade de carga). A diferença desse valor com da literatura pode ser resultado

da presença de elementos de liga, do estado da superfície e/ou das diferentes espécies que formam o feixe de íons neste estudo.

Dado o fluxo de átomos de nitrogênio que são retidos na superfície, resta determinar o que ocorre dentro do material. Devido ao impacto, as moléculas de gás nitrogênio dissociam e os átomos retidos na superfície após a dissipação da energia cinética excedente difundem para dentro do material de acordo com a Lei de Fick. Processos de efusão são desprezíveis a 400°C e, portanto, não são considerados nesta parte da análise, que trata dos processos de nitretação realizados a 400°C [92,94]. Como hipóteses para o processo de difusão, é possível assumir que existe um coeficiente efetivo de difusão para a liga metálica utilizada, diferente do coeficiente de difusão de nitrogênio em ferro e independente de sua concentração. Os processos de precipitação foram determinados por EPMA como capazes de formar apenas precipitados muito finos e, portanto, este efeito é englobado pelo coeficiente efetivo de difusão.

A solução da equação de Fick deve obedecer às condições de contorno particulares a esse sistema. Em nitretação a plasma a taxa de entrega de nitrogênio é, pelo menos no início do processo, constante. Isso é fundamentalmente diferente da nitretação a gás, em que a concentração de nitrogênio na interface gás-sólido é mantida constante e é dada pelo potencial químico, função da atmosfera nitretante e da temperatura. Essa condição faz com que, na nitretação a plasma, a concentração superficial de nitrogênio inicie como sendo igual a zero e aumente durante o processo. Esse aumento é limitado pelo autodesbaste iônico de nitrogênio, que gera uma concentração de saturação. A concentração de nitrogênio na superfície, dependente do tempo, pode ser calculada, seguindo a condição de contorno proposta, representando o fluxo iônico como uma série infinita de fontes instantâneas adicionadas à superfície do sólido. Essa análise resulta na seguinte equação para a concentração superficial de nitrogênio (uma demonstração detalhada dessa equação pode ser observada nos apêndices):

$$C(x=0,t) = F_N \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad 6-1$$

Em que,  $C(x,t)$  é a concentração de nitrogênio para uma dada posição e um dado instante,  $F_N$  é o fluxo de nitrogênio reagido na superfície (calculado como descrito anteriormente a partir do fluxo de íons),  $t$  é o tempo e  $D$  é um coeficiente efetivo de difusão.

A equação demonstrada para a concentração de nitrogênio na superfície, 6-1, não prevê um limite para a concentração de nitrogênio, enquanto neste experimento foi observado um limite de aproximadamente 33at.%. Esse limite, como foi observado, está associado a um aumento da taxa de desbaste iônico da superfície. Deve-se também levar em conta que, quando a concentração ultrapassar cerca de 8at.%, o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz de ferro é excedido e há formação de nitretos de ferro (além dos já formados nitretos dos elementos de liga). As fases de nitretos de ferro,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, possuem coeficientes de difusão menor que a fase  $\alpha$ -Fe, diferença que chega a duas ordens de grandeza [95]. Dessa forma, pouco tempo depois da saturação da fase  $\alpha$ -Fe, ocorre formação de nitretos de ferro de alta concentração de nitrogênio. Se esse tempo for muito menor que o tempo até a saturação da fase  $\alpha$ -Fe, a seguinte aproximação pode ser utilizada:

$$t_s \cong \frac{\pi}{F_N^2} (D_\alpha C_\alpha^{\max})^2, \quad 6-2$$

Em que  $t_s$  é o instante no qual a concentração de saturação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N foi atingida e  $C_\alpha^{\max}$  é a máxima concentração de nitrogênio na fase  $\alpha$ -Fe, o limite de solubilidade. Deve-se ressaltar que  $C_\alpha^{\max}$  não tem relação com a concentração de saturação observada da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, que depende do autodesbaste de nitrogênio nas condições utilizadas de implantação e não é dado por um limite de solubilidade ou pela estabilidade termodinâmica dessa fase.

Visto que o fluxo efetivo de átomos de nitrogênio e o instante de formação da camada de nitretos de ferro são conhecidos, pode-se utilizar a equação 6-2 para calcular o coeficiente efetivo de difusão e compará-lo com o resultado obtido pelo ajuste da solução da Lei de Fick. A Tabela 6-1 apresenta os resultados para os dois conjuntos de amostras nitretadas a 400°C. Os resultados estão em bom acordo com o coeficiente obtido anteriormente.

Tabela 6-2: Valores calculados de  $D_{\alpha}$ .

Conjunto de amostras	$D_{\alpha}$ de acordo com Eq. 6-2
1,2,3,4	$7.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$
2,5,6	$7.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

A equação 6-2 pode, portanto, ser utilizada para calcular a concentração superficial de nitrogênio até o momento da saturação. Essa concentração é análoga ao potencial químico utilizado na nitretação a gás. Nessa técnica o ajuste cuidadoso da atmosfera e da temperatura permite o preciso conhecimento da potencial químico, ou seja, a concentração de nitrogênio na interface gás-sólido. Na nitretação a plasma, por outro lado, a concentração superficial não é um parâmetro experimental, mas apenas o fluxo iônico. Entretanto, por meio da equação 6-2, o coeficiente de difusão pode ser utilizado para calcular a concentração superficial e, talvez, ajustar o fluxo iônico para mantê-la em um valor constante, como na nitretação a gás.

Na análise anterior foi discutido o efeito do feixe de íons até o momento da saturação observada na Figura 6.1. A partir desse ponto a magnitude do feixe de íons não tem mais um papel importante na concentração superficial de nitrogênio. O efeito observado é então um desbaste iônico maior do que o apresentado até então. A análise que se segue trata do transporte de nitrogênio dentro da amostra e como essa quantidade, depois da saturação observada, se relaciona com o feixe iônico.

Depois que a concentração de saturação observada é alcançada, como mostra as Figuras 6.1 e 6.2, ocorre um aumento na taxa de desbaste iônico. Este aumento poderia estar relacionado com uma menor energia de ligação do composto de nitreto de ferro formado ou a uma maior facilidade de realizar desbaste iônico por meio de colisões com outros átomos de nitrogênio. É sabido que a transferência de momento entre duas partículas tem um máximo de eficiência se ambas têm a mesma massa. Independente da causa específica do desbaste iônico, o uso de alto fluxo não é necessário e causa danos à superfície do sólido.

Para estimar o fluxo iônico necessário depois da saturação pode-se determinar o transporte de átomos de nitrogênio da superfície para o volume. Utilizando a solução da Lei de Fick

para uma concentração superficial constante é possível conhecer o perfil de nitrogênio e a sua evolução com o tempo. Essa aproximação, válida quando a concentração superficial é constante a um tempo maior que o tempo total considerado, foi utilizada com sucesso nos perfis de difusão das amostras 1, 2 e 5. Por meio dessa solução é possível calcular a taxa de aumento de nitrogênio dentro do perfil formado. Essa taxa, igual ao fluxo de nitrogênio que deixa a superfície na direção e no sentido do volume, é dada por:

$$F_N = C_\alpha^{\max} \sqrt{\frac{D_\alpha}{\pi t}}, \quad 6-3$$

Em que  $C_\alpha^{\max}$  é a concentração de equilíbrio entre as fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N e  $\alpha$ -Fe,  $D_\alpha$  é o coeficiente efetivo de difusão da fase  $\alpha$ -Fe e  $t$  é o tempo a partir do início do processo de nitretação. A dedução desta equação pode ser encontrada nos apêndices. É importante notar que, mesmo que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N esteja na superfície é possível considerar apenas a fase  $\alpha$ -Fe sob ela. O valor real do fluxo é sutilmente maior que este e inclui a quantidade de nitrogênio que forma a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N e contribui para aumentar sua espessura.

É possível notar imediatamente, observando a equação 6-3, que o transporte de nitrogênio e conseqüentemente a sua adsorção diminuem com o tempo de processo ( $\propto t^{-1/2}$ ). Esse comportamento temporal contrasta fortemente com o fluxo de nitrogênio oferecido pelo fluxo iônico, um valor constante e definido experimentalmente. Tal dependência faz com que, depois de uma hora de processo, por exemplo, o fluxo de nitrogênio dado pela equação 6-3 seja menor que 1% do fluxo utilizado inicialmente no processo. De acordo com essa análise, o procedimento mais razoável seria alterar a densidade de corrente iônica de acordo com o fluxo máximo de transporte dentro da amostra.

#### **6.4. Conclusões**

Os efeitos do feixe iônico e do tempo foram discutidos com relação à concentração superficial de nitrogênio e ao desgaste iônico. Os resultados apresentados mostram que o desgaste iônico se torna mais eficiente quando a concentração de nitrogênio na superfície atinge um valor de saturação característico do processo de nitretação. A observação dessa saturação mostra que, em situações nas quais o transporte de nitrogênio para o volume é

limitado pela difusão, um aumento na corrente iônica não causa qualquer alteração no perfil de nitrogênio, como observado.

Um modelo simples para descrever o sistema foi proposto e uma boa concordância foi determinada. De acordo com o valor obtido ajustando os perfis de nitrogênio, o coeficiente efetivo de difusão pode ser calculado utilizando a concentração superficial e o desbaste iônico. Por meio desse modelo é possível determinar a taxa de transporte de nitrogênio a partir do feixe iônico para a superfície e desta para o volume.

## 7. Conclusões gerais e perspectivas do trabalho

No que diz respeito à presença de hidrogênio no plasma, foi determinado que em pequenas quantidades esse elemento mostrou-se capaz de aumentar a quantidade de nitrogênio presente na superfície. Isso deve, em tese, aumentar o perfil de difusão do nitrogênio e assim aumentar a eficiência do processo. No estudo da nitretação em função da temperatura foi possível determinar que, mesmo em temperaturas tão baixas quanto 260°C, é possível formar o nitreto de ferro  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . Utilizando baixas temperaturas foi também possível determinar a taxa de incorporação de nitrogênio ao material nitretado e compreender como ocorre a formação do potencial químico. Entendeu-se que o estabelecimento do potencial químico está ligado univocamente ao balanço de massa na superfície. Através de carbonitretação via IBAD, mostrou-se a viabilidade da técnica e a restauração da ferrita pela deposição de carbono.

As relações entre fluxo iônico e incorporação de nitrogênio levam ao desenvolvimento de procedimentos de nitretação com maior eficiência e controle da camada nitretada. O uso de um sistema IBAD para carbonitretação é uma área promissora de pesquisa, na qual diferentes aspectos do processo podem ser observados.

## 8. Apêndices

### Apêndice 1: Demonstração de equações utilizadas

**Teorema 1:** A concentração superficial de nitrogênio em função do tempo para uma taxa constante de incorporação deste elemento é dada por:

$$C(0,t) = I \sqrt{\frac{t}{\pi D}},$$

Em que  $I$  é a taxa de adição de nitrogênio,  $t$  é o tempo e  $D$  é o coeficiente efetivo de difusão do nitrogênio no sólido.

**Demonstração:** A solução da Lei de Fick para uma fonte instantânea colocada na superfície de um sólido que ocupa o espaço  $x > 0$  é:

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Em que  $Q$  é a quantidade, em átomos, de soluto colocado na origem no instante  $t=0$ .

Se outra fonte for colocada no instante  $t_1 > t_0 = 0$ , então:

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \frac{Q\Theta(t-t_1)}{2\sqrt{\pi D(t-t_1)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(t-t_1)}\right)$$

Em que  $\Theta$  é a função degrau. Se isso for repetido infinitas vezes, a intervalos constantes, tem-se:

$$C(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q\Theta(t-t_i)}{2\sqrt{\pi D(t-t_i)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(t-t_i)}\right), \quad t_i = \Delta t \cdot i$$

Em que  $i$  é o índice da  $i$ -ésima fonte adicionada e  $\Delta t$  é intervalo de tempo entre cada adição. Entendendo que a cada intervalo  $\Delta t$  uma nova fonte é adicionada e realizando a soma no tempo e não no número de fontes não é preciso escrever a função degrau:

$$C(x,t) = \sum_{i=0}^t \frac{Q}{2\sqrt{\pi D(t-t_i)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(t-t_i)}\right), \quad t_i = \Delta t \cdot i$$

Escrevendo a taxa com que as fontes são entregues como  $I = Q / \Delta t$ , tem-se:

$$C(x,t) = \sum_{t_i=0}^t \frac{I \cdot \Delta t}{2\sqrt{\pi D(t-t_i)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(t-t_i)}\right)$$

Se o intervalo  $\Delta t$  for muito pequeno, pode-se transformar essa somatória em uma integral:

$$C(x,t) = \int_0^t \frac{I}{2\sqrt{\pi D(t-T)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(t-T)}\right) dT$$

Notando que os termos entre parênteses,  $(t-T)$ , variam de  $t$ , quando  $T=0$ , a 0, quando  $T=t$ , pode-se integrar seguindo o caminho oposto:

$$C(x,t) = \int_0^t \frac{I}{2\sqrt{\pi D(T)}} \text{Exp}\left(-\frac{x^2}{4D(T)}\right) dT$$

Integrando essa equação algebricamente e tomando o seu valor para  $x=0$ , tem-se:

$$C(0,t) = I \sqrt{\frac{t}{\pi D}}.$$

**Teorema 2:** O fluxo de nitrogênio dentro do sólido que deixa a superfície na direção e sentido do volume é dado por:

$$F_N = C_\alpha^{\max} \sqrt{\frac{D_\alpha}{\pi t}}$$

Em que  $C_\alpha^{\max}$  é a concentração de nitrogênio de equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\epsilon$  e  $D_\alpha$  é o coeficiente efetivo de difusão da fase  $\alpha$ .

**Demonstração:** A solução da equação de Fick para uma superfície de concentração constante é:

$$C(x,t) = C_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_\epsilon t}}\right)$$

Que dá a concentração para todo instante e posição. A integral da concentração será a quantidade total do soluto,  $Q$ :

$$Q = \int_0^\infty C_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_\epsilon t}}\right) dx$$

A derivada temporal da quantidade total de soluto é a taxa de entrada deste no sistema:

$$I_D = \frac{d}{dt}[Q] = C_\epsilon^{\max} \sqrt{\frac{D_\epsilon}{\pi t}}$$

## Apêndice 2: Artigos redigidos

Publicações diretamente relacionadas ao conteúdo desta tese:

**L. F. Zagonel**, F. Alvarez, “*Ion Beam Assisted Deposition as an approach to plasma nitrocarburization*” – Para ser submetido à revista Surf. and Coat. Technol.

**L. F. Zagonel**, C. A. Figueroa, R. Droppa Jr., F. Alvarez, *Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding* – Surf. and Coat. Technol - 2006.

**L. F. Zagonel**, C. A. Figueroa, F. Alvarez “*In Situ Photoemission electron spectroscopy study of nitrogen ion implanted AISI-H13 steel*” – Surf. and Coat. Technol. 200 (2005) 2566.

Publicações não diretamente relacionadas ao conteúdo desta tese:

P. Paredez, C. A. Figueroa, **L. F. Zagonel**, F. R. Reichert, C. R. M. Ribeiro, F. Alvarez, S. Point, C. Godon, and T. M. Minea “*Oriented Carbon Nano-Structures Containing Nitrogen Obtained by Ion Beam Assisted Deposition*” Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5, 1-4, 2005.

## 9. Referências

1. E.J. Mittemeijer, ed.: Mater. Sci, Forum, 102–104 (1992) 223.
2. A. Molinari, B. Tesi, T. Bacci, T. Marcu, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 251.
3. K. Marchev, C. V. Cooper, B. C. Giessen, Surf. Coat. Technol. 99 (1998) 229.
4. A. da Silva Rocha, T. Strohaecker, V. Tomala, T. Hirsch, Surf. Coat. Technol. 115 (1999) 24.
5. M. Uma Devi, O. N. Mohanty, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 55.
6. H.-J. Spies, H. Le Thien, H. B. Biermann, Metal Science and Heat Treatment, vol. 46, Nos. 7-8, (2004) 272.
7. M. A. J. Somers, J. Phys. IV 120 (2004) 21.
8. P. Schaaf, Progr. In Mat. Sci. 47 (2002) 1.
9. J. Walkowicz, J. Smolik, K. Miernik, Vacuum, 56 (2000) 63.
10. T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, Surf. Coat. Technol, 108 (1998) 182.
11. S. R. Kasi, H. Kang, C. S. Sass, J. W. Rabalais, Surf. Sci. Rep. 10 (1989) 1.
12. P. B. Biersack, and G. L. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods 174 (1980) 257.
13. Disponível livremente em [www.srim.org](http://www.srim.org).
14. G. Abrasonis, J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, L. Pranevicius, X. Milhet, J. of Appl. P. 97 (2005) 083531.
15. L. Chiu, C. Wu, H. Chang, Wear 253 (2002) 778.
16. P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris, Surf. and Coat. Technol. 162 (2002) 67.
17. Y. H. Qiang, S. R. Ge, Q. J. Xue, J. Mat. Proc. Technol. 101 (2000) 180.
18. E. V. Pereloma, A. W. Conn, R. W. Reynoldson, Surf. and Coat. Technol. 145 (2001) 44.

- 19 A. L. Yerokin, A. Leyland, C. Tsotsos, A. D. Wilson, X. Nie, A. Matthews, Surf. and Coat. Technol. 142-144 (2001) 1129.
20. A. L. Yerokin, A. Leyland, C. Tsotsos, A. D. Wilson, X. Nie, A. Matthews, Surf. and Coat. Technol. 142-144 (2001) 1129.
21. H. J. Howse, P. G. H. Pistorius, Surf. Eng. 15 (1999) 476.
22. V. V. Uglov, V. M. Anishchik, A. K. Kuleshov, J. A. Fedotova, N. T. Kvasov, A. L. Dinilyuk, R. Guenzel, H. Reuther, E. Richter, Surf. and Coat. Technol., 142-144 (2001) 406.
23. F.-S. Chen, C.-N. Chang, Surf. and Coat. Technol. 173 (2003) 9.
24. M. Karakan, A. Alsaran, A. Çelik, Mat. Design, 25 (2004) 349.
25. A. M. Abd El-Rahman, F. M. El-Hossary, T. Fitz, N. Z. Negm, F. Prokert, M. T. Pham, E. Richter, W. Möller, Surf. and Coat. Technol. 183 (2004) 268.
26. K. S. Cho, C. O. Lee, J. Eng. Mat. and Technol. 102 (1980) 229.
27. L. Petitjean, A. Richard, J. Phys. D, 17 (1984) 919.
28. Y. Hirohata, N. Tsuchiya, T. Hino, App. Surf. Sci. 169-170 (2001) 612.
29. H. R. Kaufman, R. S. Robinson, Vacuum 39 (1989) 1175.
30. H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 725.
31. H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 737.
32. Y. M. Kim, J. G. Han, Surf. Coat. Technol. 171 (2003) 205.
- 33 J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer, R. J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3<sup>rd</sup> ed. 2003, Springer.
- 34 H. Hantsche, D. Schmidt, M. Golze, A. Zabinski, J. Eckardt. T. Wirth, Fresenius, J. Anal. Chem. 346 (1993) 29.
35. P. Abraham, Subtle is the Lord, Oxford Press, 1982, pp.379.
36. H. Hertz, Ann. Der Physik 33, (1887) 983.

37. A. Einstein, *Ann. Der Physik*, 17 (1905) 132.
38. M. Planck, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 2 (1900) 237.
39. E. Rutherford, *Phil. Mag.* 28 (1914) 305.
40. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 1996 Segunda Edição.
41. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
42. D. Briggs. M. P. Seah, *Practical Surface Analysis Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1990, Segunda Edição.
43. *Vacuum Generators, Combined Lens and Analyser Module 2*, manual do usuário.
- 44 J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32 (1985) 1.
45. W. F. Egelhoff, Jr *Surf. Sci. Rep.* 6 (1987) 253.
46. W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
47. W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3.
48. C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, P. Hammer, R.G. Lacerda, R. Droppa Jr., F.C. Marques, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 405.
49. C.A. Figueroa, D. Wisnivesky and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 764.
50. C.A. Figueroa, A. S. Ferlauto and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5435.
51. Y. Hirohata, N. Tsuchiya, and T. Hino, *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001) 612.
52. Y. M. Kim, J. U. Kim and J. G. Han, *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) 227.
53. T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 182.
54. N. Achtziger, J. Grillenberger, and W. Witthuhn, M. K. Linnarsson, M. Janson, B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 945.
- 55 A. M. Salvia, J. E. Castle, *J. of Elec. Spectr. And Rel. Phenom.*, 95 (1998) 45.
56. J. Walkowicz, P. Supiot, J. Smolik, M. Grushin, *Surf. Coat. Technol.* 180-181(2004) 407.

57. E. J. Miola, S. D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, D. Spinelli, H. R. Rechenberg, *Phys. Stat. Sol. (b)* 231 (2002) 385.
58. A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski, J. Baszkiewicz, *Surf. Coat. Technol.*, 142 (2001) 1040.
59. M. K. Lei, Z. L. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, 91 (1997) 25.
60. L. Marot, L. Pichon, M. Drouet, A. Straboni, *Mater. Lett.* 44 (200) 35.
61. M. K. Lei, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 5975.
62. B. Larisch, U. Bruxky, H.-J. Spies, *Surf. Coat. Technol.*, 116 (1999) 205.
63. Y. Sun, *T. Bell Surf. Eng.* 19 (2003) 331.
64. E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Technol.*, aceito (2004)
65. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli, P. I. John, *Surf. Coat. Tech.* 150 (2002) 263.
66. M. Sennour, C. Jacq, C. Esnouf, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4533.
67. L. H. Corredor, B. Chornik, K. Ishizaki, *Scr. Metall.* 15 (1981) 195.
68. L. Ming-Kai, W. Xing-Jun, *Chin. Phys. Lett.* 19 (2002) 1721.
69. S. Malinov, A. J. Böttger, E. J. Mittemeijer, M. I. Pikelharing, M. A. J. Somers, *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001) 59.
70. G. A. Collins, R. Hutching, J. Tendys, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1993) 267.
71. W. L. Li, Y. Sun, W. D. Fei, *App. Surf. Sci.*, 187 (2002) 192.
72. H. Jacobs, D. Rechenbach and U. Zachwieja, *J. Alloy Compd.*, 227 (1995) 10.
73. R. E. Schacherl, P. C. J. Graat, E. J. Mittemeijer, *Z. Metallkd.* 93 (2002) 468.
74. Walkowicz, *Surf. Coat. Technol.*, 174 (2003) 1211.
75. K. Genel, M. Demirkol, *Surf. and Coat. Technol.* 195 (2005) 116.
76. T. Bell, Y. Sun, *Mater. Sci. Eng. A* 224 (1997) 33.
77. T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel, *Mater. Sci. Eng. A* 302 (2001) 246.
78. S. Parascandola, W. Möller, and D. L. Williamson, *Appl. Phy. Lett.* 76 (2000) 2194.

79. K. Ozbaysal, O. T. Inal, A. D. Romig, Jr., *Mater. Sci. and Eng.* 78 (1996) 179.
80. M. Berg, C. V. Budtz-Jørgensen, H. Reitz, K. O. Schweitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Bøttinger, *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 25.
81. C. E. Pinedo, W. A. Monteiro, *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 119.
82. R. Sánchez, J. A. Garcia, A. Medrano, M. Rico, R. Martinez, R. Rodríguez, C. Fernández-Ramos, A. Fernández, *Surf. and Coat. Technol.* 158-159 (2002) 630.
83. P. Hammer, R. G. Lacerda, R. Droppa Jr, F. Alvarez, *Diam. Rel. Mat.*, 9 (2000) 577.
84. M. Bacal, J. Perriere, M. Tanguy, A. N. Vesselovzorov, K. I. Maslakov, A. P. Dementjev, *J. of Phys D* 33 (2000) 2373.
85. N. Tsubouchi, Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Horino, *Surf. and Coat. Technol.* 196 (2005) 271.
86. H. K. Sanghera, J. L. Sullivan, *Nucl. Instr. and Meth. B* 152 (1999) 65.
87. O. Salas, U. Figueroa, J. L. Berna, J. Oseguera, *Surf. and Coat. Technol.* 163-164 (2003) 339.
88. T. Belmonte, C. Jaoul, J. N. Borge, *Surf. and Coat. Technol.* 188-189 (2004) 201.
89. I. Campos, R. Torres, O. Bautista, G. Ramírez, L. Zuñiga, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 54.
90. D. Van Vechten, G. K. Hubler, E. P. Donovan, F. D. Correl, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(2) (1990) 821.
91. G. K. Huber, D. Van Vechten, E. P. Donovan, C. A. Carosella, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(2) (1990) 831.
92. H.-K. Hu and J. W. Rabalais, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 59.
93. H.-K. Hu, P. T. Murray, Y. Fukuda, J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* 74(4) (1981) 2247.
94. H. Chatbi, M. Vergnat, J. F. Bobo, L. Hennet, *Sol. Stat. Comm.* 102(9) (1997) 677.
95. M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *Metal. And Mat. Trans. A*, 26 (1995) 57.