



SILVIA AZEVEDO DOS SANTOS CUCATTI

ESTUDO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS (AÇOS)
PELO BOMBARDEAMENTO IÔNICO COM XENÔNIO

Campinas, 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física "*Gleb Wataghin*"

SILVIA AZEVEDO DOS SANTOS CUCATTI

ESTUDO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS (AÇOS)
PELO BOMBARDEAMENTO IÔNICO COM XENÔNIO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
"*Gleb Wataghin*" da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestra em Física

Orientador: FERNANDO ALVAREZ

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA SILVIA
AZEVEDO DOS SANTOS CUCATTI E
ORIENTADA PELO PROF. DR.
FERNANDO ALVAREZ

A handwritten signature in blue ink, which appears to read "Fernando Alvarez", is written over a horizontal dashed line.

Prof. Dr. Fernando Alvarez

CAMPINAS, 2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

C892e Cucatti, Silvia Azevedo dos Santos, 1989-
Estudo da nanoestruturação de superfícies metálicas (aços) pelo bombardeamento iônico com xenônio / Silvia Azevedo dos Santos Cucatti. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Fernando Alvarez.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Nanoestruturação. 2. Atrito atômico. 3. Xenônio. 4. Nitretação por plasma. I. Alvarez, Fernando, 1946-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of metallic surfaces (steels) nanostructuration by xenon ion bombardment

Palavras-chave em inglês:

Nanostructuration

Atomic attrition

Xenon

Plasma nitriding

Área de concentração: Física

Titulação: Mestra em Física

Banca examinadora:

Fernando Alvarez [Orientador]

Haroldo Cavalcanti Pinto

Francisco das Chagas Marques

Data de defesa: 14-11-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SILVIA AZEVEDO DOS SANTOS CUCATTI - RA 072377 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14/11/2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Alvarez - Orientador da Candidata
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto – EESC/USP

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

Resumo

A presente dissertação aborda a nanoestruturação de ligas metálicas de ferro a partir de bombardeamento iônico com Xe^+ e seu efeito nas propriedades físicas de superfície, microestrutura, e na difusão de nitrogênio após nitretação à plasma pulsado. O atual interesse em modificação de superfícies surge da possibilidade de obtenção de novas propriedades físicas, mecânicas e tribológicas dos materiais. Particularmente, o bombardeamento iônico com gases nobres tem se mostrado um método importante para modificar a cinética de difusão de nitrogênio e a eficiência do processo, além das propriedades finais do material devido a criação de defeitos criados pelo impacto iônico tanto na superfície como, por efeito cascada, no volume. Sendo assim, estudar as mudanças geradas por bombardeamento iônico em ligas metálicas é fundamental tanto do ponto de vista tecnológico como dos fenômenos físicos básicos para um melhor entendimento da difusão de nitrogênio.

Dois ligas metálicas de ferro foram investigadas: aço AISI 316L (alta liga) e AISI 4140 (baixa liga). A investigação da topografia das amostras estudadas após o bombardeamento mostrou que este procedimento induz a formação de padrões nanométricos dependentes da orientação cristalina da superfície e aumenta a rugosidade dos materiais analisados. Estudos de presença de *microstrain* realizados por difração de raios-X a baixo ângulo mostram que o bombardeamento gera defeitos na superfície e em volume por efeito cascada, em profundidades com ordens de magnitude maiores que a distância de frenamento dos íons Xe^+ . Verificou-se que a microestrutura e a dureza de seção transversal das ligas nitretadas são modificadas por bombardeamento iônico prévio ao procedimento de nitretação. Amostras pré-bombardeadas da liga AISI 4140 possuem agulhas de até alguns μm de compostos de nitretos enquanto tais compostos em amostras não sujeitas ao pré-bombardeamento são pequenos, granulares e descontínuos. Para a liga AISI 316L, foi observada uma camada de compostos única e compacta para amostras pré-bombardeadas, diferentemente da camada dupla, tipicamente encontrada em amostras sem tratamento prévio. Além disso, para esta liga, um perfil de dureza maior e mais suave foi encontrado para amostras pré-bombardeadas. Relacionamos as modificações da difusão de nitrogênio

por bombardeamento iônico com o aumento do *sticking factor* do nitrogênio devido a múltiplas colisões resultantes da nanoestruturação e presença de canais extras de difusão.

Abstract

This dissertation deals with the nanostructuration by low energy ion beam Xe^+ (< 1keV) bombardment on the surface properties, microstructure and nitrogen diffusion after pulsed plasma nitridation of iron alloys. The current interest in surface modification arises from the possibility of obtaining new physical, mechanical and tribological properties of materials. In particular, noble gases ion bombardment is an important method for improve nitrogen diffusion modification, since the efficiency of the nitriding process and the material final properties are influenced by defects created by the ionic impact on both surface and bulk, the later by cascade collision effects. Therefore, the understanding of the modifications generated by ionic bombardment on metallic alloys is essential for better understanding nitrogen diffusion.

Two type of alloys were investigated in this study: steels AISI 316L (high alloy) and AISI 4140 (low alloy). Investigations of the topography after bombardment showed that this procedure induces the formation of nanometric patterns within crystalline grains, increasing the roughness of the analyzed materials. Studies of the microstrain created by the ion bombardment by X-ray diffraction show that the bombardment generates bulk defects at distances orders of magnitude larger than the Xe^+ ion stopping distance by cascade collisions. It was found that microstructure and cross-section hardness of nitrided alloys are modified by pre- ionic bombardment. Pre-bombarded AISI 4140 samples form long and needle-shaped nitrides compounds while the ones found in standard samples are small and discontinuous. For the AISI 316L alloy, differently from the double nitride layer normally found in nitrided standard samples, the pre-bombardment treatment leads to a single thick compact case, higher hardness and a smoother hardness gradient. We can correlate the nitrogen diffusion modifications by ionic bombardment with the increasing of the surface sticking factor and the presence of extra diffusion channels, due to the increasing roughness and defects in bulk after Xe^+ bombardment, respectively.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
Sumário	ix
Agradecimentos	xii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. Modificações de superfície e volume em ligas metálicas via bombardeamento iônico com gases nobres	1
1.2. Difusão de nitrogênio por nitretação à plasma pulsado.....	2
1.3. Motivação e objetivos do trabalho.....	3
1.4. Apresentação da dissertação	4
Capítulo 2: Instrumentação e técnicas de caracterização	5
2.1. Técnicas de preparação de amostras e tipos de amostras preparadas.....	5
2.1.1. Bombardeamento iônico.....	5
2.1.1.1. <i>Canhão Kaufman</i>	6
2.1.2. Nitretação à plasma pulsado	7
2.2. Técnicas de caracterização	8
2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	8
2.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	9
2.2.3. Nano-indentação	9
2.2.4. Difração de Raios-X.....	10
2.2.4.1. <i>Difração de Raios-X na geometria θ-2θ</i>	12
2.2.4.2. <i>Difração de Raios-X à baixo ângulo (GAXD)</i>	12

2.2.4.3. <i>Análise de Williamson-Hall</i>	13
Capítulo 3: Nanoestruturação de amostras metálicas mediante bombardeamento iônico com íons Xe⁺	18
3.1. Parâmetros de preparação da série I.	18
3.2. Resultados e análises	20
3.2.1. Morfologia.....	21
3.2.3. <i>Strain</i> induzido pelo bombardeamento em AISI 316L.....	26
3.3. Conclusões do estudo.....	32
Capítulo 4: Influência de nanoestruturação em nitretação à plasma pulsado	34
4.1. Parâmetros de preparação da série 2.....	34
4.2. Resultados e análises	36
4.2.1. Fases cristalinas após nitretação	36
4.2.3. Análise microestrutural de seção transversal utilizando SEM	38
4.2.3.1. <i>Microestrutura do aço AISI 4140</i>	38
4.2.3.2. <i>Microestrutura do aço AISI 316L</i>	39
4.2.4. Nanodureza de seção transversal	41
4.2.4.1 <i>Nanodureza do aço AISI 4140</i>	41
4.2.4.2 <i>Nanodureza do aço AISI 316L</i>	42
4.3. Conclusões do estudo.....	43
Capítulo 5: Conclusões gerais da dissertação	45
Referências Bibliográficas	47
Apêndices	50
A - Teoria de Bradley e Harper sobre nanoestruturação em sólidos e o caso particular de nanoestruturação em metais	50
B - Cálculo da espessura de penetração de Raios-X na matéria.....	57

Dedico este trabalho aos meus pais

Savio e Eunice

Agradecimentos

Ao meu orientador Fernando Alvarez por todos esses anos de trabalho, pela amizade, pela presença exemplar e por sempre me motivar.

Aos meus pais Savio e Eunice pelo apoio que sempre recebi e por toda a educação que me passaram, fundamentais para eu ter chegado aonde cheguei. Ao meu irmão Renato pelo imenso companheirismo. À toda a minha família pelo carinho.

Ao Paulo Victor pelo amor, amizade, apoio, infinita paciência e por ser o melhor companheiro que eu poderia desejar. Agradeço por sempre estar ao meu lado, seja estudando para provas, ouvindo dezenas prévias de seminários ou simplesmente oferecendo quantos abraços forem necessários pra me tranquilizar das angústias, até mesmo as mais bobas. Sua presença e carinho fazem toda a diferença na minha vida.

Aos meus colegas de laboratório Mônica e Diego, à Erika e aos professores Luiz Fernando Zagonel e Roosevelt Droppa Jr. pela amizade e grande apoio com experimentos, análises e seminários, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de Unicamp: Vanessa, Soraya, Tiago, Isabella, Bia, Isabel e Kéren, por estarem ao meu lado desde a época da graduação. Aos demais amigos de pós-graduação por tornarem o meu dia-a-dia mais divertido. Aos meus amigos de Americana, por estarem ao meu lado desde a infância e pela compreensão pelos meus momentos de ausência. Em especial à Nayara e Karime por sempre fazerem questão de acompanhar de perto (ou do mais perto possível) os eventos da minha vida.

Ao Piacenti e ao Rafael pelo apoio técnico de suma importância à realização deste trabalho. Aos funcionários do IFGW, em especial ao pessoal da secretaria do DFA pelo excelente serviço. Ao pessoal dos laboratórios LNNano e da linha XRD-1 do LNLS pelo auxílio com caracterizações de amostras.

Aos professores das disciplinas que cursei no mestrado: Marcus A. M. de Aguiar, Daniel M. Ugarte e Luiz Eduardo M. C. de Oliveira pelo conhecimento adquirido nesses últimos 2 anos. Aos professores presentes na minha qualificação, no meu seminário de pré-requisito e na minha defesa de dissertação: Lisandro P. Cardoso, Francisco C. Marques, Luiz Fernando Zagonel, Douglas S. Galvão e Haroldo C. Pinto pelas sugestões e críticas.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de mestrado.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da câmara de bombardeamento iônico.....	6
Figura 2: Representação esquemática de um canhão de íons do tipo Kaufman.....	7
Figura 3: Ilustração da largura integral β (retirada da referência [34]).	14
Figura 4: Espectro de DRX dos substratos de AISI 316L e AISI 4140 utilizados na série 1.	19
Figura 5: Ilustração do ângulo φ utilizado como parâmetro variável no bombardeamento de AISI 316L.....	19
Figura 6: Imagens de AFM para comparação da topografia de AISI 316L lixado e polido e AISI 316L bombardeado perpendicularmente ($\varphi = 0^\circ$).	21
Figura 7: Imagem de AFM da topografia de AISI 4140 bombardeado perpendicularmente.	21
Figura 8: Morfologia obtida por SEM da amostra de AISI 316L bombardeada perpendicularmente.	22
Figura 9: Micrografias dos detalhes da nanoestruturação nas amostras de AISI 316L estudadas na série 1.	23
Figura 10: Imagens de AFM das amostras estudadas na série 1.	24
Figura 11: Rugosidade RMS das amostras estudadas na série 1 em função do ângulo de incidência do feixe (ângulo φ).	25
Figura 12: Reflexões de pó de LaB_6 livre de tensões em diferentes profundidades de penetração de raios-X analisadas, utilizadas para calibração e obtenção da largura instrumental do difratômetro.	28

Figura 13: Dados de GAXD para amostra bombardeada perpendicularmente e para uma amostra apenas polida (referência).	29
Figura 14: Gráficos de Williamson-Hall para as três profundidades de raios-X analisadas.	30
Figura 15: Razão entre coeficientes angulares das amostras estudadas em função da profundidade de penetração de raios-X. Os coeficientes angulares da amostra bombardeada e não bombardeada estão denotados por m_B e m_{NB} , respectivamente.	32
Figura 16: Esquema do bombardeamento das amostras da série 2.	35
Figura 17: Difrátogramas dos dois aços estudados antes e após o procedimento de nitretação à plasma pulsado.	37
Figura 18: Micrografia de seção transversal atacada quimicamente (solução Nital) da amostra do aço AISI 4140 nitretado. A imagem da esquerda corresponde a região não nanoestruturada da amostra, enquanto a imagem da direita foi realizada na região nanoestruturada.	39
Figura 19: Micrografias (após ataque químico) de seção transversal de amostras de AISI 316L nitretadas. A imagem da esquerda (lado não-nanoestruturado e nitretado) possui uma camada de compostos dupla (seta) enquanto a imagem da direita (lado nanoestruturado por bombardeamento prévio à nitretação) possui uma camada de compostos única.	40
Figura 20: Nanodureza da seção transversal do aço AISI 4140 após nitretação para as regiões nanoestruturada e não-nanoestruturada. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.	42
Figura 21: Nanodureza da seção transversal do aço AISI 316L após nitretação para as regiões nanoestruturada e não-nanoestruturada.. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.	43
Figura 22: Sistema de coordenadas utilizado no modelo BH (adaptado da referência [3]) .	51

Figura 23: Esquema de erosão dependente da curvatura da superfície de acordo com o modelo de Bradley e Harper. As elipses representam a forma como a energia é depositada no volume de acordo com o modelo de sputtering de Sigmund. (adaptado da referência [17]) 53

Figura 24: Esquema da geometria para o cálculo da penetração de raios-X utilizando um difratômetro. 58

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de bombardeamento das amostras da série 1	20
Tabela 2: Ângulos de bombardeamento para o aço AISI 316L (ângulo φ , de acordo com a Figura 5)	20
Tabela 3: Penetração de raios-X para os ângulos de incidência utilizados	27
Tabela 4: Largura instrumental calculada com as reflexões de LaB_6	28
Tabela 5: Coeficientes angulares e lineares dos gráficos de Williamson-Hall	30
Tabela 6: Parâmetros de bombardeamento das amostras da série 2.	35
Tabela 7: Parâmetros de nitretação para as amostras da série 2	35
Tabela 8: Valores de beta calculados a partir da posição das reflexões analisadas	61

Capítulo 1: Introdução

Este capítulo tem como objetivo introduzir os assuntos tratados nesta dissertação, além de correlacioná-los com as motivações dos estudos realizados e apontar os objetivos do trabalho.

1.1. Modificações de superfície e volume em ligas metálicas via bombardeamento iônico com gases nobres

Desde a década de 1960 é conhecido que o bombardeamento de materiais (sólidos) com gases resulta em modificações peculiares da topografia da superfície desses. A primeira constatação de nanoestruturação por bombardeamento foi obtida por Navez e colaboradores [1], onde foram observados padrões nanométricos na superfície de amostras de vidro bombardeadas com ar, cujas características dependiam do ângulo de incidência do feixe. Na época os autores não forneceram nenhuma explicação satisfatória para o fenômeno, mas fizeram analogias com fenômenos macroscópicos semelhantes, como o aparecimento de padrões regulares em dunas de areia em desertos.

Atualmente, o conhecimento de modificação de superfícies por gases nobres evoluiu tanto experimentalmente como teoricamente. Desde os resultados de Navez, diversos outros experimentos envolvendo o bombardeamento de superfícies por gases foram feitos. Em geral, os bombardeamentos são feitos preferencialmente com gases nobres pelo fato deles serem inertes. Os diversos experimentos atuais mostram que as características finais do substrato dependem de diversas variáveis, sendo que estas podem ser relacionadas ao substrato (temperatura [2], composição, propriedades eletrônicas e cristalinidade [3]), além das características do feixe, como energia de bombardeamento e composição [3], além do ângulo de incidência [4]. Juntamente com o aumento de dados experimentais, vários modelos teóricos foram criados para tentar explicar o fenômeno. Um dos modelos mais bem sucedidos foi o modelo criado por Bradley e Harper [5] no fim da década de 1980. Combinando a dependência do *sputter yield* com a curvatura da superfície proposta por Sigmund [6, 7] e a teoria clássica de difusão [8], Bradley e Harper criaram uma teoria de

instabilidade de superfície que explica, embora recentemente criticada [9, 10, 11], satisfatoriamente bem vários casos de nanoestruturação, principalmente em materiais semicondutores ou isolantes, além de materiais amorfos. Os fenômenos físicos utilizados na construção da instabilidade de Bradley e Harper (chamada, em forma abreviada, de instabilidade BH) têm servido de base para o desenvolvimento de novos modelos, estes incluindo também outros efeitos para a explicação da dinâmica de formação de padrões [12]. Um caso particular de modelo derivado da instabilidade BH é a instabilidade de Villain [13], linearizada por Valbusa *et al.* [14, 15], que descreve a maioria dos comportamentos observados em dados experimentais de nanoestruturação em metais. O modelo foi proposto inicialmente para instabilidades morfológicas durante crescimento epitaxial, mas constatou-se que também pode ser satisfatoriamente utilizado para descrever processos de instabilidade de superfície durante *sputtering* [3]. Para o caso de metais em especial, experimentos mostram que os padrões nanométricos formados por bombardeamento tendem a possuir simetria associada com a cristalinidade do substrato [3, 16, 17]. Encerrando este parágrafo, é importante citar que existem outras abordagens para explicações físicas do procedimento de formação de nanoestruturas além da instabilidade BH, como por exemplo o trabalho de Kim *et al.* [18], relacionando a formação de padrões de superfície com stress induzido por bombardeamento.

Além das modificações na superfície de materiais, efeitos de volume originários do bombardeamento iônico com gases nobres também é um fenômeno conhecido. A colisão do feixe de íons na superfície de materiais transfere uma grande energia para os átomos da superfície dos mesmos em uma série de múltiplas colisões que se propagam no volume do material (efeito de longo alcance) [19]. Além disso, a implantação de íons na superfície do substrato ("*atomic peening*") causa stress local na superfície [20, 21, 22].

1.2. Difusão de nitrogênio por nitretação à plasma pulsado

A nitretação em ligas metálicas (aços, em especial) é uma técnica amplamente utilizada na indústria metal-mecânica. A exposição de um aço em uma atmosfera rica em nitrogênio faz com que este elemento seja incorporado na superfície e difundido

termicamente pelo material, resultando em transformações de fase e de composição da superfície, como a precipitação de nitretos dos elementos presentes no aço. Tais nitretos formados na superfície são os responsáveis por mudanças nas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas do aço nessa região, uma vez que são mais duros do que a matriz e mais resistentes ao desgaste [23] e à corrosão [24].

Em particular, no procedimento de nitretação à plasma, o nitrogênio é incorporado na superfície através da criação de uma atmosfera de nitrogênio reativa utilizando diferença de potencial entre amostra e câmara. A partir da formação de uma camada superficial rica em nitrogênio, este elemento se difunde para o volume devido a diferença de concentração (potencial químico) em relação a matriz metálica (inicialmente com concentração nula de nitrogênio). O processo de difusão depende da composição do material tratado, da estrutura cristalina do material, da temperatura do procedimento e da presença de defeitos no material, como será discutido ao longo do trabalho.

Duas camadas diferentes podem ser formadas através da difusão de nitrogênio em um aço, dependendo tanto das condições experimentais aplicadas como do material tratado: a camada de compostos ou camada branca (nome proveniente de sua coloração em medidas de microscopia óptica), formada unicamente por nitretos, em especial em nitretos de ferro dos tipos ϵ -Fe₂₋₃N (estrutura cúbica de corpo centrado) e γ' -Fe₄N (estrutura cúbica de face centrada), com maior e menor concentração de nitrogênio por composto, respectivamente; e a camada de difusão, localizada entre a camada branca e o núcleo do material. Esta camada de difusão é uma solução sólida de nitrogênio dissolvido intersticialmente na matriz metálica, podendo apresentar ainda a precipitação de nitretos de ferro do tipo γ' -Fe₄N ou mesmo ϵ -Fe₂₋₃N [25]. Dependendo das condições experimentais utilizadas, pode ocorrer a formação de nitretos de outros elementos de liga, como por exemplo o nitreto de cromo (CrN) formado principalmente em aços de alta liga tratados a temperaturas superiores a 400°C [26].

1.3. Motivação e objetivos do trabalho

Estudos relacionam os efeitos de bombardeamento iônico com difusão de nitrogênio em aços. A utilização de “atrito” atômico por bombardeamento com Xe⁺ no aço AISI 4140

aumenta a difusão de nitrogênio a partir de nitretação por feixe iônico [20], sendo que esse efeito está relacionado com deformações plásticas, geração de defeitos cristalinos e *stress* local. Características do substrato após o bombardeamento, como o maior número de caminhos de difusão relacionados com o refinamento de grãos do material, também são apontadas como possíveis causas de modificação em nitretação, resultando em diminuição do tempo desse processo [27]. Além desses estudos, difusão anômala de nitrogênio em AISI 316L foi observada após irradiação de amostras nitretadas por íons Ar^+ e um mecanismo envolvendo excitações vibracionais elementares e não lineares foi proposto pelos autores para o entendimento do processo [28]. Os resultados citados contribuem para um processo de nitretação mais eficiente, tanto em relação à difusão do nitrogênio como em propriedades físicas, como a dureza.

Utilizando como motivação os resultados acima citados, o presente trabalho foi planejado com o objetivo de *caracterizar a morfologia e microestrutura de diferentes tipos de aços bombardeados com Xe^+ e correlacionar os efeitos estudados com as características da difusão de nitrogênio nos aços após o procedimento de nitretação*, visando um melhor entendimento dos processos físicos microscópicos e macroscópicos envolvidos, ainda pouco entendidos.

1.4. Apresentação da dissertação

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos. No Capítulo 2, são apresentadas as técnicas de preparação e caracterização utilizadas para o estudo. O trabalho foi organizado em duas séries de amostras com objetivos distintos, sendo assim os experimentos, resultados e análises envolvidos em cada estudo são mostrados nos Capítulos 3 e 4, separados de acordo com os objetivos distintos abordados. O Capítulo 3 apresenta o estudo da *influência do bombardeamento iônico com Xe^+ na topografia e na microestrutura de aços*, enquanto o Capítulo 4 aborda o *efeito do bombardeamento iônico com Xe^+ na difusão de nitrogênio em aços*. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2: Instrumentação e técnicas de caracterização

Os processos estudados e descritos na presente dissertação referem-se a modificações envolvendo fenômenos atômicos, nano- e micrométricos, químicos e estruturais. Portanto, devido a complexidade do problema, técnicas específicas e variadas foram necessárias com o objetivo de avançar o entendimento dos resultados obtidos. Devido à esta peculiaridade do estudo, neste capítulo serão abordados e sucintamente explicados os instrumentos e técnicas utilizados tanto para a preparação como para a caracterização de todas as séries de amostras desta dissertação.

2.1. Técnicas de preparação de amostras e tipos de amostras preparadas

Dois tipos de amostras dos aços AISI 316L e AISI 4140 foram preparadas: a) amostras nanoestruturadas a partir de bombardeamento iônico, para o estudo específico do efeito do bombardeamento; b) amostras preparadas mediante bombardeamento iônico e posteriormente submetidas ao processo de nitretação por plasma pulsado, para estudar o efeito do bombardeamento na difusão do nitrogênio. Os equipamentos utilizados para a preparação das amostras estão descritos nas subseções a seguir.

2.1.1. Bombardeamento iônico

O bombardeamento iônico é um processo no qual o substrato é posicionado em frente a uma fonte de íons, sendo assim atingido por um feixe iônico de energia e densidade de corrente controlados. O bombardeamento dos substratos analisados foi realizada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Departamento de Física Aplicada do IFGW, na Universidade Estadual de Campinas. O sistema de bombardeamento consiste em uma câmara de alto vácuo (pressão de base $< 10^{-5}$ Pa) mantido por um sistema de bombas mecânica e turbomolecular. A câmara possui um canhão do tipo Kaufman [29] com 3 cm de diâmetro, e um porta-amostras dotado de um sistema de aquecimento e de controle de posicionamento, de modo que a posição e o ângulo de bombardeamento pode ser mudado e controlado. O gás utilizado no experimento é dosado por controladores de fluxo de massa, e

sua entrada na câmara é feita a partir do próprio canhão. Além disso, possui-se o controle eletrônico apurado tanto da energia quanto da corrente do feixe de íons.

O esquema da câmara de bombardeamento está presente na Figura 1.

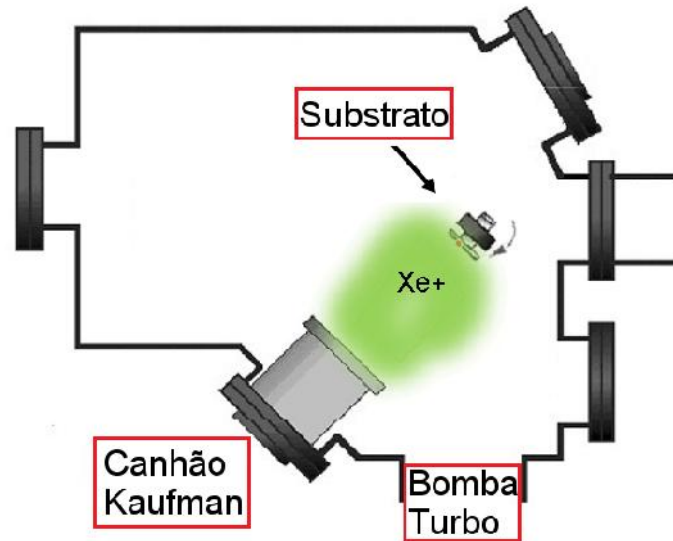


Figura 1: Esquema da câmara de bombardeamento iônico.

2.1.1.1. Canhão Kaufman

O canhão do tipo Kaufman é um canhão gerador e acelerador de íons. É constituído de uma câmara de ionização (plasma) e de um sistema de extração e aceleração de íons por campos elétricos.

A Figura 2 mostra um esquema do canhão. Os gases entram pela câmara de ionização, onde está localizado um filamento de tungstênio pelo qual é passada corrente elétrica, gerando aquecimento e emissão de elétrons por efeito termiônico. O filamento está sujeito a uma diferença de potencial em relação as paredes da câmara de cerca de 50V, de forma que o filamento atua como um catodo enquanto a câmara de ionização funciona como um anodo, gerando um plasma. Desse modo, os elétrons são acelerados em direção às paredes e nesse percurso eles colidem com as moléculas de gás presentes na câmara e as ionizam. Após a ionização, os gases fluem para o sistema de aceleração, onde são

acelerados até a energia ajustada. O sistema de aceleração consiste em duas grades de grafite separadas por uma distância de 1mm, posicionadas entre a câmara de ionização e a câmara de vácuo onde a amostra está posicionada. O ajuste de energia do feixe é realizado a partir do controle da tensão elétrica entre tais grades.

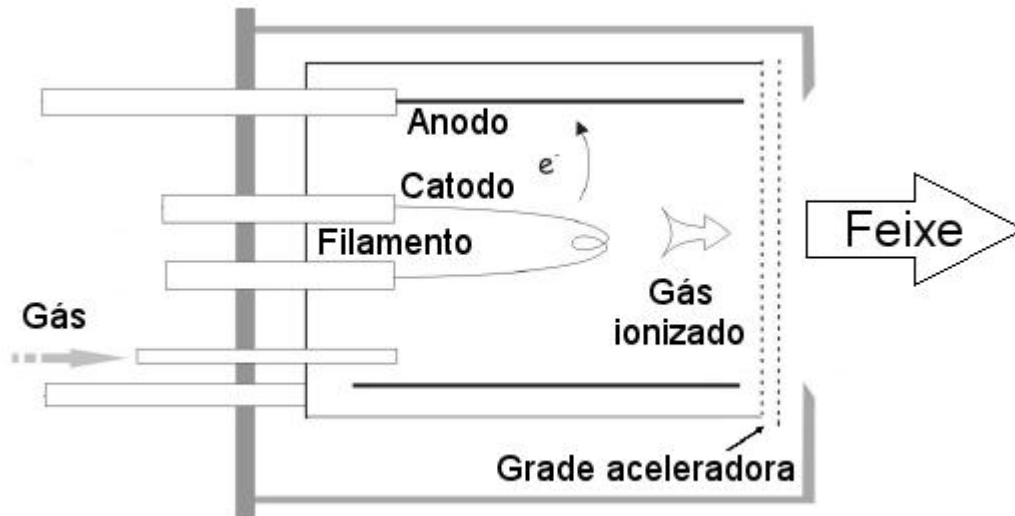


Figura 2: Representação esquemática de um canhão de íons do tipo Kaufman.

2.1.2. Nitretação à plasma pulsado

A nitretação à plasma pulsado é o processo no qual nitrogênio é inserido na amostra através de um plasma de nitrogênio mantido por uma fonte DC no modo pulsado. Para isso, a amostra é inserida em uma câmara de alto vácuo, e o nitrogênio e outros gases desejados para o processo (hidrogênio e argônio, por exemplo, de acordo com o interesse do experimento) são inseridos por controladores de fluxo de massa. A amostra é posicionada em um catodo (normalmente a própria parede da câmara funciona como um anodo), e a diferença de potencial define a densidade de corrente do plasma utilizado. Além disso, a amostra pode ser aquecida até a temperatura desejada (normalmente $< 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) para o procedimento através do sistema de aquecimento do forno. Como a amostra está negativamente polarizada, os íons do plasma partem em direção a ela, resultando na inserção de nitrogênio na superfície.

A nitretação das amostras foi realizada em no sistema de plasma pulsado PLASMATEC 450 (Plasma-LIITS, Unicamp). A planta de nitretação opera em forma automática controlada por um PLC (controlador lógico programável) ligado a um computador. O sistema consiste em uma câmara de vácuo de 800 mm de diâmetro e 1400 mm de altura (Região útil de 700x1100 mm), construída em aço refratário de 6 mm de espessura, para trabalho em pressões de 0.5 até 10 Torr (66 até 1.3×10^3 Pa) em presença de hidrogênio, além de sistema de distribuição de gases contendo 5 linhas, sistema de aquecimento e de resfriamento. O plasma é gerado por uma fonte DC com ajuste de frequência e ciclo de trabalho. O aquecimento é obtido por resistências distribuídas ao longo das paredes laterais do forno, e a temperatura é monitorada por termopares.

2.2. Técnicas de caracterização

2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Com o intuito de estudar os efeitos produzidos pelo bombardeamento iônico, faz necessário a utilização de uma técnica como a microscopia eletrônica. Neste trabalho, o uso de SEM (*scanning electron microscopy*) permitiu a investigação da morfologia da superfície nanoestruturada das amostras e, após a nitretação, investigação de seção transversal atacada quimicamente. Como é sabido, o microscópio eletrônico de varredura produz imagens a partir da interação de um feixe de elétrons estreitamente focalizado com a superfície do material analisado, que promove a excitação de átomos do material e resulta em diversos sinais úteis para estudo da amostra, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X Bremstrahlung, raios-X característicos, e radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta [30].

O feixe de elétrons é gerado por uma fonte e passa por um conjunto de lentes condensadoras que o alinham em direção à abertura da lente objetiva. Esta, por sua vez, ajusta o foco do feixe antes desse atingir a amostra analisada. Para criação da imagem, o feixe de elétrons percorre uma varredura sobre uma pequena região da amostra, e a resposta do objeto é convertida em imagem através de uma câmara CCD.

As imagens presentes nesta dissertação foram realizadas no microscópio modelo SEM-FEG Quanta 650FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Brasileiro de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, SP. As imagens das amostras foram obtidas utilizando-se elétrons secundários.

2.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Como salientado na seção 1.1, o bombardeamento iônico modifica a topografia da superfície do sólido tratado e, portanto se faz necessário a utilização de uma técnica específica como a microscopia de força atômica. O microscópio AFM (*atomic force microscopy*) produz imagens de topografia das amostras a partir da interação de uma ponta de prova com o material analisado. A imagem é criada a partir do sinal transmitido pela força de interação ponta-amostra. A ponta de prova está localizada no extremo livre de uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta é aproximada da amostra, a força de interação entre elas produz uma deflexão nessa alavanca, e o sistema óptico do microscópio converte esse sinal mecânico em elétrico. Como a força de interação mencionada é dependente da distância entre ponta e superfície, e como a deflexão da alavanca depende dessa força, pode-se então correlacionar a deflexão da alavanca com a distância ponta-amostra, e assim o microscópio consegue mapear a topografia da amostra.

Neste trabalho, o uso de AFM permitiu o estudo da topografia e da rugosidade das amostras bombardeadas. As imagens de AFM presentes nesse trabalho foram realizadas com um equipamento EasyScan2 FlexAFM da marca Nanosurf operando no modo *tapping*.

2.2.3. Nano-indentação

Tanto o bombardeamento iônico como a nitretação produzem modificações nas propriedades do material. Em particular, as modificações a nível nano- e microscópico se traduzem em fenômenos macroscópicos como a dureza. Sendo assim, medidas de nano-indentação foram realizadas neste trabalho para obtenção de perfil de dureza dos aços estudados após o procedimento de nitretação à plasma pulsado.

A nano-indentação é uma técnica utilizada para medir as propriedades mecânicas nos regimes plástico e elástico em escala de força ou de profundidade muito pequenas, e

permite determinar propriedades mecânicas de superfícies, filmes finos e revestimentos. Esta técnica possibilita a realização de medidas de dureza superficial com profundidade de penetração de alguns décimos de micron.

Através do método de nano-indentação, a dureza é obtida por medidas de carga mecânica, deslocamento e tempo. Uma ponta de um material rígido (geralmente de diamante) é dirigida para a superfície e introduzida para dentro do material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica. A medida resultante de uma indentação é uma curva de carga e descarga da ponta sobre a superfície, que mostra como é preciso aumentar a força aplicada para atingir a profundidade desejada. O valor da dureza é calculado a partir das curvas de carga e descarga utilizando um modelo de interação ponta-superfície e de calibração do equipamento, incluindo a função área da ponta, que relaciona a área de contato entre a ponta e a superfície com a profundidade.

As nano-indentações deste trabalho foram realizadas com uma ponta de diamante Berkovich no equipamento Nano Test-300. Para todas as nano-indentações, a força aplicada foi mantida constante em 200mN e a penetração foi mantida em 500nm. Foram obtidas 10 curvas diferentes para as distâncias analisadas, e cada curva forneceu um valor de dureza de acordo com o cálculo realizado pelo programa seguindo o método de Oliver e Pharr [31]. Os resultados presentes nos gráficos foram realizados utilizando a média dos valores de cada série de indentação (valores de distância fixos) e os erros de cada ponto correspondem ao desvio padrão do conjunto de medidas da distância considerada.

2.2.4. Difração de Raios-X

As modificações estruturais dos sólidos (fases formadas, *stress* e características das estruturas cristalinas, como tamanho de grão e textura) causadas pelos processos abordados neste trabalho (bombardeamento e nitretação) determinam suas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas finais. Portanto, caracterizações destas modificações são necessárias e podem ser realizadas a partir da técnica de difração de raios-X com arranjos experimentais específicos.

A difração de raios-X é uma técnica poderosa de caracterização utilizada para determinar a estrutura cristalina dos materiais sólidos a partir da determinação da

intensidade da radiação difratada por uma amostra em função da sua posição angular em relação ao feixe incidente.

Como o comprimento de onda λ dos raios-X é da ordem das distâncias entre os átomos que constituem a matéria, ao incidir um feixe de raios-X sobre um material ocorrerá difração de acordo com as informações estruturais dos diversos espalhadores (átomos ou elétrons) no interior da amostra. Caso a disposição dos átomos na amostra for aleatória, não haverá relações fixas de fase entre as ondas espalhadas (espalhamento incoerente, portanto), e o efeito combinado das diversas ondas espalhadas será difuso. No entanto, se a distribuição dos átomos obedecer a algum padrão regular, o efeito combinado dessas ondas difratadas também obedecerá a um padrão regular, recíproco ao padrão de distribuição dos átomos.

O estudo da difração é baseado na lei de Bragg, que fornece a condição que deve ser satisfeita para ocorrer interferência construtiva.

$$n\lambda = 2d\sin\theta , \quad (2.1)$$

sendo n a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe em relação ao plano cristalino [32]. A partir das interferências construtivas das ondas pelos planos cristalinos é obtido um padrão de intensidades em função do ângulo de espalhamento, denominado difratograma. Neste trabalho os difratogramas foram obtidos com o uso de um difratômetro. Para esse tipo de configuração experimental, um dado cristal presente no material policristalino irá produzir uma reflexão apenas quando sua orientação é tal que um dado grupo de planos refletora está inclinado em relação ao feixe incidente por um ângulo θ , que satisfaz a lei de Bragg para aquele conjunto de planos e para a radiação característica empregada. Neste trabalho, utilizamos duas geometrias diferentes para aquisição de intensidades difratadas por difratômetro: a geometria θ - 2θ e a geometria de incidência a baixo ângulo (GAXD - *glancing angle X-ray diffraction*). Tais geometrias estão brevemente explicadas nas subseções a seguir.

2.2.4.1. Difração de Raios-X na geometria θ - 2θ

Em uma medida de difração de raios-X de policristais utilizando um difratômetro e geometria θ - 2θ (também denominada de geometria Bragg-Brentano), o tubo de raios-X (ou a amostra) se move com velocidade angular θ /passo enquanto o detector se move com o dobro dessa velocidade, ou seja, com velocidade angular 2θ /passo. *Devido a essa simetria, os raios-X coletados pelo detector são os difratados por planos cristalinos orientados sempre paralelamente a superfície, independentemente do ângulo entre o tubo de raios-X e a amostra.*

No presente trabalho, medidas de difração de raios-X usando a geometria θ - 2θ foram realizadas para caracterizar os substratos dos aços AISI 316L e AISI 4140 após polimento e lixamento mecânicos, e também após os procedimentos de nitretação. Para as medidas apresentadas, utilizamos um difratômetro da marca Shimatzu com tubo de cobre (linha característica K_{α} , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), pertencente ao Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do IFGW (UNICAMP). Em todos os espectros foi utilizado o método de varredura passo a passo, utilizando um passo de 0.014° com um tempo de exposição de 5s. Além disso, o valor utilizado para corrente e voltagem foi 40mA e 40kV, respectivamente.

2.2.4.2. Difração de Raios-X à baixo ângulo (GAXD)

Diferentemente da geometria Bragg-Brentano, na técnica de difração de raios-X à baixo ângulo (GAXD) tanto a amostra policristalina como a fonte de raios-X se mantém em posições fixas, ou seja, o ângulo de incidência de raios-X na amostra é fixo e baixo e apenas o detector se move para gerar o espectro de intensidades para diferentes ângulos. Controlando o ângulo de incidência fixo, controla-se a penetração desejada no feixe incidente no material analisado. *Utilizando baixos ângulos haverá baixa penetração do feixe incidente de raios-X, portanto com esse tipo de geometria é possível caracterizar a superfície de materiais ou filmes finos sem a presença de sinal vindo do volume do material.*

Neste trabalho, medidas de GAXD foram realizadas para a caracterização da superfície de aços bombardeados. O experimento foi realizado no Laboratório Nacional de

Luz Síncrotron (LNLS) com comprimento de onda dos raios-X $\lambda = 1.7701 \text{ \AA}$, medido a partir da calibração com LaB_6 . Foi utilizado um cristal analisador de $\text{Ge}(111)$ no braço do detector para melhorar a resolução instrumental de forma a tornar as medidas menos sensíveis à variações da posição da amostra e possíveis aberrações geométricas [33]. As medidas foram realizadas com passo de 10^{-4} graus para gerar espectros de alta resolução, possibilitando então o estudo envolvendo largura de reflexões, detalhado na subseção 2.2.4.3 a seguir. Para esses estudos, a largura instrumental do equipamento foi determinada a partir de medidas de difração de amostra de pó de LaB_6 (NIST Standard Reference Material 660a).

2.2.4.3. *Análise de Williamson-Hall*

O método de Williamson-Hall é uma análise de dados de difração de raios-X que permite a obtenção de estimativas tanto do tamanho médio de domínios cristalinos na amostra como do valor médio das microdeformações localizadas no interior dos grãos a partir do alargamento proveniente de fenômenos físicos de reflexões de Bragg. Esta técnica foi de grande importância em nossos estudos e, para o melhor entendimento das conclusões realizadas neste trabalho, esta subseção trata a fundamentação e as características da análise de forma detalhada.

A análise de Williamson-Hall é motivada pelo fato da largura de uma dada reflexão em uma amostra conter a convolução de duas principais fontes de alargamento: o tamanho finito de domínios cristalinos (cristalitos) presente na amostra e a presença de microdeformações causadas pelos defeitos na rede cristalina [34]. Esse *strain* é denominado *microstrain*, e é resultado de *stresses* da ordem de poucos décimos de microns, ou seja, *stresses* em uma escala comparável à da estrutura de um grão em um sólido policristalino [35]. Em uma reflexão de Bragg obtida por um difratômetro, sua largura também contém a informação da largura instrumental do aparelho. Portanto, para análise de alargamento devido a fenômenos microestruturais, é necessário subtrair a contribuição instrumental da largura total medida.

Tanto a contribuição para o alargamento de reflexões proveniente do tamanho dos cristalitos como a proveniente de *microstrain* possuem expressões analíticas para uma

descrição quantitativa, e em ambas o alargamento é analisado a partir da largura integral da reflexão, denominada pela letra grega β . A largura integral é definida como a largura de um retângulo cuja altura e área são idênticas à intensidade e à área do pico, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 3.

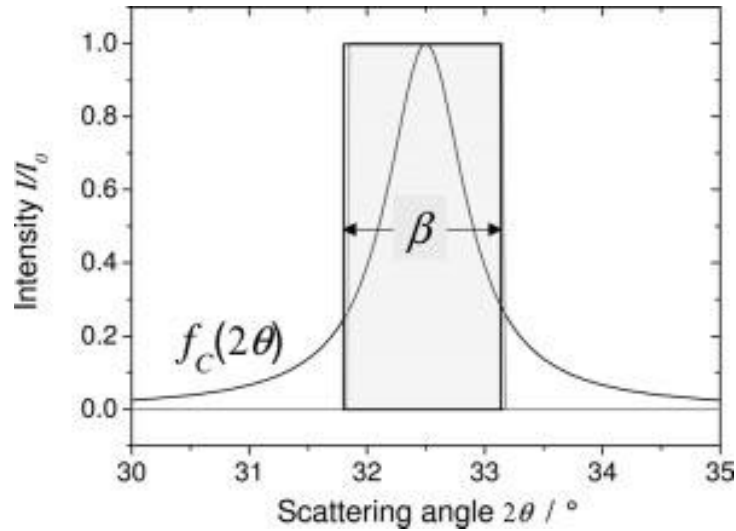


Figura 3: Ilustração da largura integral β (retirada da referência [34]).

Para obtenção da largura integral que contém informação de fenômenos físicos, a largura integral instrumental é subtraída da largura integral medida (β_{total}) através da seguinte relação aproximada para funções lorentzianas [34]:

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{físico}} + \beta_{\text{instrumental}} \quad (2.2)$$

A análise de Williamson-Hall consiste em separar a informação proveniente de *microstrain* e a do tamanho dos cristalitos considerando que essas informações são independentes, ou seja, que o alargamento físico de uma reflexão de Bragg é a soma de duas fontes independentes de alargamento:

$$\beta_{\text{físico}} = \beta_{\text{strain}} + \beta_{\text{tamanho}} \quad (2.3)$$

Em termos de análise quantitativa, o *microstrain* é definido como $\varepsilon = \Delta d/d_0$, sendo d_0 o espaçamento interplanar não distorcido do cristal e Δd a variação desse espaçamento. Com essa definição, o alargamento a partir de *microstrain* é obtido derivando a equação de Bragg (equação 2.1) em função de 2θ .

$$\frac{\partial d}{\partial (2\theta)} = \frac{\lambda \cos \theta}{4 \sin^2 \theta} = \frac{d_0}{2} \cotan \theta \quad (2.4)$$

Para o estudo, a diferenciação é aproximada como a razão das variações do espaçamento interplanar e a variação em 2θ .

$$\frac{\Delta d}{\Delta (2\theta)} = \frac{d_0}{2} \cotan \theta \quad (2.5)$$

A variação em 2θ é identificada como a largura integral da reflexão relacionada à variação do espaçamento interplanar, ou seja, $\Delta(2\theta) = \beta_{\text{strain}}$, então:

$$\frac{\Delta d}{\beta_{\text{strain}}} = \frac{d_0}{2} \cotan \theta \quad (2.6)$$

Dessa forma encontramos a relação entre o alargamento devido ao *microstrain*, o ângulo de Bragg θ e o valor de *microstrain* ε :

$$\beta_{\text{strain}} = 2 \frac{\Delta d}{d_0} \tan \theta = 2 \varepsilon \tan \theta \quad (2.7)$$

Por outro lado, a partir do alargamento das reflexões, o tamanho dos cristalitos pode ser estimado pela equação de Scherrer [36] deduzida a partir de argumentos de interferência destrutiva e construtiva de raios-X espalhados por um cristal de tamanho finito.

Sucintamente, quando um cristal possui um número finito de planos (ou seja, quando seu tamanho é finito), não ocorre interferência destrutiva total para todos os ângulos diferentes do que satisfaz a equação de Bragg. Dessa forma, surge uma pequena divergência angular permitida para ângulos ligeiramente diferentes do ângulo de Bragg da reflexão, ou seja, ocorre um alargamento na reflexão. A expressão quantitativa desse alargamento é dado por:

$$\beta_{\text{tamanho}} = \frac{K\lambda}{\langle t \rangle \cos \theta} \quad (2.8)$$

Nesta relação, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X utilizado na difração, $\langle t \rangle$ é a média do tamanho dos cristalitos analisados, e K é um fator de forma do cristalito, uma constante que pode variar entre 0.9 e 1 dependendo da forma assumida para os cristalitos [32]. A introdução da constante K na fórmula é feita para que a equação, originalmente desenvolvida a partir da largura à meia altura do pico, possa ser aplicada à largura integral da reflexão [36]. Para que a equação de Scherrer seja válida, a largura integral deve ser dada em radianos.

Conhecendo-se as expressões para β_{strain} e β_{tamanho} (equações 2.7 e 2.8, respectivamente), substituímos as expressões na equação 2.3 e obtemos:

$$\beta_{\text{fisico}} = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{\langle t \rangle \cos \theta} \quad (2.9)$$

$$\beta_{\text{fisico}} \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{\langle t \rangle} \quad (2.10)$$

Ao compararmos a equação 2.10 com a equação de uma reta $y(x) = mx + c$, vemos que a relação entre $\beta_{\text{fisico}} \cos \theta$ e $\sin \theta$ é linear. Além disso, se construirmos um gráfico de $\beta_{\text{fisico}} \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ para diversas reflexões de Bragg, o resultado será uma reta cujo coeficiente angular m será proporcional ao valor médio de *microstrain* ε

presente nos grãos analisados, enquanto o coeficiente linear c será inversamente proporcional ao valor médio do tamanho dos grãos. Tal gráfico linear é denominado gráfico de Williamson-Hall.

$$\begin{aligned} \text{Coeficiente Angular } m &= 2\varepsilon \\ \text{Coeficiente Linear } c &= \frac{K\lambda}{\langle t \rangle} \end{aligned} \tag{2.11}$$

É importante ressaltar que o método de Williamson-Hall possui uma série de simplificações e suposições implícitas nas fórmulas utilizadas, como a imposição de um formato fixo geométrico para todos os grãos analisados na fórmula de Scherrer e a suposição de um cristal isotrópico para a definição de *microstrain*, além de desprezar a dependência do módulo de Young com os índices de Miller do material [34]. A existência de anisotropia em materiais e de condições diferentes das impostas pela teoria torna os valores absolutos de ε e $\langle t \rangle$ pouco confiáveis. É recomendável, portanto, a aplicação do método para comparações (como, por exemplo, comparações dos resultados da técnica para um mesmo tipo de material sujeito a diferentes tratamentos) e apresentações de tendências globais a respeito dos valores médios de *microstrain* e tamanho de grãos.

Neste trabalho, a análise de Williamson-Hall foi aplicada aos dados de difração de raios-X a baixo ângulo (GAXD) para diferentes profundidades de penetração de raios-X com o objetivo de estudar comparativamente o *microstrain* induzido por bombardeamento perpendicular com Xe^+ e o *microstrain* presente em uma amostra apenas polida.

Capítulo 3: Nanoestruturação de amostras metálicas mediante bombardeamento iônico com íons Xe⁺

Conforme descrito na seção 1.4., este trabalho foi organizado em duas séries de amostras de aços com objetivos distintos e complementários. Este capítulo apresenta a primeira série de experimentos realizados ao longo do desenvolvimento do trabalho de mestrado para caracterização da *influência do bombardeamento iônico com Xe⁺ na topografia e na microestrutura de aços*. Estão presentes o detalhamento da preparação das amostras, os resultados e análises, e por fim as conclusões do estudo. Finalmente, notamos que foram escolhidos dois tipos de aços para o estudo. A escolha foi baseada tanto em suas importâncias tecnológicas e aplicações na indústria de transformação tanto como no fato de possuírem os elementos básicos para se aumentar o entendimento, desde o ponto de vista da física básica, das propriedades de compostos de ferro em geral.

3.1. Parâmetros de preparação da série I.

A série 1 consiste em amostras do aço inoxidável AISI 316L (composição de acordo com o fabricante - porcentagem em peso: C: <0.08, Si: <0.5, P: 0.05, S: 0.03, Mn: 1.6, Mo: 2.1, Ni: 12.0, Cr: 17.0, Fe: balanceado em %) e do aço AISI 4140 (composição de acordo com o fabricante - porcentagem de peso: C: 0.4, Si: 0.25, P: 0.04, S: 0.04, Mn: 0.85, Mo: 0.20, Cr: 1, Fe: balanceado em %). O aço AISI 316L é composto majoritariamente da fase austenita (γ) com estrutura cúbica de face centrada enquanto o aço AISI 4140 é composto de fase ferrita (α) cúbica de corpo centrado. Foram estudadas amostras de dimensão 20x10x2 mm³ polidas até a obtenção de uma superfície espelhada (rugosidade RMS < 1.5 nm segundo imagens de AFM). O procedimento envolveu polimento grosso usando lixa com granulação de 200 mesh até 1400 mesh (designação de acordo com a norma ASTM, *American Society for Testing Material*, em que mesh corresponde à granulação da lixa, sendo 1000 mesh correspondente a aproximadamente 15 μ m) seguido de polimento usando pasta de diamante de 9, 3 e 1 μ m, seqüencialmente, sendo limpas com álcool etílico no final do procedimento.

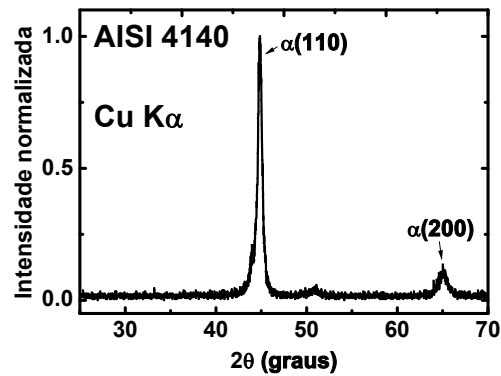
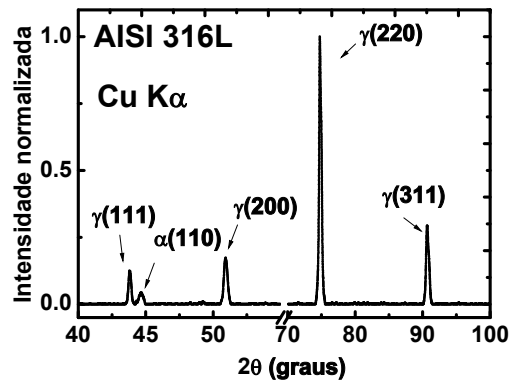


Figura 4: Espectro de DRX dos substratos de AISI 316L e AISI 4140 utilizados na série 1.

Os parâmetros fixos de bombardeamento utilizados na série estão descritos na Tabela 1. O único parâmetro variável de bombardeamento da série foi o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da superfície (ângulo φ ilustrado na Figura 5). No caso do aço AISI 4140, estudamos o bombardeamento perpendicular ($\varphi = 0^\circ$). Para o AISI 316L, o ângulo de incidência foi variado entre 0° e 60° , de acordo com os dados presentes na Tabela 2.

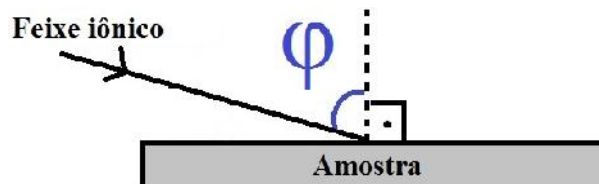


Figura 5: Ilustração do ângulo φ utilizado como parâmetro variável no bombardeamento de AISI 316L

Tabela 1: Parâmetros de bombardeamento das amostras da série 1

Energia nominal	1000 eV
Corrente nominal	10 mA
Densidade de Corrente	0.37 mA/cm ²
Dose	1x10 ¹⁸ partículas/cm ²
Tempo de bombardeio	30 min
Temperatura	Ambiente
Pressão de trabalho	1.40x10 ⁻¹ Pa

Tabela 2: Ângulos de bombardeamento para o aço AISI 316L (ângulo ϕ , de acordo com a Figura 5)

Amostra	Ângulo ϕ (°)
Inox1	0
Inox2	15
Inox3	30
Inox4	45
Inox5	60

3.2. Resultados e análises

Como salientado na seção 2.2., para estudar a morfologia, topografia e microestrutura dos aços após bombardeamento, as amostras da série 1 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de força atômica (AFM), e difração de raios-X à baixo ângulo (GAXD). Os resultados estão apresentados a seguir, juntamente com as análises.

3.2.1. Morfologia

A investigação da superfície das amostras da série 1 com SEM e AFM mostrou que o bombardeamento iônico com Xe^+ evidenciou grãos cristalinos da superfície e induziu nanoestruturação do substrato a partir da formação de padrões de escala nanométrica localizados dentro desses grãos. Uma comparação entre a topografia de uma amostra de AISI 316L lixada, polida e uma bombardeada está presente na Figura 6. A nanoestruturação foi observada em todas as amostras de AISI 316L e AISI 4140 estudadas (Figura 7, Figura 8, Figura 9, e Figura 10).

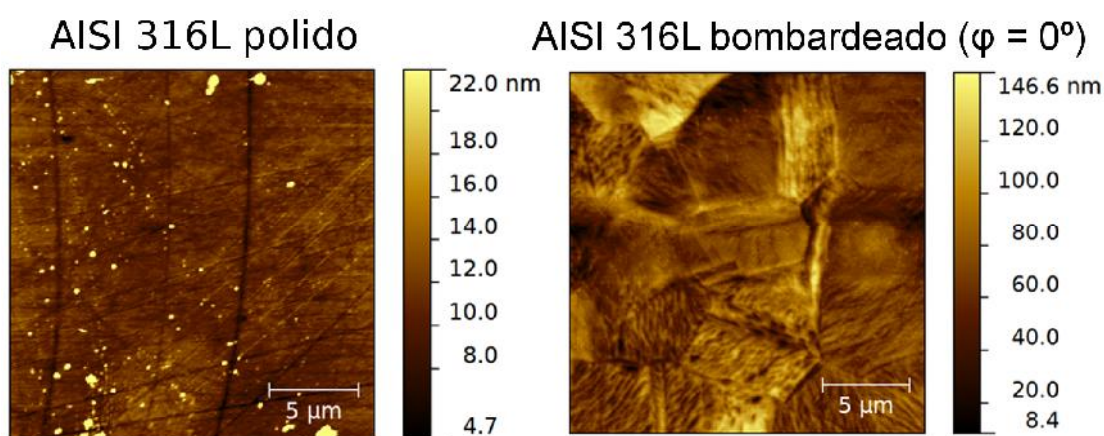


Figura 6: Imagens de AFM para comparação da topografia de AISI 316L lixado e polido e AISI 316L bombardeado perpendicularmente ($\phi = 0^\circ$).

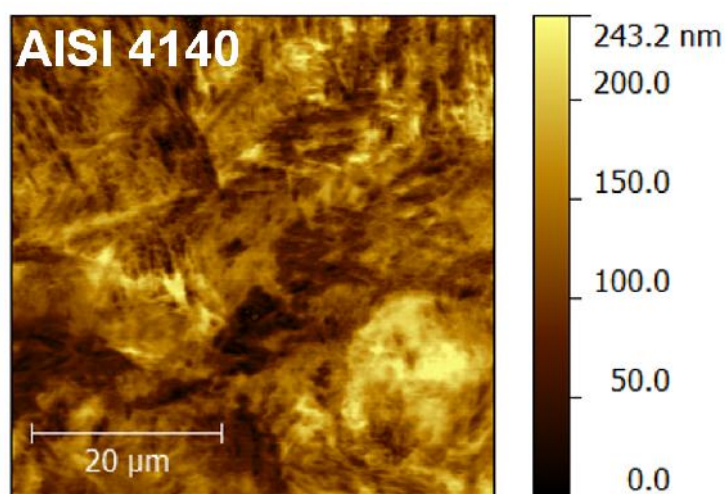


Figura 7: Imagem de AFM da topografia de AISI 4140 bombardeado perpendicularmente.

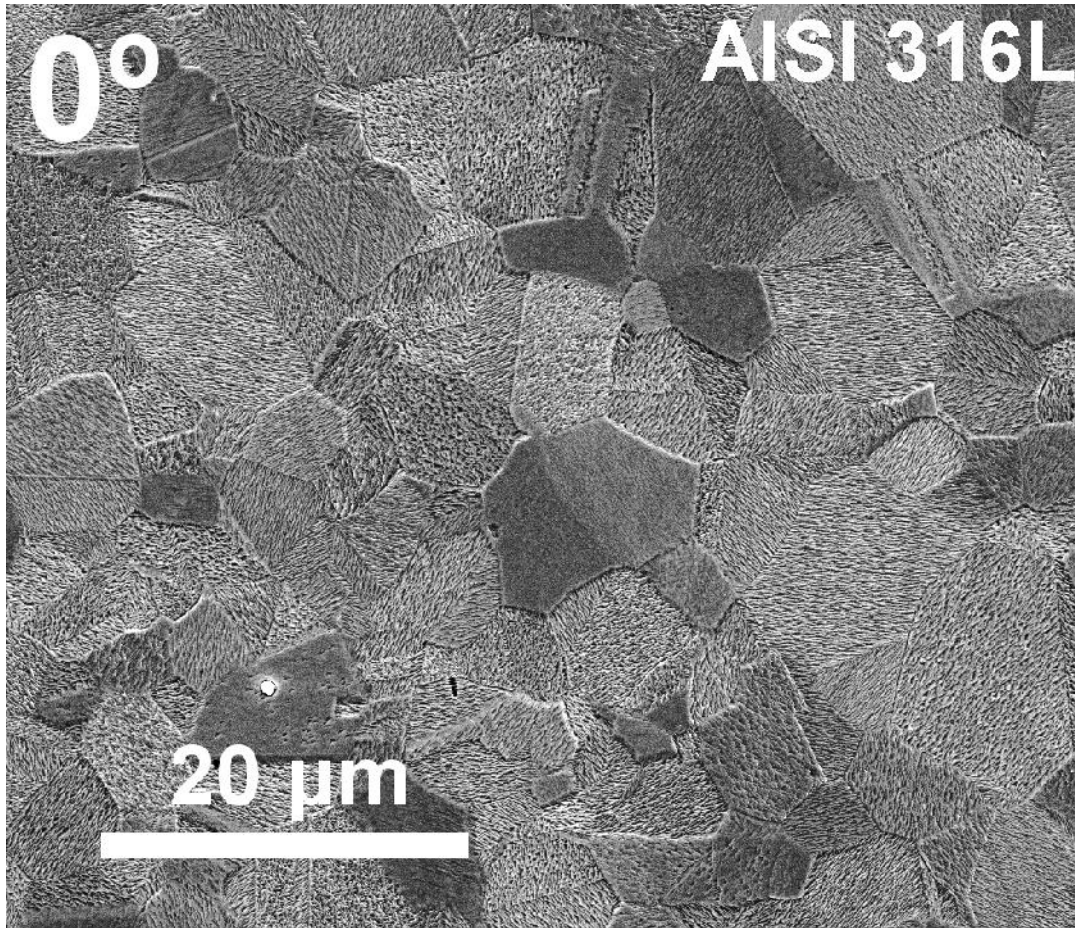


Figura 8: Morfologia obtida por SEM da amostra de AISI 316L bombardeada perpendicularmente.

Comparando as imagens de SEM e de AFM para as amostras diferentes da série 1 (Figura 9, Figura 10), vemos que existem peculiaridades na forma dos padrões nanométricos para diferentes ângulos de incidência ϕ . Apesar disso, o comportamento geral da nanoestruturação não foi alterado: os padrões de rugosidade estão confinados nos diferentes grãos da superfície. Tal comportamento sugere que o mecanismo de acomodação da superfície sujeita ao bombardeamento seja majoritariamente dependente da orientação cristalina do substrato.

AISI 316L

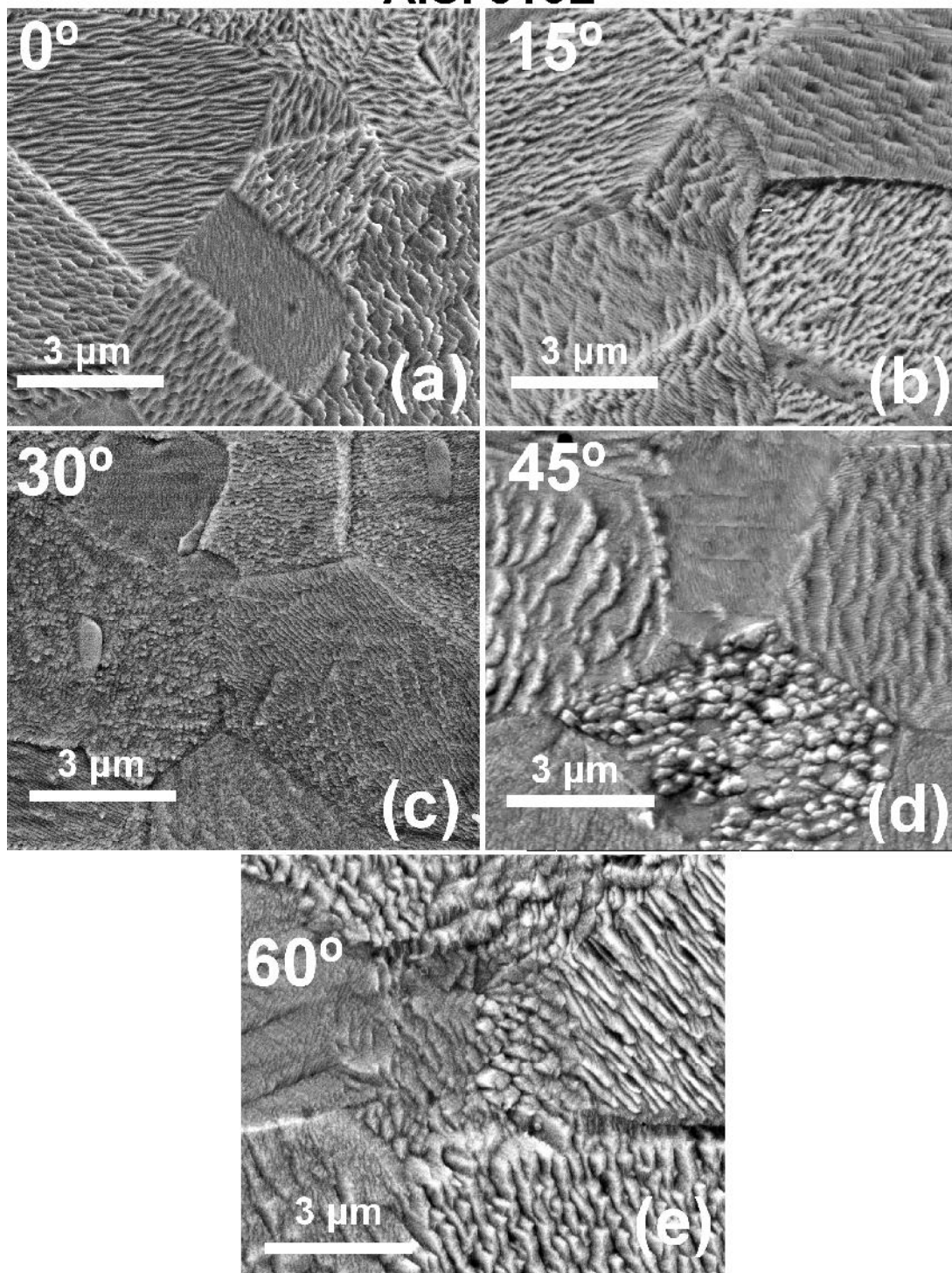


Figura 9: Micrografias dos detalhes da nanoestruturação nas amostras de AISI 316L estudadas na série I.

AISI 316L

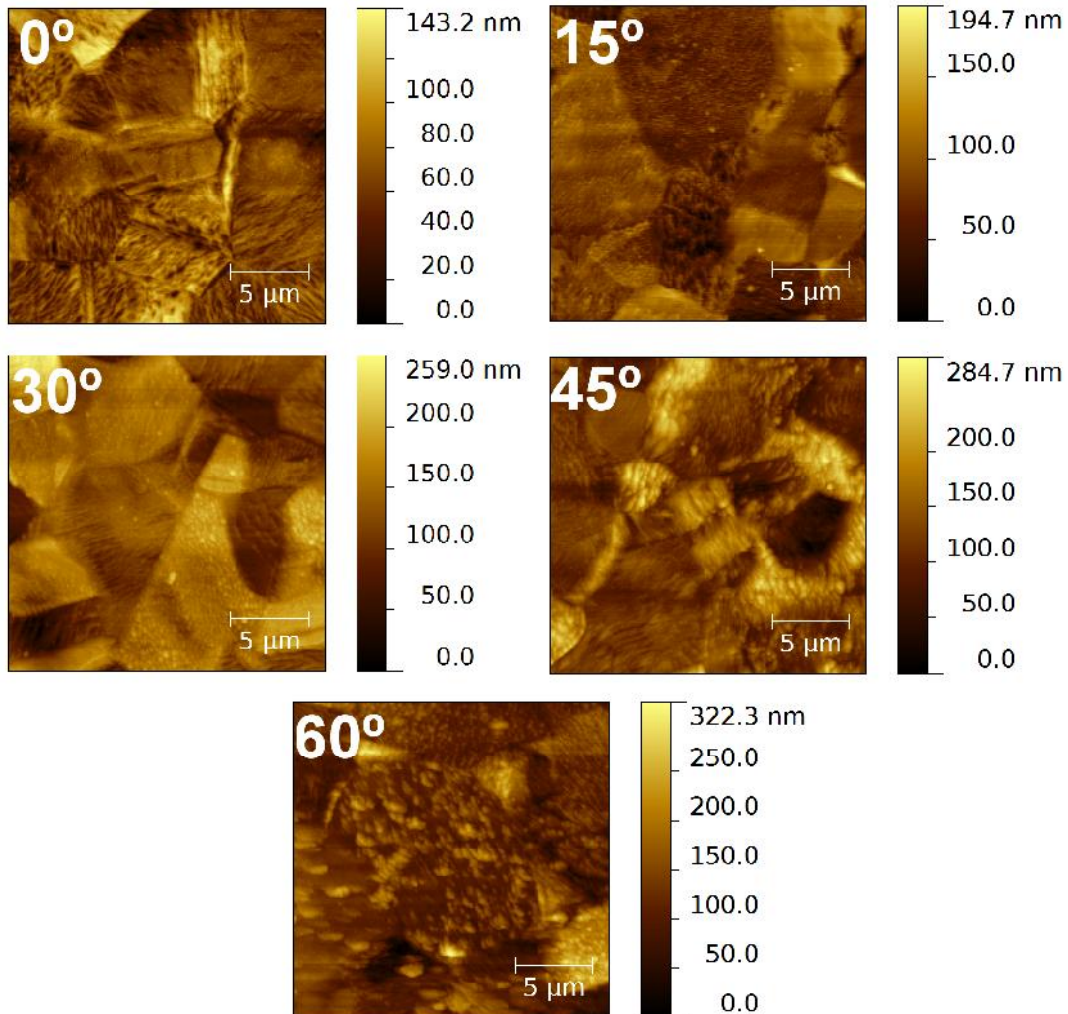


Figura 10: Imagens de AFM das amostras estudadas na série 1.

Com uso das imagens de AFM foi possível estudar influência do ângulo de bombardeamento iônico das amostras na rugosidade da superfície das mesmas. Ocorre um aumento da rugosidade RMS com o aumento do ângulo de incidência do feixe iônico utilizado no experimento (Figura 11).

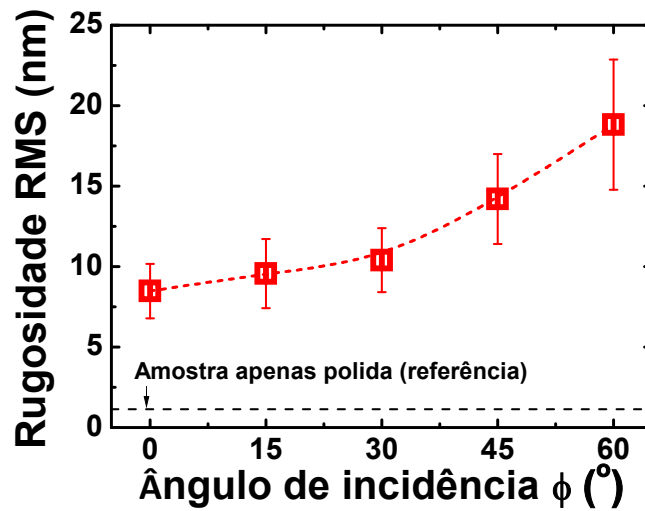


Figura 11: Rugosidade RMS das amostras estudadas na série 1 em função do ângulo de incidência do feixe (ângulo ϕ).

Dentre as teorias atuais, os comportamentos observados são melhor descritos pela teoria de instabilidade de superfície de Villain [13] considerando barreiras de Ehrlich-Schwoebel [37, 38]. Essa teoria descreve a evolução de padrões para os casos onde a cristalinidade da superfície é determinante. A teoria é baseada no fato que, durante o *sputtering*, a superfície está longe do equilíbrio e vários processos diferentes estão ativos. Alguns desses processos são responsáveis por aumentar a rugosidade (e.g., o *sputtering* de átomos para fora da superfície) e outros suavizam a superfície (e.g., difusão de átomos da superfície e defeitos). É a competição dinâmica desses diferentes processos que determina a evolução da superfície e gera a formação espontânea de padrões. A teoria de Villain, em especial, leva em conta dois mecanismos de instabilidade: a dependência do *sputter yield* com a curvatura da superfície e a presença de barreiras de difusão, chamadas barreiras Ehrlich-Schwoebel (ES), que evitam a difusão dos átomos sujeitos à difusão superficial sobre degraus de superfície [17]. A presença de barreiras de difusão influencia o movimento de átomos de forma a aumentar a rugosidade da superfície, e o fato da localização das barreiras ser dependente da cristalinidade do substrato resulta na formação de padrões característicos para cada orientação de grãos cristalinos. O modelo de instabilidade de Villain está escrito de forma mais detalhada no Apêndice A.

De acordo com essa teoria, a variação dos padrões para diferentes ângulos de incidência está relacionada com a transferência de momento dos íons Xe^+ para os átomos da superfície durante o bombardeamento. A contribuição do momento transferido para a instabilidade da superfície é proporcional ao ângulo de incidência do feixe, uma vez que o referido momento é proporcional a projeção do feixe na superfície. Dessa forma, com o aumento do ângulo de incidência surge uma competição dinâmica de dois principais regimes: o regime de difusão (ditado pelas características da difusão dos átomos no substrato, como a presença de barreiras ES) e o chamado regime erosivo, diretamente relacionado com o momento transferido, uma vez que tal regime erosivo se torna mais presente para grandes ângulos de incidência. Cada regime de instabilidade induz um fluxo de átomos para direções diferentes: no regime de difusão, a direção é determinada pela cristalinidade do substrato, enquanto no regime de erosão os átomos da superfície tendem a seguir a direção do feixe projetado na amostra, por ser a direção do momento transferido. Essa diferença de direções preferenciais modifica a disposição dos padrões dentro dos grãos e, com o aumento do ângulo de incidência, o regime de erosão passa a ter importância comparável com o de difusão, então a presença de duas direções preferenciais comparáveis faz com que a rugosidade da superfície aumente, de acordo com o verificado na Figura 11.

Em relação ao aumento de rugosidade das amostras após bombardeamento para todos os ângulos de incidência de feixe considerados, temos que a mudança dessa característica da superfície altera a retenção de gases como o nitrogênio no material a partir do efeito de colisões múltiplas [39, 40]. Esse fato será explorado em análises presentes no Capítulo 4.

3.2.3. *Strain* induzido pelo bombardeamento em AISI 316L

Conforme descrito na seção 2.2.4.2, realizamos o estudo de *microstrain* através da análise de Williamson-Hall (seção 2.2.4.3) feita com dados de GAXD de alta resolução obtidos para diferentes penetrações de raios-X. O estudo foi realizado para o aço AISI 316L através da comparação do *microstrain* presente em uma amostra somente lixada e polida e uma amostra sujeita a bombardeamento perpendicular. Três penetrações de raios-X foram escolhidas a partir do controle do ângulo de incidência da radiação. A penetração foi calculada de acordo com Noyan [41] considerando a camada de material que contribui em

63% para a intensidade total difratada. Detalhes do cálculo de penetração estão no Apêndice B. Os valores de ângulo de incidência do feixe e as penetrações calculadas estão na Tabela 3. As penetrações de raios-X reportados na Tabela 3 foram obtida a partir da equação B.10 (Apêndice B) utilizando o coeficiente de absorção linear do ferro, $\mu = 420 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 3: Penetração de raios-X para os ângulos de incidência utilizados

Ângulo de incidência, α (°)	Espessura de penetração de raios-X (μm), ($\pm 0.02 \mu\text{m}$)				
	$\gamma(111)$	$\gamma(200)$	$\gamma(220)$	$\gamma(311)$	Média
0.5	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21
1	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
5	1.87	1.88	1.91	1.89	1.89

Antes de realizar as medidas de GAXD nos dois aços, calibramos o equipamento através de reflexões de Bragg de pó de LaB_6 livre de tensões e verificamos que não houve modificação das reflexões em função dos diferentes ângulos de incidência de raios-X testados, indicando que não houve introdução de erros sistemáticos devido as diferentes configurações utilizadas na caracterização. As reflexões de Bragg do LaB_6 medidas estão na Figura 12. Conforme mencionado na seção 2.2.4.2., os difratogramas das reflexões do pó de LaB_6 forneceram a largura instrumental do difratômetro. Os valores dessa largura para as penetrações estudadas estão na Tabela 4.

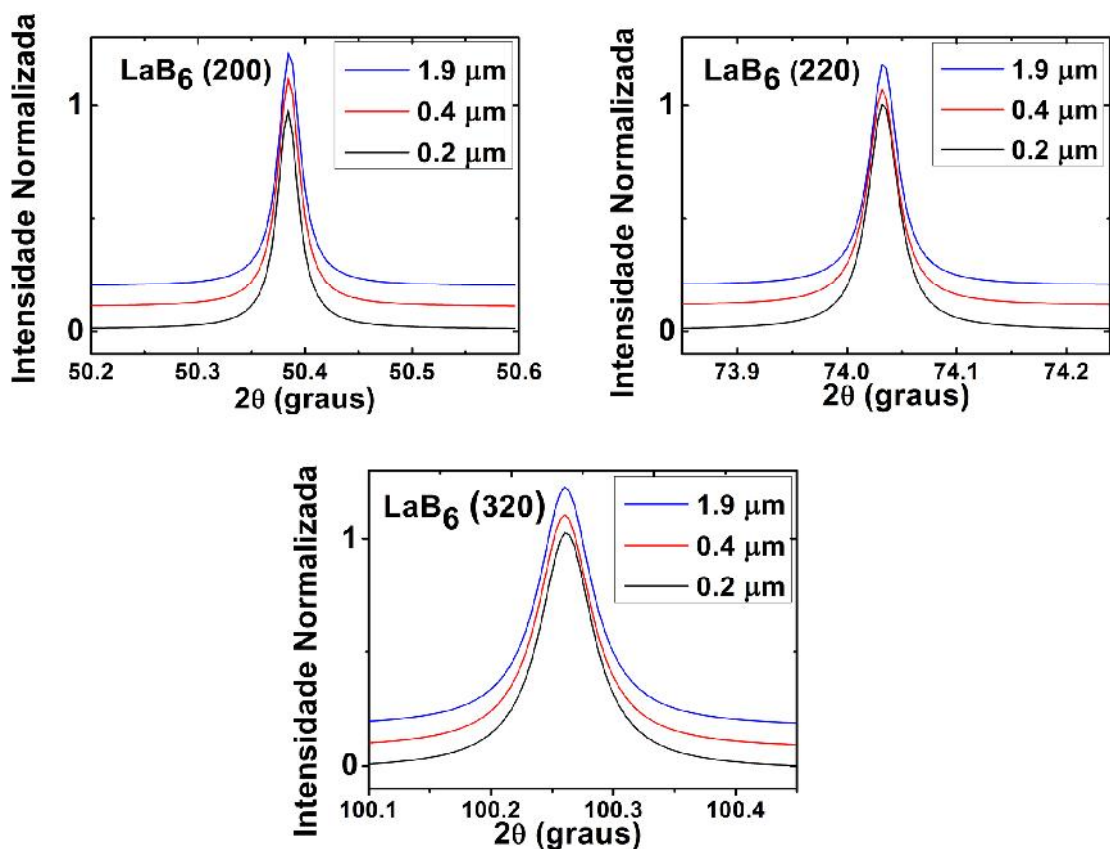


Figura 12: Reflexões de pó de LaB_6 livre de tensões em diferentes profundidades de penetração de raios-X analisadas, utilizadas para calibração e obtenção da largura instrumental do difratômetro.

Tabela 4: Largura instrumental calculada com as reflexões de LaB_6

Penetração média de raios-X ($\pm 0.02 \mu\text{m}$)	Largura Integral Instrumental (rad)		
	LaB_6 (200)	LaB_6 (220)	LaB_6 (320)
0.21	$(11 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(13 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(20 \pm 1) \times 10^{-3}$
0.41	$(11 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(14 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(20 \pm 1) \times 10^{-3}$
1.89	$(11 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(13 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(20 \pm 1) \times 10^{-3}$

A Figura 13 apresenta os dados de GAXD obtidos para essas amostras. As retas resultantes da análise de Williamson-Hall para as três penetrações de raios-X diferentes

estão na Figura 14. Os índices de Miller das reflexões que originaram cada ponto no gráfico estão indicadas, e suas respectivas barras de erro foram calculadas a partir de propagação levando em conta o erro dos parâmetros fornecidos pelo ajuste das reflexões.

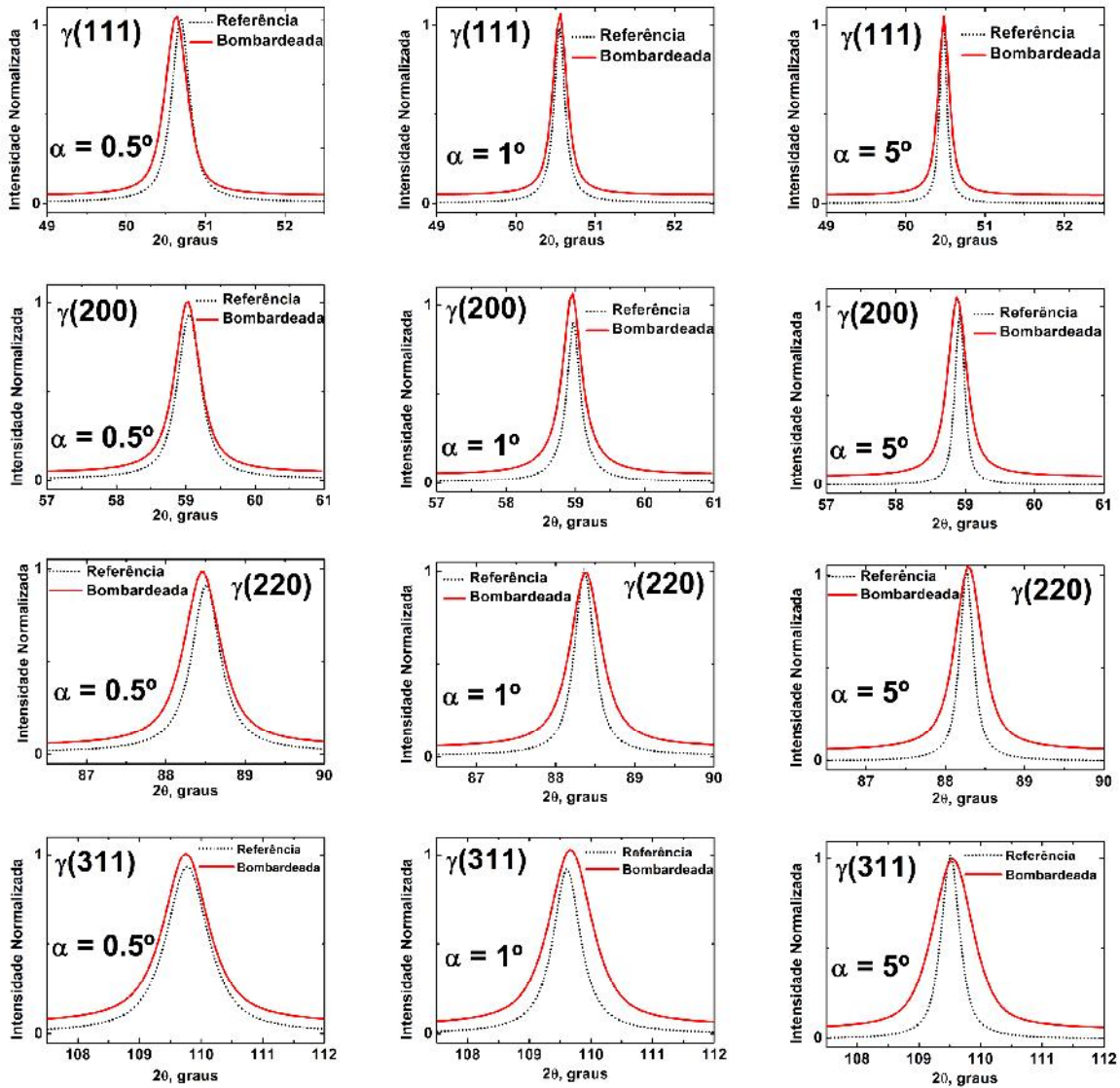


Figura 13: Dados de GAXD para amostra bombardeada perpendicularmente e para uma amostra apenas polida (referência).

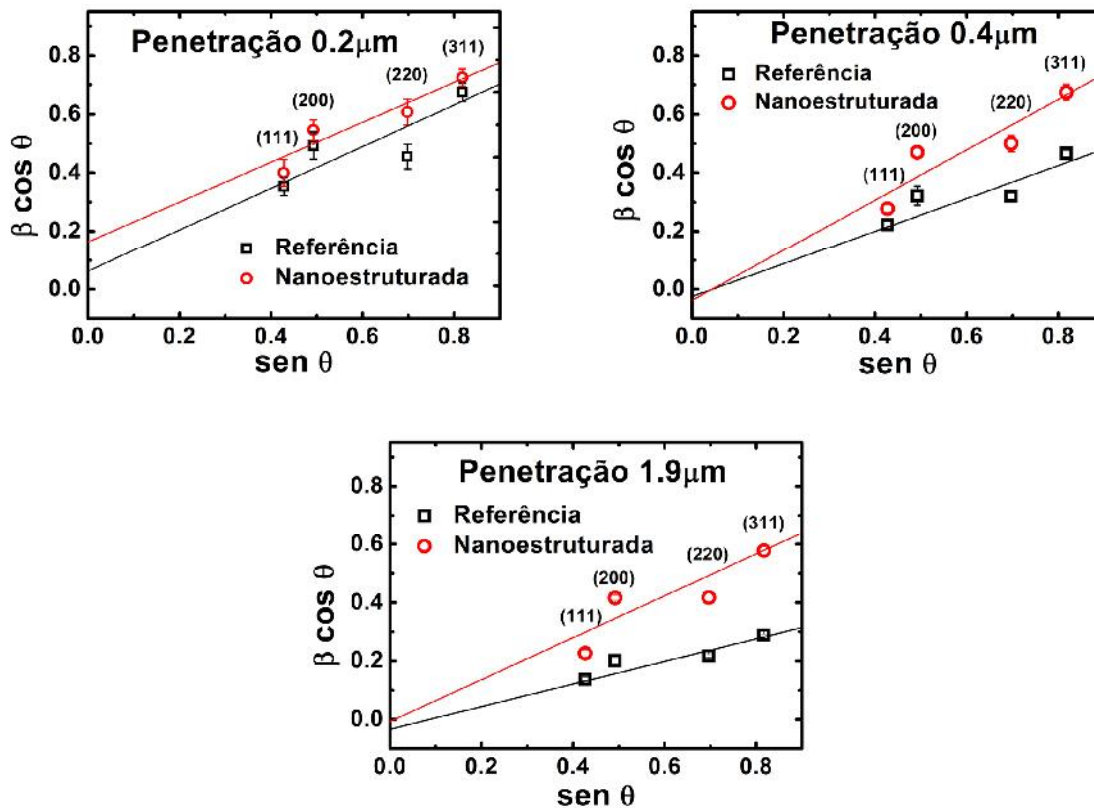


Figura 14: Gráficos de Williamson-Hall para as três profundidades de raios-X analisadas.

Os coeficientes angulares e lineares dos gráficos da Figura 14 estão apresentados na Tabela 5. Os coeficientes lineares possuem o valor central zero de acordo com o erro e valores negativos são permitidos, tornando a comparação de tamanho dos grãos cristalinos inconclusiva. Os erros dos coeficientes surgem do fato da análise obter informação de valores médios tanto de tamanho de grãos cristalinos como *microstrain* a partir de grãos com características distintas.

Tabela 5: Coeficientes angulares e lineares dos gráficos de Williamson-Hall

Penetração de Raios-X (μm)	Coeficiente linear		Coeficiente angular	
	Referência	Nanoestruturada	Referência	Nanoestruturada
0.2	0.06 ± 0.07	0.16 ± 0.08	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.1
0.4	-0.02 ± 0.03	-0.04 ± 0.04	0.6 ± 0.2	0.86 ± 0.07
1.9	-0.03 ± 0.02	-0.01 ± 0.03	0.39 ± 0.02	0.72 ± 0.05

Realizamos um estudo comparativo utilizando a razão entre os coeficientes angulares das amostras em função da penetração de raios-X. Como o coeficiente angular é diretamente proporcional ao *microstrain* (ver seção 2.2.4.3., equação 2.10), temos que a razão dos coeficientes angulares é igual à razão dos valores de *microstrain* obtidos para cada amostra.

$$y = mx + c, \quad m = 2\varepsilon \quad m_1/m_2 = \varepsilon_1/\varepsilon_2$$

A razão entre coeficientes angulares m_B (coeficiente da amostra bombardeada) e m_{NB} (coeficiente angular da amostra não bombardeada) em função da profundidade de penetração de raios-X está na Figura 15. Para a profundidade de $0.2\mu\text{m}$ a razão é igual à 1 dentro do erro da medida, ou seja, não há *microstrain* induzido pelo bombardeamento superior ao encontrado em uma amostra apenas polida (neste último caso, gerado pela deformação mecânica do procedimento). Entretanto, para as profundidades de $0.4\mu\text{m}$ e $1.9\mu\text{m}$, a razão é menor que 1, inclusive considerando o erro, indicando maior presença de *microstrain* no volume das amostras bombardeadas em relação a amostra apenas polida de acordo com o método de Williamson-Hall. A evolução do gráfico sugere aumento do *microstrain* médio em função das penetrações de raios-X estudadas.

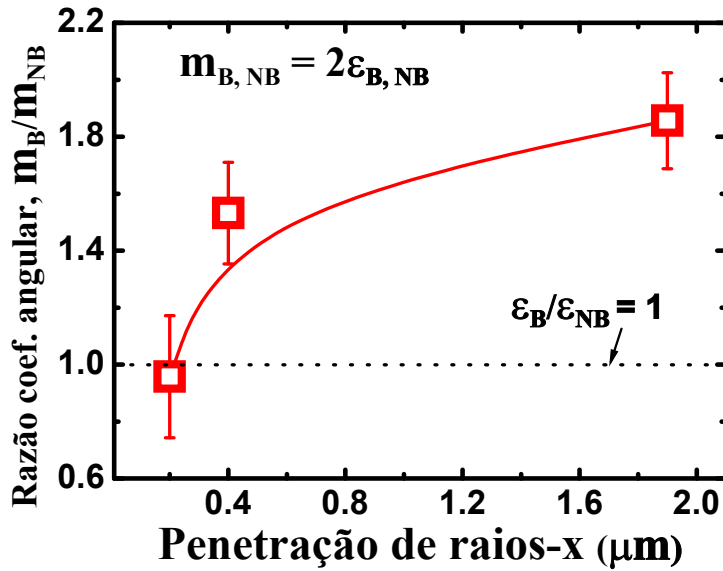


Figura 15: Razão entre coeficientes angulares das amostras estudadas em função da profundidade de penetração de raios-X. Os coeficientes angulares da amostra bombardeada e não bombardeada estão denotados por m_B e m_{NB} , respectivamente.

A presença de *microstrain* induzido pelo bombardeamento iônico em profundidades de penetração de raios-X da ordem de μm mostra que as deformações de rede resultantes do procedimento de bombardeamento são observados em profundidades com ordens de grandeza maiores do que a penetração dos íons Xe^+ no material de acordo com simulação TRIM [42] (penetração de 11Å a 18 Å [20]). Acreditamos que esses efeitos estão relacionados com a propagação de defeitos em volume [19].

3.3. Conclusões do estudo

O bombardeamento iônico ocasionou mudanças morfológicas e estruturais nos aços. Os efeitos foram observados tanto na superfície livre como em zonas próximas à superfície, sendo essas zonas com ordens de grandeza maiores do que a profundidade de penetração dos íons Xe^+ em AISI 316L bombardeado perpendicularmente de acordo com simulação TRIM. A superfície mais rugosa, caracterizada na seção 3.2.1., pode contribuir para o aumento da retenção de gases pelo material. Acreditamos que a presença de *microstrain* em

volume, estudado na seção 3.2.2., é resultado da geração de defeitos e propagação em longo alcance. As diferentes propriedades de superfície e volume nas amostras sujeitas à bombardeamento, em ambos os aços, motivam o estudo da comparação de difusão de nitrogênio entre aços bombardeados e apenas polidos. Tal estudo está apresentado no Capítulo 4 da presente dissertação.

Capítulo 4: Influência de nanoestruturação em nitretação à plasma pulsado

Esse capítulo apresenta a segunda série de experimentos desenvolvida neste trabalho, com o objetivo de investigar o *efeito do bombardeamento iônico com Xe⁺ na difusão de nitrogênio nos aços AISI 4140 e AISI 316L*. Na seqüência são detalhados os parâmetros de preparação das amostras, os resultados das caracterizações empregadas juntamente com as análises, e por fim as conclusões do estudo.

4.1. Parâmetros de preparação da série 2

Assim como na série 1, foram utilizados os mesmos tipos de aço para a série 2: aço inoxidável AISI 316L e aço AISI 4140 (composições de acordo com o fabricante descritas na seção 3.1.). Amostras dos dois aços foram cortadas em retângulos de dimensão 20x10x3 mm³ e polidas até a obtenção de uma superfície espelhada (rugosidade RMS < 1.5 nm - medida a partir de imagens de AFM) de acordo com as especificações descritas na seção 3.1.

As amostras da série 2 foram submetidas a dois tratamentos. Primeiramente foi realizado bombardeamento perpendicular para obtenção de superfície nanoestruturada de acordo com o seguinte procedimento: as amostras lixadas e polidas foram parcialmente cobertas com um pedaço de silício e submetidas à bombardeamento com Xe⁺ dentro da câmara descrita na seção 3.1., de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 6. O objetivo de encobrir parte da amostra é obter, após o bombardeamento, duas regiões distintas na mesma amostra: uma nanoestruturada e uma apenas lixada e polida. *O objetivo deste procedimento é minimizar diferenças experimentais no procedimento de nitretação de nanoestruturada e polida, como temperatura de substrato e composição local de plasma*. A Figura 16 ilustra esse procedimento.

Tabela 6: Parâmetros de bombardeamento das amostras da série 2.

Energia nominal	1000 eV
Corrente nominal	10 mA
Densidade de Corrente	0.37 mA/cm ²
Dose	1x10 ¹⁸ partículas/cm ²
Tempo de bombardeio	30 min
Temperatura	Ambiente
Pressão de trabalho	1.40x10 ⁻¹ Pa
Ângulo ϕ (Figura 5)	0°

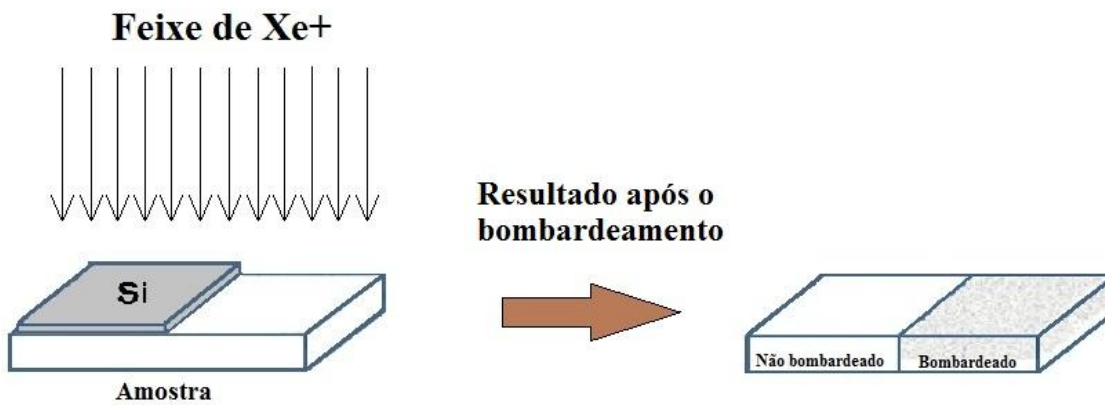


Figura 16: Esquema do bombardeamento das amostras da série 2.

Após o bombardeamento, as amostras foram nitretadas *ex-situ* no aparato descrito na seção 2.1.2. Os parâmetros estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de nitretação para as amostras da série 2

Temperatura	Tempo	N ₂ /[N ₂ +H ₂]	Pressão	Pulso on-off
380°C	20h	20%	1.2 Torr (160 Pa)	50 μs-150 μs

4.2. Resultados e análises

Conforme salientado na seção 2.2, após a nitretação as amostras da série 2 foram caracterizadas por difração de raios-X na geometria θ - 2θ , microscopia eletrônica de varredura (SEM), e nano-indentação para investigação das fases cristalinas e modificações microestruturais e de dureza. Os resultados estão apresentados a seguir.

4.2.1. Fases cristalinas após nitretação

A partir de difração de raios-X foi possível verificar a influência da presença de nitrogênio nos aços na microestrutura das amostras após nitretação.

Em ambos os aços, após a nitretação, tanto as regiões nanoestruturadas por bombardeamento perpendicular com Xe^+ das amostras como as regiões originalmente apenas polidas apresentam dois tipos de fases provenientes de nitretos de ferro: a fase austenítica expandida γ' , com estrutura cúbica de face centrada e quatro átomos de ferro por célula unitária, e o nitreto $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, com estrutura hexagonal compacta e dois ou três átomos de Ferro por célula unitária [43]. Os difratogramas obtidos antes e após a nitretação estão na Figura 17. As fases apresentadas são fases típicas obtidas em processos de nitretação [44, 45].

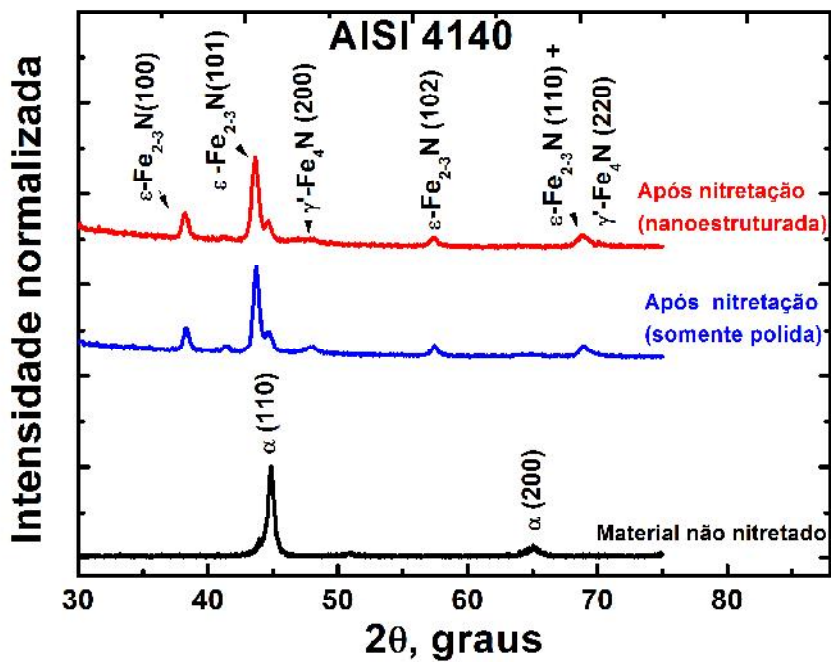
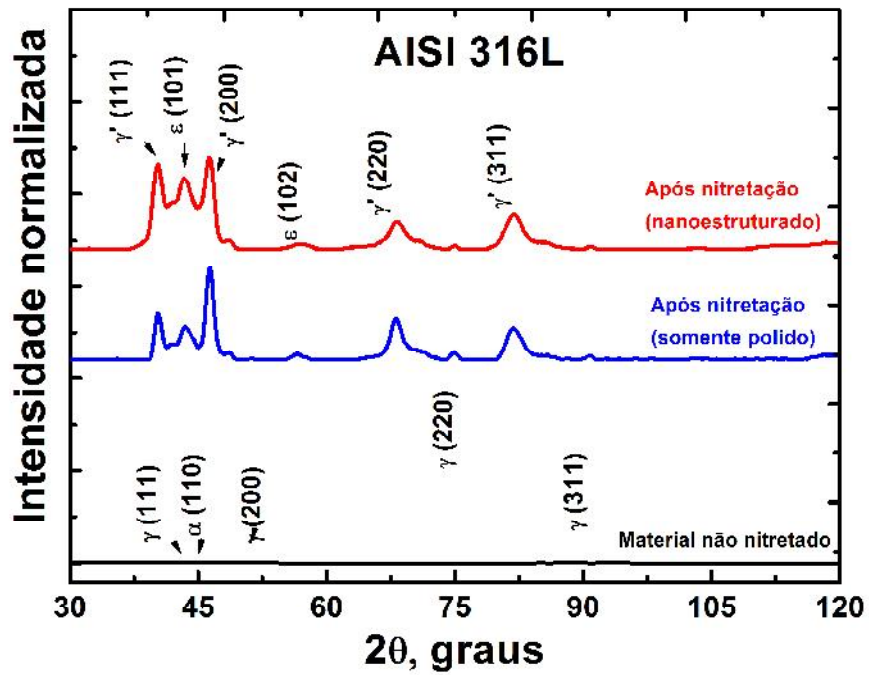


Figura 17: Difratogramas dos dois aços estudados antes e após o procedimento de nitretação à plasma pulsado.

4.2.3. Análise microestrutural de seção transversal utilizando SEM

A seção transversal das amostras de AISI 316L e AISI 4140 foi investigada por SEM para o estudo da microestrutura da camada nitretada. Para esse fim, foram cortadas seções transversais das amostras e tais seções foram polidas até a obtenção de uma superfície espelhada. Em seguida, essas superfícies foram atacadas quimicamente para que a camada nitretada pudesse ser observada. O ataque químico possibilita a visualização das camadas nitretadas devido ao fato dos nitretos formados no aço após a nitretação serem mais resistentes à corrosão, portanto o ataque ocorre de forma diferenciada entre a matriz e os nitretos.

O ataque químico da seção transversal da amostra de AISI 316L foi realizado com solução Marble (4g CuSO_4 em 20ml Cl + 20ml H_2O) e o ataque da seção transversal do AISI 4140 foi realizado com solução Nital 5% (95ml etanol + 5ml HNO_3). Os ácidos utilizados foram escolhidos de acordo com diferentes propriedades de cada aço, como a estrutura cristalina e resistência a corrosão.

A análise com SEM possibilitou a visualização de duas camadas tipicamente presentes em amostras nitretadas: a camada branca e a camada de difusão, definidas previamente na seção 1.2. As imagens para cada aço, assim como as respectivas análises dos resultados, estão apresentadas nas subseções a seguir.

4.2.3.1. Microestrutura do aço AISI 4140

A Figura 18 mostra imagens de SEM para a seção transversal da amostra do aço AISI 4140 atacada quimicamente. As camadas branca e de difusão estão indicadas. Comparando as micrografias das regiões nanoestruturada e apenas polida, podemos perceber que existem diferenças peculiares entre a microestrutura das camadas. A camada de difusão da região nanoestruturada possui nitretos contínuos e conectados, enquanto a camada de difusão da região não-nanoestruturada (apenas polida) tem nitretos granulares e descontínuos. Além disso, a camada branca da região nanoestruturada é menos espessa que a camada da região apenas polida.

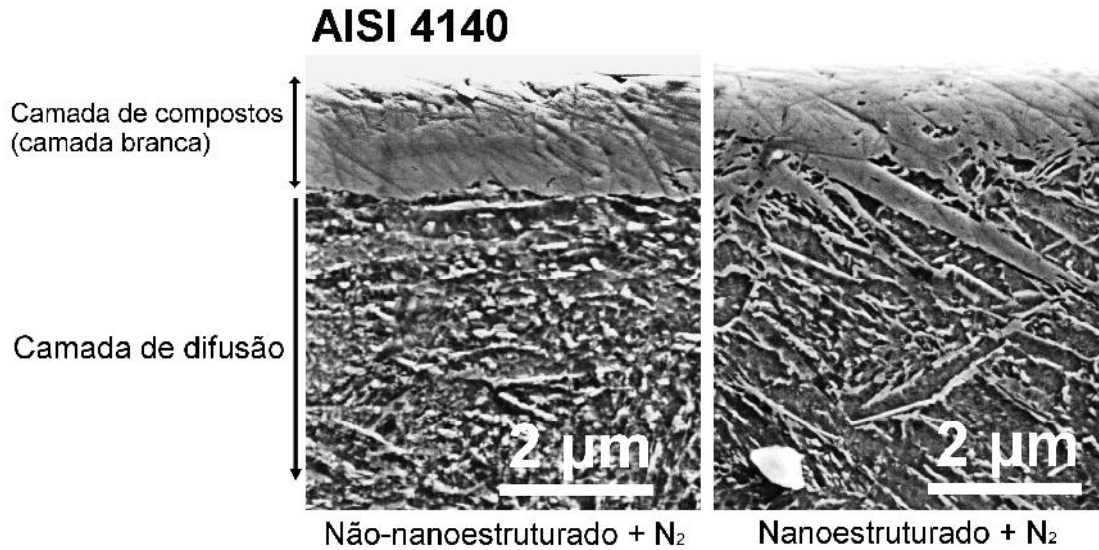


Figura 18: Micrografia de seção transversal atacada quimicamente (solução Nital) da amostra do aço AISI 4140 nitretado. A imagem da esquerda corresponde a região não nanoestruturada da amostra, enquanto a imagem da direita foi realizada na região nanoestruturada.

As características das micrografias da Figura 18 sugerem que as mudanças microestruturais induzidas no aço pelo bombardeamento (nanoestruturação e presença de defeitos) modificam a difusão do nitrogênio no material. Na região nanoestruturada, os nitretos em forma de agulhas mostram que o bombardeamento criou caminhos preferenciais de difusão do nitrogênio no material, e a camada menos espessa indica que o nitrogênio incorporado no aço está menos localizado na superfície, ou seja, o nitrogênio consegue se difundir mais facilmente para o volume quando comparado a um aço não bombardeado.

4.2.3.2. Microestrutura do aço AISI 316L

Verificamos que o bombardeamento modificou a microestrutura da camada nitretada do aço AISI 316L. O lado não-nanoestruturado da amostra nitretada possui uma camada branca dupla, sendo a mais interna com aproximadamente 1.5 µm de espessura e a mais externa com aproximadamente 8.6 µm de espessura. Tal camada dupla é típica em processos de nitretação sem bombardeamento prévio [23, 44]. Por outro lado, a

micrografia da parte nanoestruturada da amostra mostra que essa região possui uma camada única compacta, indicando uma transição mais suave entre camada branca e matriz metálica em comparação a região apenas polida. Esses resultados estão apresentados na Figura 19.

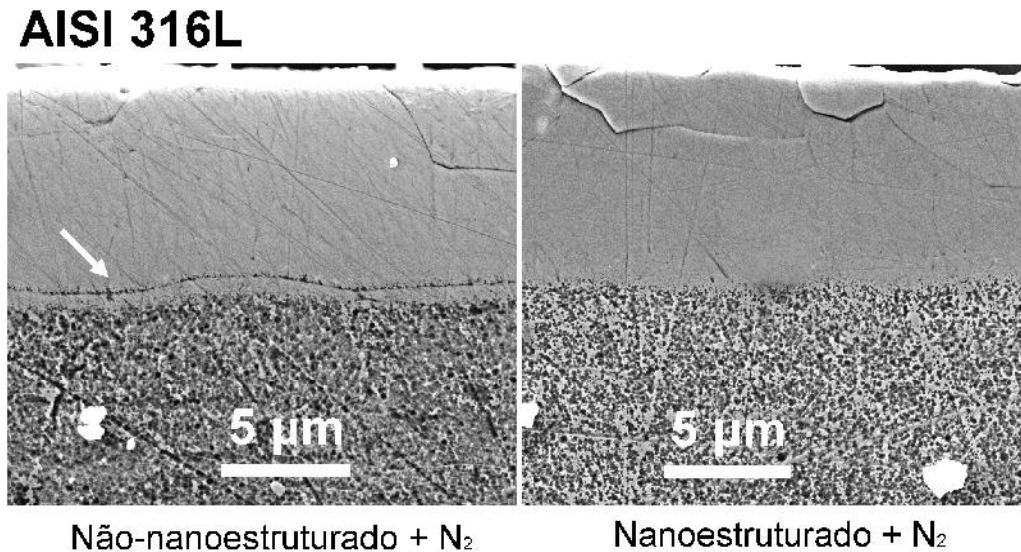


Figura 19: Micrografias (após ataque químico) de seção transversal de amostras de AISI 316L nitretadas. A imagem da esquerda (lado não-nanoestruturado e nitretado) possui uma camada de compostos dupla (seta) enquanto a imagem da direita (lado nanoestruturado por bombardeamento prévio à nitretação) possui uma camada de compostos única.

A camada dupla encontrada em processos típicos de nitretação é resultante de uma diferença abrupta de dureza, diretamente relacionada com uma diferença abrupta de concentração de nitrogênio no aço. Sendo assim, a ausência dessa camada indica uma variação mais suave da concentração de nitrogênio na região de transição. O fato da região nanoestruturada apresentar uma monocamada, portanto, sugere que as modificações geradas pelo bombardeamento (nanoestruturação e *microstrain* em volume, apresentados nas seções 3.2.1. e 3.2.2.) são importantes para uma transição suave entre a camada branca e a matriz metálica. Essa transição mais suave pode indicar melhor adesão desta camada no substrato, além de maior difusão de nitrogênio na profundidade da região de transição.

Como veremos adiante (seção 4.2.4.), resultados de nanodureza de seção transversal reforçam os argumentos de transição mais suave entre camadas para aços nanoestruturados. Nesta seção (seção 4.2.4.), essas análises são retomadas e os resultados estão analisados em conjunto.

4.2.4. Nanodureza de seção transversal

A caracterização da nanodureza de seção transversal para os dois aços estudados indicam que o bombardeamento prévio à nitretação altera a nanodureza resultante da superfície. Os resultados para cada aço estão mostrados nas subseções seguintes.

4.2.4.1 Nanodureza do aço AISI 4140

A Figura 20 mostra o perfil de nanodureza de seção transversal do aço AISI 4140. Após a nitretação, tanto para a parte da amostra bombardeado como para a parte inicialmente apenas lixada polida, podemos observar que a dureza da superfície é significativamente maior do que a dureza medida no volume (dureza de grandes distâncias a partir da superfície nitretada). O resultado é esperado, pois a maior dureza de nitretos de ferro em relação a matriz metálica é um resultado conhecido e amplamente utilizado na indústria metal-mecânica (conforme mencionado na seção 1.2.). Sendo assim, valores de dureza maiores estão diretamente relacionados com maiores concentrações de nitrogênio no aço.

O gráfico da Figura 20 mostra que a dureza medida pelas nano-indentações analisadas é sistematicamente maior para a região nanoestruturada em comparação com os dados de dureza da região somente lixada e polida, resultado que concorda com as indicações de maior difusão de nitrogênio observadas a partir de microestrutura da seção transversal (seção 4.2.3.1., Figura 18), embora de forma enfraquecida devido aos grandes valores dos erros estatísticos. As grandes barras de erro das medidas estão relacionadas com a microestrutura do material. A presença de nitretos duros em relação a solução sólida de nitrogênio na camada de difusão (observados na Figura 18) introduziu uma grande variação nos valores de dureza para cada profundidades fixas (é importante lembrar que, conforme

mencionado na seção 2.2.3., os erros apresentados equivalem ao desvio padrão do conjunto de medidas considerado para o obtenção de cada ponto no gráfico).

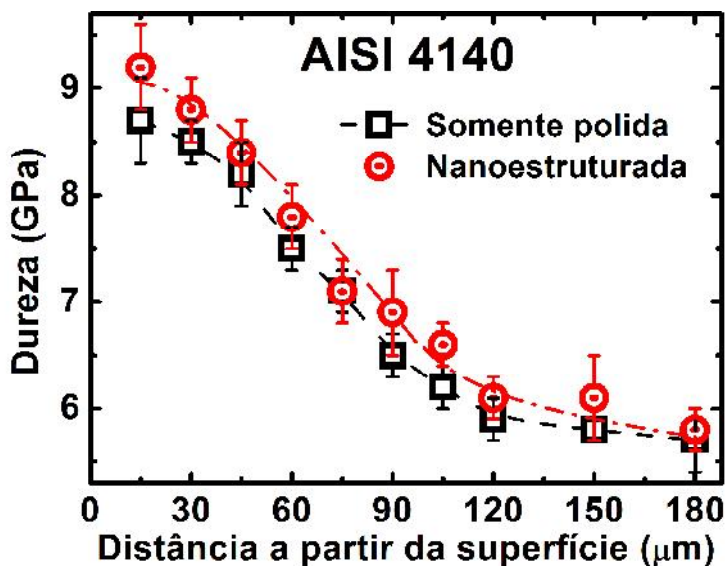


Figura 20: Nanodureza da seção transversal do aço AISI 4140 após nitretação para as regiões nanoestruturada e não-nanoestruturada. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

4.2.4.2 Nanodureza do aço AISI 316L

No caso do aço AISI 316L, o gráfico de nano-dureza após o procedimento de nitretação, presente na Figura 21, mostra claramente que a região nanoestruturada da amostra é mais dura do que a região apenas polida nas distâncias entre 10μm a 15μm a partir da superfície (erros não visíveis em determinadas medidas são da ordem de grandeza dos pontos apresentados). As medidas nessa faixa de distância indicam uma transição mais suave entre a dureza da superfície e a dureza do volume. É importante notar que esta região equivale ao final da camada de compostos observada por micrografias de seção transversal atacada quimicamente (seção 4.2.3.2., Figura 19) e portanto as medidas apresentadas na Figura 21 mostram uma transição mais suave entre a dureza da camada branca e a dureza da matriz metálica, conforme sugerido pelas imagens da Figura 19.

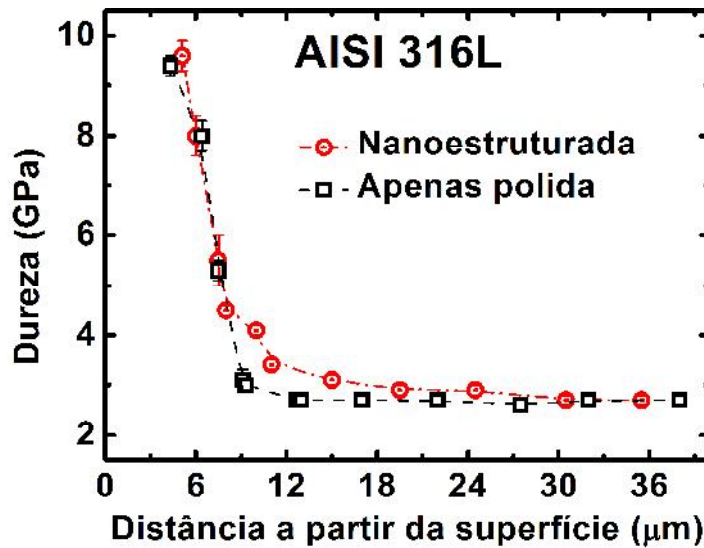


Figura 21: Nanodureza da seção transversal do aço AISI 316L após nitretação para as regiões nanoestruturada e não-nanoestruturada.. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Acreditamos que a maior dureza observada na região da amostra de AISI 316L nanoestruturada previamente à nitretação está relacionada com aumento da mobilidade e da retenção do nitrogênio no material devido as mudanças induzidas pelo bombardeamento com Xe^+ estudadas e analisadas no Capítulo 3, levando a uma camada de difusão mais rica em nitrogênio e, conseqüentemente, a um material mais duro.

4.3. Conclusões do estudo

Para as condições de nitretação abordadas neste trabalho, o pré-bombardeamento não modifica as fases cristalinas encontradas nos aços ao final da nitretação.

Em relação aos estudos de seção transversal, os resultados de microestrutura após ataque químico e nano-dureza estão relacionados para ambos os aços. No caso do AISI 4140, a caracterização de seção transversal por SEM indica uma microestrutura peculiar em forma de agulhas para nitretos originários da camada branca e presentes na camada de difusão da região nanoestruturada. A presença dessa microestrutura introduziu grandes

variações nas indentações realizadas para caracterização da dureza de seção transversal. Para o AISI 316L, tanto a caracterização por SEM como por nano-indentações de seção transversal mostram uma transição mais suave entre a camada branca e a matriz metálica, relacionadas diretamente com um gradiente de dureza mais suave entre as referidas camadas.

É possível relacionar os diferentes comportamentos após a nitretação para os aços estudados com as diferentes propriedades de superfície e volume geradas pelo bombardeamento e apresentadas no Capítulo 3. A maior rugosidade da superfície relacionada com a nanoestruturação aumenta a retenção do nitrogênio no material a partir do efeito de colisões múltiplas, e a presença de *microstrain* gera canais extras de difusão nos aços para o nitrogênio, relacionados à geração de defeitos e deformações. Acreditamos que a maior retenção de nitrogênio nas regiões sujeitas à nanoestruturação resulta em uma superfície mais rica em nitretos e conseqüentemente mais dura, enquanto canais extras de difusão relacionados aos defeitos da rede seriam os principais responsáveis pela microestrutura diferenciada observada em imagens de SEM das camadas brancas e de difusão para as regiões nanoestruturadas, inclusive contribuindo para a transição mais suave entre a camada branca e a região de difusão da matriz metálica em AISI 316L, em distâncias muito maiores que a região de frenamento dos íons Xe^+ .

Capítulo 5: Conclusões gerais da dissertação

Neste trabalho foram estudadas amostras de aços cujos objetivos foram:

- Analisar a influência de bombardeamento iônico com Xe^+ na superfície (topografia) e na microestrutura dos aços.
- Obter relações entre as características da superfície bombardeada (nanoestruturação e presença de *microstrain*) e a difusão de nitrogênio por nitretação à plasma pulsado para os aços estudados.

Medidas de SEM em amostras bombardeadas por Xe^+ mostram a formação de uma superfície nanoestruturada contendo padrões regulares localizados dentro de grãos cristalinos, e análise de medidas de AFM mostram aumento da rugosidade em função do ângulo de incidência do feixe iônico no bombardeamento, aumentando também a área efetiva da superfície. Esses comportamentos são bem descritos pela instabilidade de Villain considerando de barreiras de Ehrlich-Schwoebel na difusão de átomos e defeitos do material.

Verificamos que o bombardeamento perpendicular com Xe^+ em AISI 316L gera *microstrain* ao longo de profundidades com ordens de magnitude maiores do que a profundidade de penetração dos íons de Xe^+ obtidas por TRIM. O *microstrain* está relacionado com a presença de defeitos no volume do material, provenientes de efeitos de longo alcance das cascata de colisões decorrentes do bombardeamento iônico.

Em relação à difusão de nitrogênio após nitretação por plasma pulsado, o bombardeamento perpendicular com Xe^+ prévio à nitretação modificou a microestrutura da camada de compostos nos dois aços analisados. Na região da amostra de AISI 316L nanoestruturada por bombardeamento prévio ao procedimento de nitretação, uma camada de compostos única e compacta é obtida após a nitretação, ao contrário da camada dupla tipicamente observada para o referido processo. Na região da amostra de AISI 4140 nitretada e pré-bombardeada, a camada de difusão possui em sua microestrutura nitretos em

forma de longas agulhas, enquanto a região nitretada sem tratamento prévio possui pequenos precipitados distribuídos no material. Tais modificações na microestrutura da difusão de nitrogênio são atribuídas a canais extras de difusão presentes no aço bombardeado relacionados com a geração de defeitos e presença de *microstrain* induzido pelo bombardeamento. O perfil de dureza do material após nitretação à plasma pulsado também é modificado por pré-bombardeamento iônico com Xe^+ . No aço AISI 316L as amostras pré-bombardeadas perpendicularmente possuem maior dureza em distâncias entre 10 μm a 15 μm , além de um gradiente de dureza de superfície e volume mais suave. Para o AISI 4140, observamos uma tendência de maior dureza em amostras bombardeadas previamente à nitretação, porém a tendência não é conclusiva devido aos grandes erros estatísticos. O aumento na dureza é um indicativo de maior retenção de nitrogênio em aços bombardeados, fato que pode ser atribuído a maior rugosidade de superfície resultante da nanoestruturação.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Navez, C. Sella, D. Chaperot, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **254** (1962) 240.
- [2] S. Rusponi, C. Boragno, U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 2795.
- [3] U. Valbusa, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 8153-8175.
- [4] S. Habenicht, *Phys Rev. B*, **63** (2001) 125419.
- [5] R.M. Bradley, J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (4) (1988) 2390.
- [6] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
- [7] P. Sigmund, *J. Mater. Sci.*, **8** (1973) 1545.
- [8] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, **28** (1957) 333.
- [9] C.S. Madi, H. B. George, M. J. Aziz, *J. Phys. Condens. Matt.*, **21** (2009) 224010.
- [10] C.S. Madi, E. Anzenberg, K.F. Ludwig, Jr., M.J. Aziz, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 066101.
- [11] S.A. Norris, J. Samela, L. Bukonte, M. Backman, F. Djurabekova, K. Nordlund, C.S. Madi, M.P. Brenner, M.J. Aziz, *Nature Communications*, **2** (2001) 276.
- [12] T.C. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 246104.
- [13] J. Villain, *J. Phys. I*, **1** (1991) 19.
- [14] S. Rusponi, G. Constantini, C. Boragno, U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2735.
- [15] G. Constantini, S. Rusponi, F.B. de Mangeot, C. Boragno, U. Valbusa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (2001) 5875.
- [16] M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, *Surf. Sci.*, **486** (2001) 103.

- [17] W.L. Chan, E. Chason, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 121301.
- [18] S.-P. Kim, H.B. Chew, E. Chason, V.B. Shenoy, K.-S. Kim, *Proc. R. Soc. A*, **468** (2012) 2550-2573.
- [19] Yu.P. Sharkeev, E.V. Kozlov, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159** (2002) 219-224.
- [20] E.A. Ochoa, C.A. Figueroa, T. Czerwiec, F. Alvarez, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 254109.
- [21] C.A. Davis, *Thin Solid Films*, **226** (1993) 30.
- [22] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 1800.
- [23] E. De Las Heras, D.G. Santamaría, A. García-Luis, A. Cabo, M. Brizuela, G. Ybarra, N. Mingolo, S. Brühl, P. Corengia, *Plasma Process. Polym.*, **4** (2007) S741-S745.
- [24] C.X. Li, T. Bell, *Corrosion Science*, **46** (2004) 1527-1547.
- [25] T. Bell, Y. Sun, *Vacuum*, **59** (2000) 14 - 23.
- [26] J.P. Rivière, J.P. Meheust, P. Villain, C. Templier, M. Cahoreau, G. Abrasonis, L. Pranevičius, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159** (2002) 99.
- [27] Q. Jiang, S.H. Zhang, J.C. Li, *Sol. Stat. Comm.*, **130** (2004) 581-584.
- [28] G. Abrasonis, W. Möller, X.X. Ma, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 065901.
- [29] R. Kaufman, *J Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978) 272.
- [30] J. L. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, Preum Press, New York (1974).
- [31] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 1564.
- [32] B.D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Segunda Edição, Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978.

- [33] P. J. Withers, M. Preuss, P. J. Webster, D. J. Hughes, A. M. Korsunsky, *Mat. Sci. Forum*, **1** (2002) 404-407.
- [34] M. Birkholz, P.F. Fewster and C. Genzel, *Thin Film Analysis by X-Ray Diffraction*, Wiley-VCK Verlag GmbH & CO. KGaA, Weinheim, 2006.
- [35] M.T. Hutchings, P.J. Mithers, T.M. Holden, T. Lorentzen, *Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
- [36] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, **2** (1918) 98.
- [37] G. Ehrlich, F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 1039.
- [38] R.L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 614.
- [39] D. A. King, M.G. Wells, *Surf. Science*, **29** (1972) 454-482.
- [40] D.A. King, F. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **63** (1967) 1418.
- [41] I.C. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [42] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods*, **174** (1980) 257-269.
- [43] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, University Press, Segunda Edição, Oxford, 1994.
- [44] T. Czerwiec, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, *Plasma Process. Polym.*, **6** (2009) 401–409.
- [45] E.A. Ochoa, C.A. Figueroa, F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24(6)** (2006) 2113-2116.

Apêndices

A - Teoria de Bradley e Harper sobre nanoestruturação em sólidos e o caso particular de nanoestruturação em metais

O modelo de Bradley e Harper [5] foi desenvolvido a partir da teoria de *sputtering* proposta por Sigmund [6, 7] e explica a formação de padrões periódicos após bombardeamento iônico em superfícies amorfas. A taxa na qual o material é removido da superfície em um ponto O qualquer é proporcional a potência dissipada neste ponto pela distribuição randômica dos íons incidentes. Esses íons penetram a superfície e transferem energia cinética para os átomos da mesma, que podem iniciar colisões secundárias. O procedimento faz com que uma pequena fração desses átomos seja removida (*sputtering*), enquanto alguns átomos são removidos permanentemente dos seus sítios iniciais, tornando a superfície localmente amorfa.

No limite de baixas energias, a energia depositada em um ponto O devido a penetração de íons no cristal é dada pela seguinte expressão [3]:

$$E(r') = \frac{\varepsilon}{2\pi^{3/2}\alpha\beta} \exp \left\{ \frac{-(z+a)^2}{2\alpha^2} - \frac{x^2+y^2}{2\beta^2} \right\}, \quad (\text{A.1})$$

onde ε é a energia total depositada, α e β são as larguras de dispersão longitudinal e lateral, respectivamente. Juntamente com o alcance médio da penetração dos íons, denotado por a , esses parâmetros definem a cascata de colisões.

O modelo de Bradley e Harper (denominado neste trabalho como modelo BH) calcula a componente normal da velocidade de erosão em um ponto genérico da superfície (ponto O) quando um fluxo uniforme J atinge o sólido. Para simplificação, o modelo será tratado inicialmente de forma bidimensional. O sistema de coordenadas para a explicação dos fenômenos está ilustrado na Figura 22 a seguir:

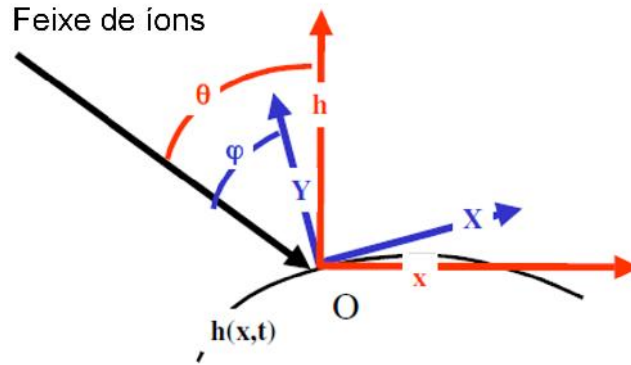


Figura 22: Sistema de coordenadas utilizado no modelo BH (adaptado da referência [3])

Na Figura 22, a direção Y é a direção normal à superfície. Essa direção e a trajetória do íon incidente formam o plano estudado, contendo o eixo X. O feixe incidente forma um ângulo φ com a direção normal à superfície (direção Y). Além desse sistema de coordenadas, a figura mostra também o referencial de laboratório, descrito pelos eixos (x, h) , onde h é a normal da superfície inicialmente plana e $h(x)$ descreve a superfície. O feixe incidente forma um ângulo θ com a direção h . A função $h(x, t)$ descreve a evolução temporal da altura partindo inicialmente de uma superfície plana. O raio de curvatura da superfície no ponto O é R_X , sendo positivo quando a superfície é côncava e negativo quando é convexa. É importante notar que o ângulo φ muda para diferentes pontos da superfície, enquanto o ângulo θ é fixo [3].

De acordo com Sigmund [6, 7], temos que a taxa de remoção de átomos da superfície (*sputter yield*, Y) é dependente do ângulo φ e relacionada com a velocidade de erosão $v(\varphi, R_X)$:

$$Y(\varphi) = \frac{nv(\varphi, R_X)}{J \cos(\varphi)} \quad (\text{A.2})$$

onde n é o número de átomos por unidade de volume em um sólido amorfo e J é o fluxo de íons incidentes.

Para o limite $a \ll R_X$, a equação do *sputter yield* pode ser aproximada em primeira ordem em a/R_X , e a velocidade de erosão é dada pela seguinte expressão:

$$v(\varphi, R_X) = \frac{J}{n} Y_0(\varphi) \left[\cos(\varphi) - \Gamma_X(\varphi) \frac{a}{R_X} \right] \quad (\text{A.3})$$

onde $Y_0(\varphi)$ é o *sputter yield* de uma superfície plana (R_X tendendo ao infinito), dependente dos parâmetros que definem a cascata de colisões ($a, \varepsilon, \alpha, \beta$) e do ângulo φ [3]. Pela dedução de Bradley e Harper, $Y_0(\varphi)$ é uma função crescente em φ e válida para ângulos distantes de incidência rasante, pois para esses ângulos o *sputter yield* passa a decrescer em função de φ . $\Gamma_X(\varphi)$ é função de φ, α e β , e para uma distribuição esférica ($\alpha = \beta$), $\Gamma_X(\varphi)$ é dada por:

$$\Gamma_X(\varphi) = \sin^2(\varphi) \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (\text{A.4})$$

A dependência da velocidade de erosão com a curvatura da superfície é dada pelo termo $\Gamma_X(\varphi) a/R_X$. No caso de incidência normal, o produto $\Gamma_X(0) a/R_X$ torna a velocidade de erosão maior para superfícies côncavas ("buracos" na superfície) do que para convexas [3]. Um esquema desse comportamento está presente na Figura 23.

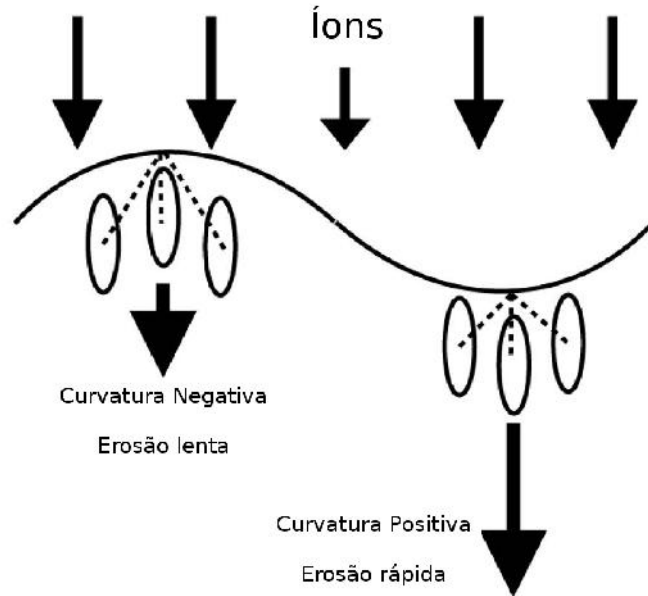


Figura 23: Esquema de erosão dependente da curvatura da superfície de acordo com o modelo de Bradley e Harper. As elipses representam a forma como a energia é depositada no volume de acordo com o modelo de sputtering de Sigmund. (adaptado da referência [17])

Para um modelo tridimensional, a expressão da velocidade de erosão para uma superfície arbitrária é dada por:

$$v(\varphi, R_X, R_Y) = \frac{J}{n} Y_0(\varphi) \left[\cos(\varphi) - \Gamma_X(\varphi) \frac{a}{R_X} - \Gamma_Y(\varphi) \frac{a}{R_Y} \right] \quad (\text{A.5})$$

A equação do movimento é dada pela componente da velocidade de erosão ao longo da direção h , obtida escrevendo a velocidade em termos do referencial do laboratório e assumindo que a altura da superfície varia lentamente. Nessa situação, a altura em torno de um ponto da superfície pode ser aproximada por uma expansão em séries. Considerando apenas os termos de ordens menores, a evolução temporal da superfície pode ser simplificada para a seguinte equação [5]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_X \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_Y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} , \quad (\text{A.6})$$

onde $v_0 = J/nY_0(\theta)\cos(\theta)$ é a taxa de erosão da superfície plana, $v_X = Ja/nY_0(\theta)\Gamma_X(\theta)$ e $v_Y = Ja/n Y_0(\theta) \Gamma_Y(\theta)$.

Para uma descrição mais completa do fenômeno, termos relacionados a auto-difusão no sólido [8] são adicionados no modelo. Adiciona-se o termo B é dado por:

$$B = \frac{2D\gamma\sigma}{nk_B T} , \quad (\text{A.7})$$

onde D é a auto-difusividade da superfície, γ é a energia livre por unidade de área, σ é o número de átomos por unidade de área se movendo na superfície [5], e o termo $\eta(x, y, z)$ corresponde a ruído branco gaussiano com variância proporcional ao fluxo de íons J [3]. Desse modo, a equação (A.6) fica:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_X \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_Y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - B\nabla^2\nabla^2 h + \eta(x, y, t) \quad (\text{A.8})$$

A equação A.8 descreve satisfatoriamente bem a nanoestruturação em vários materiais isolantes, semicondutores e amorfos. No caso de metais, entretanto, a teoria não explica os fenômenos observados, devido ao termo $B\nabla^2\nabla^2 h$ estar muito simplificado para o caso de metais. Para corrigir esse termo, utiliza-se o modelo de instabilidade de Villain [13] (modelo originalmente desenvolvido para modificações de superfície durante crescimento epitaxial, mas satisfatoriamente utilizado para explicar as modificações devido à *sputtering* [3, 17]). De acordo com esse modelo, durante o início da nanoestruturação, a presença de barreiras de Ehrlich-Schwoebel [37, 38] faz com que átomos da superfície sujeitos a difusão não consigam ultrapassar degraus atômicas da superfície (como, por

exemplo, os limites de um terraço) e fiquem acumulados no degrau, criando assim uma corrente de difusão j_{ES} [17] da forma:

$$j_{ES} = \frac{Jl_s l_d}{2a_0} \nabla h \left[\left(1 + \frac{l_s}{l_d} + \frac{l_s}{a_0} \nabla h \right) \left(1 + \frac{l_d}{a_0} \nabla h \right) \right]^{-1}, \quad (\text{A.9})$$

onde J é o fluxo de íons, a_0 é o parâmetro de rede do material, l_s e l_d são chamados comprimento de Schwoebel e comprimento de difusão, respectivamente (mais detalhes presentes na referência [17]).

Valbusa *et al.* [14, 15] linearizaram a equação A.9 assumindo ∇h pequeno, de forma que o fluxo de superfície possa ser aproximado por:

$$j_{ES} \sim \frac{Jl_s l_d^2}{(l_s + l_d)} \nabla h, \quad (\text{A.10})$$

onde J é o fluxo de íons.

Dessa forma, a evolução da altura da superfície $h(x, y, t)$ devido ao mecanismo de instabilidade proposto por Villain pode ser expressado por:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\Omega \nabla j_{ES} = -\frac{JY_d l_s l_d \Omega}{2(l_s + l_d) a_0} \nabla^2 h = S_n \nabla^2 h, \quad (\text{A.11})$$

onde Ω é o volume atômico e Y_d está relacionado com a geração de defeitos pelo bombardeamento iônico [17].

Utilizando o termo da equação A.11 e a equação A.8, encontramos uma expressão para a evolução da altura de superfície incluindo os efeitos do modelo de Bradley e Harper juntamente com o mecanismo de modificação de superfície devido a presença de barreiras de Ehrlich-Schwoebel. De acordo com Valbusa *et al.* [3], a expressão dessa evolução é:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_X \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_Y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - \sum_n \left(D_n \frac{\partial^4 h}{\partial n^4} - S_n \frac{\partial^2 h}{\partial n^2} \right) - \eta(x, y, t), \quad (\text{A.12})$$

onde n representa as diferentes orientações cristalográficas. O termo Dn se refere a difusão ao longo da orientação cristalográfica n , enquanto o termo Sn se refere a contribuição da difusão relacionada com as barreiras de Ehrlich-Schwoebel. A equação A.12 explica, ao menos qualitativamente, os efeitos de nanoestruturação por bombardeamento iônico em metais [3].

B - Cálculo da espessura de penetração de Raios-X na matéria

Quando raios-X incidem na matéria, parte é transmitida e parte é absorvida pelo material. A absorção ocorre devido à vários fatores como espalhamento coerente e incoerente, ativação de fluorescência, produção de calor e excitação de fotoelétrons [41].

A atenuação total do feixe de raios-X incidente por uma camada infinitesimal de espessura dz de um dado material é dada por:

$$\frac{dI}{dz} = -\mu dz \quad (\text{B.1})$$

onde a constante de proporcionalidade μ , chamada coeficiente linear de absorção, é proporcional à densidade ρ do material, o que significa que a quantidade μ/ρ é uma propriedade do material e independe de seu estado físico. Essa razão μ/ρ é chamada coeficiente de absorção de massa. Para obter o coeficiente de absorção de massa de uma mistura de elementos (por exemplo, os aços utilizados nesta dissertação), basta calcular a média ponderada pelas frações de massa dos coeficiente de cada elemento da mistura [32].

Integrando a equação B.1 para uma amostra de espessura finita z , obtemos:

$$I_Z = I_0 e^{-\mu z} \quad (\text{B.2})$$

Para os comprimentos de onda utilizados em difração de raios-X, a maior contribuição para a absorção vem de transições eletrônicas dentro de um átomo do material, ou seja, da fluorescência. Esse processo ocorre quando um quantum de raios-X tem energia suficiente para ejetar um elétron de uma das camadas eletrônicas mais próximas ao núcleo do átomo da amostra, ocorrendo emissão de radiação chamada radiação fluorescente, que irradia para todas as direções e é idêntica à radiação produzida por aceleração de elétrons. Os elétrons sujeitos à esse processo são chamados fotoelétrons.

A dependência de μ com o comprimento de onda da radiação incidente é intimamente relacionada com a interação do feixe com a matéria. O comportamento do coeficiente μ em função do comprimento de onda do feixe é dividido em ramos semelhantes separados por uma descontinuidade chamada borda de absorção. Ao longo de cada ramo, μ varia com o comprimento de onda de acordo com a relação [32]:

$$\frac{\mu}{\rho} = K Z^3 \lambda^3 \quad (\text{B.3})$$

A atenuação de raios-X pela matéria limita a espessura de penetração do feixe, de modo que a difração ocorre apenas nas camadas mais próximas à superfície da amostra. A espessura de penetração dos raios-X incidentes depende do coeficiente de absorção do material para o comprimento de onda utilizado e das dimensões do feixe na superfície da espécie, que define o volume efetivo da amostra que é irradiado pelo feixe para o dado experimento.

Neste trabalho, trabalhamos o caso de absorção de raios-X por uma amostra plana em um difratômetro. Sendo assim, considere um feixe de intensidade I_0 com área unitária de seção de choque incidindo em uma área plana. Para atingir uma camada da amostra localizada a uma distância x a partir da superfície, o feixe percorrerá o caminho AB conforme ilustra a Figura 24.

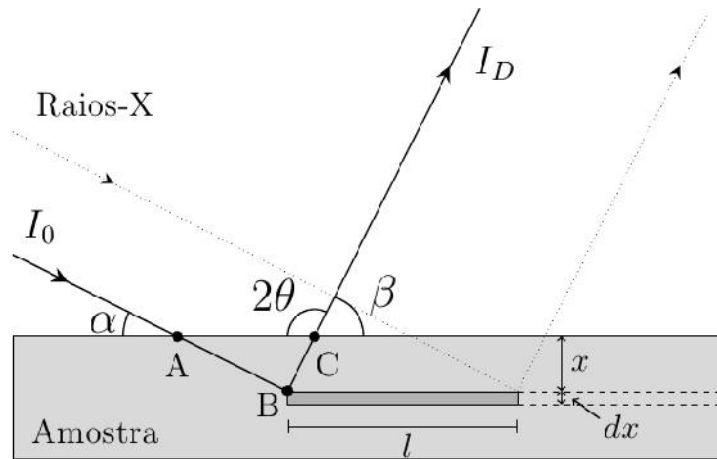


Figura 24: Esquema da geometria para o cálculo da penetração de raios-X utilizando um difratômetro.

A energia total que atinge uma camada nessa distância (camada com comprimento l e profundidade dx) será proporcional à $I_0 e^{-\mu AB}$ devido à absorção. A energia total difratada pela camada considerada é: $abl I_0 e^{-\mu AB} dx$, onde a é a fração do volume dos cristalitos que podem difratar para o ângulo analisado, e b é a fração da energia incidente difratada por unidade de volume. Essa intensidade difratada também é atenuada por absorção ao passar pelo caminho BC dentro da amostra por um fator $e^{-\mu BC}$. Sendo assim, a intensidade total difratada fora da amostra é dada por:

$$dI_D = abl I_0 e^{-\mu(AB+BC)} dx \quad (B.4)$$

Podemos escrever os caminhos expressos na equação e o comprimento l da camada considerada em termos dos ângulos de incidência do feixe e o ângulo do feixe difratado (ângulos α e β da figura, respectivamente), e da profundidade x . Temos:

$$l = \frac{1}{\sin \alpha} \quad AB = \frac{x}{\sin \alpha} \quad BC = \frac{x}{\sin \beta} \quad (B.5)$$

Desse modo, a intensidade total difratada por uma espessura dx pode ser escrita como:

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \alpha} \exp \left\{ -\mu \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right] \right\} dx \quad (B.6)$$

A intensidade total difratada pela amostra pode ser obtida pela integração da expressão B.6 para uma espessura infinita:

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} dI_D \quad (B.7)$$

Com isso, a intensidade total difratada pelo volume da amostra localizado entre a superfície e a profundidade x é expressada como uma fração da intensidade total difratada pela amostra, e é calculada como:

$$G_x = \frac{\int_{x=0}^x dI_D}{\int_{x=0}^{\infty} dI_D} = 1 - \exp \left\{ -\mu x \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right] \right\} \quad (\text{B.8})$$

Sendo assim, para um experimento envolvendo difratômetro e uma amostra plana, com os valores de α , β e μ do material analisado para o comprimento de onda do feixe da medida, a partir da equação B.8, o cálculo da profundidade de penetração x é realizado a partir de uma estimativa da porcentagem do sinal total a ser considerada.

Nesse trabalho, consideramos a espessura de penetração como a espessura cujo volume fornece 63% do sinal total medido, ou seja, $Gx = 0.63$. Essa estimativa foi adotada por facilitar as contas matemáticas envolvidas no cálculo e é uma estimativa razoável uma vez que a atenuação do feixe incidente cai exponencialmente em função da penetração do material. Sendo assim, temos:

$$\ln 0.37 = -1 = -\mu x \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right] \quad (\text{B.9})$$

Portanto, a partir da equação B.9, temos que a espessura de penetração dos raios-X no material estudado é:

$$x = \frac{1}{\mu \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right]} \quad (\text{B.10})$$

No caso de difração de raios-X à baixo ângulo, temos o ângulo α fixo. Cada reflexão hkl analisada possui um ângulo β diferente. O ângulo β está relacionado com o ângulo do detector em relação à amostra (ângulo 2θ , Figura B.1), que fornece a posição do

pico em um difratograma) a partir da relação $\beta = 180^\circ - 2\theta$. Desse modo, conhecendo a posição do pico de uma reflexão em um difratograma, calcula-se β . Os valores de β utilizados neste trabalho estão na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de beta calculados a partir da posição das reflexões analisadas

Reflexão analisada	Ângulo β (°)
$\gamma(111)$	129.31
$\gamma(200)$	120.99
$\gamma(220)$	91.49
$\gamma(311)$	70.23