

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TATIANA BENDO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL  
DE CAMADAS OBTIDAS EM FERRO PURO SINTERIZADO,  
ENRIQUECIDO SUPERFICIALMENTE E NITRETADO POR  
PLASMA**

FLORIANÓPOLIS  
2013



TATIANA BENDO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL  
DE CAMADAS OBTIDAS EM FERRO PURO SINTERIZADO,  
ENRIQUECIDO SUPERFICIALMENTE E NITRETADO POR  
PLASMA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria Maliska

Co-orientador: Dr. José Javier Saéz Acuña

FLORIANÓPOLIS  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bendo, Tatiana

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DE CAMADAS  
OBTIDAS EM FERRO PURO SINTERIZADO, ENRIQUECIDO  
SUPERFICIALMENTE E NITRETADO POR PLASMA / Tatiana Bendo ;  
orientador, Ana Maria Maliska ; co-orientador, José  
Javier Saéz Acuña. - Florianópolis, SC, 2013.  
169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Nitretação via  
Plasma DC. 3. Sinterização a plasma com enriquecimento  
simultâneo da superfície. 4. Caracterização estrutural e  
microestrutural de fases e precipitados via MET. I.  
Maliska, Ana Maria . II. Saéz Acuña, José Javier . III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

TATIANA BENDO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL  
DE CAMADAS OBTIDAS EM FERRO PURO SINTERIZADO,  
ENRIQUECIDO SUPERFICIALMENTE E NITRETADO POR  
PLASMA**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT).

Florianópolis, 11 de abril de 2013.

---

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Ana Maria Maliska, Dr.<sup>a</sup>.  
Orientadora - Presidente  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Paulo Fernando Papaleo  
Fichtner, Dr.  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. -  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Argemiro Soares da Silva  
Sobrinho, Dr.  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

---

Prof. Valderes Drago, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Henrique Cesar Pavanati,  
Dr.  
Instituto Federal de Santa Catarina



Aos meus pais, Luiz e Maria.  
Aos meus irmãos, Luiz Henrique e Luana.  
Ao meu namorado, Guilherme





## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais eu gostaria de agradecer:

À professora Ana Maria Maliska pela orientação, apoio e confiança durante estes seis anos, a quem admiro e devo especial gratidão. Ao meu co-orientador professor José Javier Saéz Acuña pela ajuda e paciência em etapas importantes do desenvolvimento deste trabalho, com quem muito aprendi.

À minha mãe, Maria P. Bendo e meu pai, Luiz Santos Bendo que me deram educação para ser uma cidadã de bom caráter. Aos meus irmãos, Luana e Luiz Henrique que sempre me acompanharam e apoiaram.

Aos amigos Patrícia, Misleine, Kétner, Deise, Nilda, Irene Cristina, Keila, Daliana, Janaina, Marcela, João Batista, Euclides, Fábio, Dani pela amizade e momentos alegres de risos e cumplicidade.

À Patrícia Bodanese Prates pelos ensinamentos em DRX e pela amizade.

Ao LCME e aos colegas do LCME, Deise e Eduardo Isoppo, pela atenção e apoio fundamental aos experimentos realizados.

Aos amigos e colegas do LabMat Fred, Ita, Vinícius, Cristiano, Gisele, Diego, Pedro, Milena, Hermann, Clarice e Renan por acompanharem minha jornada e pelo apoio e atenção nos experimentos realizados.

Aos professores Aloísio Nelmo Klein e Pedro Amadeu Naneti Bernardini pela solicitude, disponibilidade e por compartilharem seus conhecimentos que contribuíram com o desenvolvimento de minha pesquisa.

Ao Rogério, chefe de expediente do PGMAT, sempre muito prestativo ao longo destes anos.

Aos membros da banca professores Paulo Fernando Papaleo Fichtner, Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Aloísio Nelmo Klein, Valderes Drago e Henrique Cesar Pavanati, por aceitarem participar da avaliação e revisão deste trabalho.

Em especial, ao meu namorado Guilherme por todo carinho, companheirismo e atenção, sempre me apoiando em todos os momentos.

Ao povo brasileiro que através da CAPES e CNPQ forneceram o incentivo financeiro para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

Às pessoas que, de alguma forma, me ajudaram e que, por um lapso de memória cometi a injustiça de não agradecer nominalmente aqui.

A todos, muito obrigada.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.*

*Albert Einstein*



## RESUMO

Uma nova técnica para sinterizar materiais a partir do pó foi desenvolvida pelo LabMat-UFSC. Essa técnica baseia-se na tecnologia de plasma DC utilizando descarga luminescente anormal para a sinterização de compactados obtidos via MP (Metalurgia do Pó). Na sinterização a plasma, com o posicionamento das amostras no ânodo (configuração ânodo- cátodo confinado), é possível enriquecer a superfície das mesmas com elementos de liga metálicos, provenientes da composição do cátodo. Esta possibilidade de modificar as características superficiais dos componentes obtidos por MP é fundamental para várias aplicações e desempenho desses componentes. Por exemplo, aumentar a resistência ao desgaste. Neste trabalho, amostras de ferro puro, sinterizadas e enriquecidas superficialmente com molibdênio via plasma DC, foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação por plasma, modificando as propriedades mecânicas na região superficial das amostras resultando em uma região superficial mais endurecida. A presença de Mo na superfície da amostra leva a formação de microestruturas com diferentes morfologias dependentes da temperatura e do teor de nitrogênio no processo de nitretação. A análise microestrutural detalhada das camadas formadas foi realizada através de MO (Microscopia Ótica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difratometria de Raios-X). As distintas características morfológicas e composição das camadas desenvolvidas nas amostras enriquecidas e nitretadas foi especialmente analisada e discutida com base em resultados obtidos via MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão). A formação de nitretos mistos  $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N, na camada composta das amostras enriquecidas e nitretadas em alto potencial de nitrogênio foi discutido, levando a proposição de um modelo para seu desenvolvimento. Camadas superficiais obtidas após a nitretação sem precipitados visíveis por MO e MEV, mas com elevados valores de dureza, foram analisadas com base na teoria de nucleação e precipitação. Os perfis de microdureza obtidos confirmaram as alterações nas propriedades mecânicas. Este trabalho mostrou que a nitretação de compactados ferrosos enriquecidos superficialmente com Mo, melhora a dureza da camada nitretada, mesmo quando não ocorre a precipitação da camada composta. Valores de microdureza mais elevados foram obtidos nas amostras enriquecidas e nitretadas quando comparado as amostras de Fe puro nitretadas.

Palavras chave: Nitretação a plasma, enriquecimento superficial com Molibdênio, metalurgia do pó, Microscopia Eletrônica de Transmissão.

## ABSTRACT

A new technique for sintering materials from the powder was developed by Labmat-UFSC. This technique is based on plasma technology using abnormal glow discharges to sinter components produced by MP (Powder Metallurgy). In the plasma sintering, placing the samples on anode (confined anode-cathode), it is possible to introduce alloying elements from the cathode composition in sample's surface. The surface characteristics of sintered components play an important role in the application and performance of these components. In some applications, such as wear resistance, only a surface modification is sufficient to improve mechanical properties. In this work, samples of unalloyed iron, sintered and superficially enriched with molybdenum were plasma nitriding, modifying the mechanical properties in the sample surface. The presence of Mo in the sample's surface leads to the microstructures formation with different morphologies, depending on the temperature and the nitrogen content in the nitriding process. Detailed microstructural analysis of the layers formed was accomplished by OM (Optical Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray Diffraction). The distinct morphological characteristics and layers composition developed in Mo-enriched nitride samples was especially analyzed and discussed based on results obtained by TEM. The formation of mixed nitrides  $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N in compound layer of Mo-enriched nitrided samples at highest nitrogen potential was discussed and a model for the development of these nitrides was proposed. Surface layers obtained after nitriding without visible precipitates by OM and SEM, but with higher hardness values were analyzed based on the theory of precipitation. Analyses of microhardness profiles were performed to confirm the change in mechanical properties. This study demonstrated that the nitriding of iron sintered components and superficially enriched with Mo, improves the hardness of the nitrided layer with modification of the morphology and composition of precipitates.

Keywords: plasma nitriding, surface's enrichment with molybdenum, powder metallurgy, Transmission Electron Microscopy (TEM).





## INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica, modificado de (JONES, C.K.; MARTIN, S.W.; STRUGES, D.J.; HUDIS, M. 1975).</i> .....	36
<i>Figura 2 – Regiões de uma descarga luminescente anormal e distribuição do potencial entre os eletrodos cátodo-ânodo, adaptado de (CHAPMAN 1980).</i> .....	38
<i>Figura 3 - Desenho esquemático mostrando o posicionamento das amostras no ânodo durante o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo a plasma.</i> .....	41
<i>Figura 4 – Desenho esquemático das interações plasma-superfície ânodo durante período de potencial contínuo do plasma, modificada de (PAVANATI 2005).</i> .....	42
<i>Figura 5 - Desenho esquemático mostrando o posicionamento das amostras no cátodo durante o processo de nitretação a plasma.</i> .....	44
<i>Figura 6 - Desenho esquemático das interações do plasma próximas e na superfície do cátodo (modificada de (PAVANATI 2005)).</i> .....	45
<i>Figura 7 – Ilustração esquemática do desenvolvimento da camada composta para Fe puro nitretado. (a) Nucleação de <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>N após a solubilidade limite de nitrogênio na matriz ferrítica ser ultrapassada. (b) Se o potencial de nitrogênio for alto suficiente, <math>\epsilon</math>-Fe<sub>2,3</sub>N irá nuclear sobre <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>N. (c) Crescimento da camada composta <math>\epsilon/\gamma'</math>, adaptado de (HOSMANI,S.S.; SCHACHERL, R.E.; MITTEMEIJER, E.J. 2008).</i> .....	49
<i>Figura 8 - Diagrama de Lehrer, apud (HIRSCH, T.; CLARKE, T.G.R.; DA SILVA ROCHA, A. 2007).</i> .....	51
<i>Figura 9 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-N (WRIEDT, H.A.; GOKCEN, N.A.; NAFZIGER, R.H. 1987).</i> .....	57
<i>Figura 10 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>N (ICSD 2012).</i> .....	59
<i>Figura 11 – Micrografia eletrônica de varredura apresentando em detalhe a morfologia típica dos precipitados <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>N (precipitados maiores como “agulhas” ou “placas”). Os precipitados menores são <math>\alpha</math>”-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (MALISKA 1995).</i> .....	59
<i>Figura 12 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro <math>\epsilon</math>-Fe<sub>3</sub>N (ICSD 2012).</i> .....	60

<i>Figura 13 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro <math>\zeta</math>-Fe<sub>2</sub>N (ICSD 2012).</i>	61
<i>Figura 14 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro <math>\alpha''</math> - Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (ICSD 2012).</i>	62
<i>Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura apresentando em maior detalhe a morfologia típica dos precipitados <math>\alpha''</math>-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (MALISKA 1995).</i>	63
<i>Figura 16 – Diagrama de fases Fe-Mo, retirado de (GUILLERMET, A.F. 1982).</i>	65
<i>Figura 17 – Detalhe da interface de equilíbrio <math>\gamma</math>-Fe/<math>\alpha</math>-Fe do diagrama Fe-Mo, retirado de (GUILLERMET, A.F. 1982).</i>	66
<i>Figura 18 – Ilustração esquemática de clusters Me-N de monocamadas de Me. Adaptado de (MIYAMOTO, G.; TOMIO, Y.; AOTA, H.; OH-ISHI, K.; HONO, K.; FURUHARA, T. 2011).</i>	69
<i>Figura 19 – Desenho esquemático da região da lente objetiva – espécime em um MET, adaptada de (WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009) ....</i>	75
<i>Figura 20 – Desenho representativo do feixe de elétrons sendo difratado - linha pontilhada, adaptada de (WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009).</i>	77
<i>Figura 21 – Representação esquemática da seleção de feixes para formação de (a) imagem de campo claro (bright-field) e (b) campo escuro (dark-field), adaptada de (WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009) .....</i>	78
<i>Figura 22 –Projeção estereográfica de um cristal cúbico mostrando os principais planos para o eixo de zona [100].</i>	79
<i>Figura 23 – Padrão de difração de um cristal cúbico construído com o JEMS (STADELMANN 2012) para <math>\alpha</math>-Fe, eixo de zona [001] e spot central (000)-feixe direto.</i>	80
<i>Figura 24 – Relação geométrica para a difração de elétrons e o comprimento de câmara L, adaptada de (WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009).</i>	81
<i>Figura 25 - Sistema de enriquecimento e nitretação a plasma.</i>	84
<i>Figura 26 - Esquema do suporte utilizado nos tratamentos termoquímicos (sinterização com enriquecimento e nitretação a plasma). Suporte de nitretação confeccionado em aço ABNT (1020) e suporte de enriquecimento confeccionado em TZM (99,4 Mo).</i>	85
<i>Figura 27 - Sequência esquemática do processo de preparação de amostras de MET na geometria “cross-section”. (a) duas fatias da superfície da</i>	

<i>amostra são coladas face a face, (b) introdução dentro da haste de latão, (c) cilindro oco de latão (d) a haste com a amostra é inserida dentro do cilindro oco (e) seccionamento em discos de 300 µm de espessura, (f) o disco é polido até ficar com 70 - 100 µm de espessura.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 28 - Fatias de aproximadamente 300 µm de espessura, amostras prontas para as próximas etapas de preparação.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 29 - Acessório para polimento das amostras até uma espessura aproximada de 100 µm.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 30 - Gatan Dimple Grinder 656 – Equipamento para polimento e afinamento central da amostra. ....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 31 - Forma final (calota esférica) da amostra após o polimento no Gatan Dimple Grinder 656. ....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 32 - Precision Ion Polishing System-PIPS - Íon Milling Gatan 600 – Equipamento para polimento e afinamento final da amostra. ....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 33 - Esquema mostrando os feixes de Ar até a perfuração da amostra - desgaste final no “Precision Ion Polishing System” (PIPS) Íon Milling Gatan 600.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 34 – Etapas da extração por réplica de carbono, adaptado de (WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009).....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 35 - Imagem de MEV da superfície das amostras de Fe puro sinterizado (a) e Fe sinterizado e enriquecido com Mo (b). ....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 36 - Microscopia ótica da seção transversal de uma amostra de ferro sinterizada e enriquecida com molibdênio via plasma. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 37 - Perfil de concentração médio de molibdênio de amostras de ferro sinterizado e enriquecido superficialmente a plasma. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 38 – Espectro de DRX obtido da amostra de Fe puro sinterizado via plasma.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 39 – Espectro de DRX obtido da amostra sinterizada e enriquecida superficialmente com Mo via plasma. Em detalhe os picos entre 2θ (35° a 85°).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 40 - Micrografia superficial das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de Nitrogênio, (a) 540°C (N5TA) - (b) 450°C (N5TB) e em atmosfera com 75% de Nitrogênio, (c) 540°C (N75TA) - (d) 450°C (N75TB). ....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 41 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de N<sub>2</sub> (aumento de 200x) (a) N5TA- T = 540°C e (b)N5TB – T = 450°C;</i>	

<i>amostras nitretadas em atmosfera com 75% de N<sub>2</sub> (aumento de 200x) (c) N75TA- T = 540°C e (d)N75TB – T = 450°C.</i>	105
<i>Figura 42 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma N5TB, N5TA, N75TB e N75TA.</i>	106
<i>Figura 43 - Imagens MEV da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas, atmosfera com 5% de N<sub>2</sub> (a) 540 °C (E5TA) e (b) 450 °C (E5TB); 75% de N<sub>2</sub> (c) 540 °C (E75TA) e (d) 450 °C (E75TB).</i>	109
<i>Figura 44 - Amostra E5TA – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 5% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=540 °C aumentos 200 x(a) 500x(b). Amostra E5TB – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 5% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=450 °C aumentos 200 x(c) 500x(d).</i>	111
<i>Figura 45 - Amostra E75TA – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 75% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=540 °C aumentos 200 x(a) 500x(b). Amostra E75TB – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 75% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=450 °C aumentos 200 x(c) 500x(d).</i>	113
<i>Figura 46 - Micrografia MEV da secção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 5% N<sub>2</sub> - E5TA (a) e E5TB (b); com 75% N<sub>2</sub> – E75TA (c) e E75TB (d).</i>	114
<i>Figura 47 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas a plasma E5TB, E5TA, E75TB e E75TA.</i>	118
<i>Figura 48 – Análise dos padrões de DRX das amostras E5TA, E5TB e Fe enriquecido superficialmente com Mo.</i>	119
<i>Figura 49 – Representação esquemática de como foram medidos os valores de microdureza na região enriquecida e na base (Fe sinterizado).</i>	122
<i>Figura 50 – Medidas dos perfis de microdureza Vickers para as amostras enriquecidas com Mo e nitretadas, (a) nitretadas em 540 °C E5TA e E75TA; (b) nitretadas em 450 °C E5TB e E75TB.</i>	123
<i>Figura 51 – (a) Imagem MET campo claro (BF), (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD), (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao segundo anel de difração.</i>	126
<i>Figura 52 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 10 μm da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao primeiro anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão α-Fe (COD: 180969), base de dados ICSD)</i>	129

- Figura 53 - (a) Imagem MET campo claro (BF); (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) da região, (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao segundo anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão  $\alpha$ -Fe (COD: 180969) base de dados ICSD). ..... 131
- Figura 54 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão ICSD (COD: 180969)  $\alpha$ -Fe ). ..... 133
- Figura 55 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem de campo escuro (DF) obtida com a seleção de um spot do primeiro anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão 180969  $\alpha$ -Fe base de dados ICSD). ... 136
- Figura 56 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem de campo escuro (DF) obtida com a seleção de um spot indicado na imagem (segundo anel de difração). ..... 138
- Figura 57 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) com análise JEMS para a fase  $\alpha$ -Fe; (c) SAD com identificação dos pontos extras que aparecem fora dos anéis de difração – fase  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N..... 141
- Figura 58 – (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Padrão de difração elétrons de área selecionada (SAD) com análise JEMS para a fase  $\alpha$ -Fe; ..... 143
- Figura 59 – (a) Imagem de campo claro (BF) da superfície da amostra E75TA – amostra preparada através de extração por réplica de carbono, (b) SAD do precipitado indicado em (a); (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com a seleção das duas primeiras linhas de difração do padrão; (d) Análise JEMS com a fase de referência  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N..... 145
- Figura 60 – Imagem de alta resolução (HRTEM) de um dos precipitados apresentados na Figura 59(a). Nesse precipitado foi realizada a FFT apresentada e a partir da FFT foi realizada a medida das distâncias interplanares para os dois spots que aparecem na figura,  $d_{111} \approx 2,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . ..... 147
- Figura 61 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente a 10  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD)..... 149

*Figura 62 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente a 120  $\mu\text{m}$  da superfície com precipitados  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N; (b) Maior aumento da mesma região (c) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD).....151*

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Dados termodinâmicos de alguns nitretos (apud (DJEGHLAL, M.E.; BARRALLIER, L. 2003) .....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 2 - Parâmetros para sinterização com enriquecimento superficial simultâneo com Mo. ....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos ciclos de nitretação a plasma das amostras.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 4 - Nomenclatura adotada para as amostras relacionadas aos processos realizados. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 5 – Características entre as camadas desenvolvidas nas amostras de Fe puro nitretadas – Medidas das espessuras das camadas composta e de difusão e as fases presentes nas camadas. ....</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 6 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 51(b); (b) Padrão de referência para a fase <math>\gamma</math>-Mo<sub>2</sub>N da base de dados ICSD (COD: 158843); (c) Padrão de referência para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 01-077-1545).....</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 7 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 52(b); (b) Padrão de referência para a fase <math>\alpha</math>-Fe da base de dados ICSD (COD: 180969); (d) Padrão de referência para a fase Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 000657296). ....</i>	<i>130</i>
<i>Tabela 8 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 53(b); (b) Padrão de referência para a fase <math>\alpha</math>-Fe da base de dados ICSD (COD: 180969). ....</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 9 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 54(b); (b) e (c) Padrões de referência para a fase <math>\alpha</math>-Fe e da solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD: 000657296), respectivamente. ....</i>	<i>134</i>
<i>Tabela 10 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 55(b); (b) Padrão de referência para a fase <math>\alpha</math>-Fe base de dados ICSD (COD: 180969). ....</i>	<i>137</i>
<i>Tabela 11 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 56(b); (b) e (c) Padrões de referência para a fase <math>\alpha</math>-Fe e da solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD: 000657296), respectivamente;</i>	

(d) Padrão de referência para a fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N da base de dados ICSD (COD: 79982); (e) Padrão de referência para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N da base de dados ICSD (COD: 60195)..... 140

Tabela 12 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 57(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N da base de dados ICSD (COD: 60195); (c) e (d) Padrões de referência para a fase  $\alpha$ -Fe e da solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD:000657296), respectivamente. .... 142

Tabela 13 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 58(c); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe da base de dados ICDD (COD: 03-065-4899)..... 144

Tabela 14 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 59(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N da base de dados ICSD (COD: 158843); (c) Padrão de referência para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 01-077-1545)..... 146

Tabela 15 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 61(b); (c) Padrão de referência para a fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N da base de dados ICSD(COD: 79983)..... 150

Tabela 16 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 62(c); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe; (c) Padrão de referência para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N da base de dados ICDD (COD: 00-006-0627). .... 152



## **LISTA DE ABREVIACÕES**

MP – Metalurgia do Pó  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MO – Microscopia Ótica  
DRX – Difractometria de Raios-X  
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão  
DC – Corrente Contínua (Direct Current)  
CCC – Cúbica de Copo Centrado  
CFC – Cúbica de Face Centrada  
HC – Hexagonal Compacta  
TCC – Tetragonal de Corpo Centrado  
GP – Guinier Preston  
BF – Campo Claro (Bright Field)  
DF – Campo Escuro (Dark Field)  
SAD – Difração de Elétrons de Área Seleccionada (Selected Area Diffraction)  
CCD – Dispositivo de Carga Acoplada (Charge Coupled Device)  
CBED – Difração de Elétrons de Feixe Convergente (Convergent Beam Electron Diffraction)  
NBD – Nanofeixe de Elétrons Difractados (Nanobeam Electron Diffraction)  
HRTEM – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (High Resolution Transmission Electron Microscopy)  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
TZM – Denominação da liga base Molibdênio ( Titânio-Zircônio-Molibdênio)  
EDX – Energia Dispersiva de Raios-X  
ICDD – International Centre for Diffraction Data  
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database  
DE – Difração de Elétrons  
JEMS – Java Electron Microscopy Software.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Processamento por Plasma - Enriquecimento e nitretação. ...</b>	<b>35</b>
3.1.1	Introdução .....	35
3.1.2	Plasma e a arquitetura de uma descarga luminescente anormal.....	35
3.1.3	Principais reações no plasma .....	38
3.1.4	Configuração do plasma durante o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo (amostras sobre o ânodo) .....	40
3.1.5	Configuração do plasma durante o processo de nitretação (amostras sobre o cátodo) .....	43
3.1.6	Mecanismos de formação da camada nitretada.....	45
3.1.7	Crescimento e características da camada nitretada .....	48
<b>3.2</b>	<b>Formação de fases e precipitados no estado sólido.....</b>	<b>52</b>
3.2.1	Solução sólida substitucional .....	53
3.2.2	Solução sólida intersticial.....	55
<b>3.3</b>	<b>Sistema Fe-N – morfologia e a estrutura cristalográfica dos nitretos de Ferro.....</b>	<b>56</b>
3.3.1	Introdução .....	56
3.3.2	A Fase $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N .....	58
3.3.3	A Fase $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N .....	59
3.3.4	A fase $\xi$ -Fe <sub>2</sub> N .....	60
3.3.5	A fase $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> .....	61
3.3.6	A mudança de fase $\epsilon \rightarrow \xi$ .....	63
3.3.7	Outras fases .....	64
<b>3.4</b>	<b>Sistema Fe-Mo - Fases e precipitados formados no sistema Fe-Mo. ....</b>	<b>64</b>
<b>3.5</b>	<b>Sistema Fe-Mo-N - Fases e precipitados formados .....</b>	<b>67</b>
3.5.1	Introdução .....	67
3.5.2	Solubilidade e interações no sistema Fe-Mo-N .....	67
<b>3.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão difração de elétrons</b>	<b>74</b>
3.6.1	Introdução .....	74
3.6.2	Alguns fundamentos de MET e difração de elétrons.....	74
3.6.3	Padrões de difração de elétrons .....	79

<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>83</b>
<b>4.1</b>	<b>Pós usados</b> .....	<b>83</b>
<b>4.2</b>	<b>Processamento e tratamento das amostras a plasma</b> .....	<b>83</b>
<b>4.3</b>	<b>Processamento das amostras</b> .....	<b>85</b>
4.3.1	Sinterização e enriquecimento a plasma das amostras .....	85
4.3.2	Nitretação a plasma .....	86
<b>4.4</b>	<b>Técnicas de análise</b> .....	<b>88</b>
4.4.1	Análise superficial com MEV e perfil de concentração de Mo .....	88
4.4.2	Análise estrutural com DRX .....	88
4.4.3	Análise microestrutural com MO e MEV .....	89
4.4.4	Microdureza das camadas .....	89
4.4.5	Análise nanoestrutural com MET .....	89
4.4.6	Preparação das amostras para MET .....	90
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>97</b>
<b>5.2</b>	<b>Sinterização e enriquecimento via plasma DC: amostras sinterizadas de Fe puro e amostras sinterizadas e enriquecidas superficialmente com Mo</b> .....	<b>97</b>
5.2.1	Análise superficial das amostras sinterizadas .....	97
5.2.2	Análise da camada enriquecida com Molibdênio .....	99
5.2.3	Análise estrutural das amostras sinterizadas - Ferro puro e Fe enriquecido superficialmente com Molibdênio .....	101
<b>5.3</b>	<b>Amostras de Fe puro nitretadas via plasma DC</b> .....	<b>102</b>
5.3.1	Análise da superfície das amostras de Fe puro nitretadas .....	102
5.3.2	Análise da microestrutura das amostras de Fe puro nitretadas .....	104
5.3.3	Análise estrutural das amostras de Ferro puro nitretadas .....	106
<b>5.4</b>	<b>Amostras enriquecidas com Mo e nitretadas via plasma DC</b>	<b>108</b>
5.4.1	Análise da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas .....	108
5.4.2	Análise da microestrutura das amostras enriquecidas e nitretadas .....	110
5.4.3	Análise estrutural das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas .....	117
5.4.4	Análise da microdureza das amostras .....	122
5.4.5	Análise nanoestrutural das amostras enriquecidas e nitretadas .....	125
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS</b> .....	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>157</b>

<b>7.1</b>	<b>Conclusões principais do trabalho.....</b>	<b>157</b>
<b>7.2</b>	<b>Sugestões .....</b>	<b>158</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>161</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Um crescente interesse em componentes mecânicos obtidos por Metalurgia do Pó (MP) tem rendido muitas pesquisas e desenvolvimento nessa área. Entre as várias etapas de processamento de materiais obtidos por MP, a sinterização do compactado é bastante importante. O LabMat-UFSC desenvolveu uma técnica alternativa de sinterização que utiliza a tecnologia de plasma (MALISKA, 1995; PAVANATI, 2005; HAMMES, 2006). O processamento de materiais através de descargas elétricas, mais precisamente, descarga luminescente anormal, apresenta algumas vantagens sobre os métodos de sinterização tradicionais. Por exemplo, comparando a sinterização a plasma com a sinterização em fornos resistivos, o processo via plasma apresenta atmosferas mais puras, formação de radicais que auxiliam na redução de eventuais óxidos, quebra de moléculas orgânicas, baixa emissão de poluentes na atmosfera e uma vantagem importante para esta pesquisa, que é a possibilidade da utilização da pulverização catódica para o enriquecimento superficial do material durante a sinterização.

Modificações da composição e morfologia de superfícies de peças produzidas por MP têm sido obtidas usando técnicas baseadas na tecnologia de plasma. A adição de elementos de ligas na superfície de componentes sinterizados vem sendo estudada e desenvolvida pelos pesquisadores do LabMat-UFSC (HAMMES, 2006; PAVANATI, 2005; HAMMES, BINDER, *et al.*, 2006; PAVANATI, MALISKA, *et al.*, 2005; BENDO, 2009). Utilizando-se um reator a plasma, átomos do elemento de liga são pulverizados por bombardeamento de íons e partículas neutras rápidas do gás e depositados na superfície dos componentes sinterizados. Por um processo de difusão, os átomos depositados na superfície formam uma camada, de alguns micrometros de profundidade, enriquecida com o elemento de liga desejado.

Além de enriquecer a superfície é possível, no mesmo ciclo, realizar o tratamento de nitretação. A nitretação por plasma pode ser pensada também como um tratamento termoquímico de enriquecimento superficial, que consiste no endurecimento do material pela incorporação de nitrogênio intersticial numa região superficial do material e pela precipitação de nitretos (mais duros que a matriz) na região modificada pela incorporação do nitrogênio. Em geral, esse processo de endurecimento superficial através da nitretação, também tende a aumentar a resistência à corrosão, ao desgaste, ao atrito e à fadiga (UMA DEVI, CHAKRABORTY e MOHANTY, 1999; UMA

DEVI e MOHANTY, 1998; MENTHE e RIE, 1999). A nitretação a plasma é um processo ambientalmente favorável, não poluente, possui menor tempo de tratamento quando comparada aos processos convencionais a gás. Pode ser realizada em temperaturas relativamente baixas e ainda não acarreta distorção dimensional em peças e componentes sendo por isso, mais adequada aos materiais sinterizados (MALISKA, PAVANATI e MUZART, 2003; MOLINARI, TESI, *et al.*, 2001).

A nitretação de ferro sinterizado e enriquecido superficialmente com molibdênio já foi estudada quanto aos parâmetros de nitretação em trabalhos anteriores (HAMMES, 2006; BENDO, PAVANATI, *et al.*, 2011). As amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas apresentaram valores de dureza maiores do que as de ferro puro nitretadas. Além disso, as amostras enriquecidas com molibdênio apresentaram microestrutura com precipitados bastante distintos dos precipitados normalmente observados nas amostras de ferro puro nitretadas. Entretanto, detalhes do comportamento de crescimento, as relações de fases e a microestrutura desses tipos de precipitados ainda não foram estudadas. O que já se sabe é que a adição de molibdênio conduziu ao endurecimento estrutural das camadas nitretadas.

Para avaliar os detalhes destes precipitados, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica fundamental de caracterização. Esses microscópios abriram caminho para a realização de investigações cristalográficas, morfológicas e químicas de materiais em nano-escala ou escala atômica. Este trabalho está baseado no estudo da precipitação fina na liga Fe-Mo desenvolvida nas camadas superficiais após a nitretação das peças sinterizadas. Para isso a caracterização estrutural e microestrutural desses precipitados foram realizadas através da microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), com ênfase para a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Nas seções a seguir pretende-se justificar a relevância do presente estudo sobre as modificações microestruturais relacionadas à presença de molibdênio e a forma como esta afeta as propriedades do ferro sinterizado após nitretado. Será dado ênfase na investigação cristalográfica da estrutura cristalina dos nitretos precipitados nas diferentes camadas das amostras enriquecidas com molibdênio.

Por fim, vamos resumir os resultados obtidos nesse trabalho e discutir perspectivas futuras em termos de processamento e métodos para obtenção e preparação de amostras para a caracterização nanoestrutural.



## 2 OBJETIVOS

Os objetivos principais desta pesquisa são:

- ✓ Estudar o efeito da nitretação a plasma sobre a microestrutura de componentes sinterizados enriquecidos superficialmente com Mo.
- ✓ Estudar o desenvolvimento de diferentes microestruturas e as fases que se desenvolvem em amostras superficialmente enriquecidas com Mo.
- ✓ Entender como a presença de Mo afeta a microestrutura e propriedades das camadas nitretadas.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processamento por Plasma - Enriquecimento e nitretação.

##### 3.1.1 Introdução

A nitretação por plasma é um tratamento termoquímico superficial, que apesar de sua patente ter sido requerida em 1930 (JINDAL, P.C., 1978), somente no início dos anos 70 é que o processo começou a ser utilizado em escala industrial. Isto ocorreu devido as dificuldades iniciais em manter a descarga elétrica estável. A nitretação por plasma pode ser considerada uma forma de enriquecimento superficial. No entanto, o enriquecimento de superfícies metálicas por plasma, utilizando outros elementos químicos que não os elementos não-metálicos (N, C, S, por exemplo), foi iniciada somente a partir da década de 80. Desde então a possibilidade de enriquecer por plasma a superfície com elementos metálicos (Mo, Cr, Si, Mn, etc.) vem atraindo cada vez mais pesquisadores e sendo objeto de muitos estudos atuais sobre o assunto (ASM HANDBOOK, 1994; JIANG, JIAHE, *et al.*, 2003; PAVANATI, LOURENÇO, *et al.*, 2007; PAVANATI, MALISKA, *et al.*, 2005). Em muitas aplicações tecnológicas, melhorar o desempenho do componente na região superficial é suficiente para garantir a funcionalidade deste como um todo. O processo de nitretação a plasma pode melhorar algumas propriedades superficiais dos aços, como aumento da resistência ao desgaste, aumento da dureza superficial e maior resistência à corrosão e oxidação. A introdução de um elemento de liga, em nosso caso o Mo, pode conferir melhorias como endurecimento da matriz, devido à presença do Mo em solução sólida e formação de precipitados cerâmicos, ou intermetálicos que podem aumentar o desempenho do componente obtido por MPF (Metalurgia do Pó Ferrosa).

##### 3.1.2 Plasma e a arquitetura de uma descarga luminescente anormal

Em geral, um plasma consiste de uma mistura de elétrons, íons e espécies neutras. Embora existam cargas livres em um plasma, as cargas negativas e positivas se compensam em média, de forma que um plasma é eletricamente neutro. Plasmas podem ser gerados pela passagem de uma corrente elétrica através de um gás. Visto que gases a temperatura ambiente são bons isolantes, um número suficiente de portadores de cargas deve ser gerado para fazer o gás eletricamente condutor. Esse processo é conhecido como ruptura dielétrica, ou apenas ruptura do gás.

Esse momento descreve a transição de descarga escura para a descarga luminescente e a descarga torna-se auto-sustentável. Existe uma série de caminhos pelos quais isso pode ser realizado. A passagem de uma corrente elétrica através de um gás entre dois eletrodos imersos nesse gás gera uma descarga. Tanto as características da descarga elétrica gerada quanto a manutenção da mesma dependem da geometria dos eletrodos, do material do qual são constituídos, da tensão elétrica aplicada, da pressão de trabalho e da natureza do gás (CHAPMAN, 1980; CONRADS e SCHMIDT, 2000).

A Figura 1 ilustra a forma na qual uma descarga luminescente é formada em um gás a baixa pressão com uma fonte de alimentação DC.

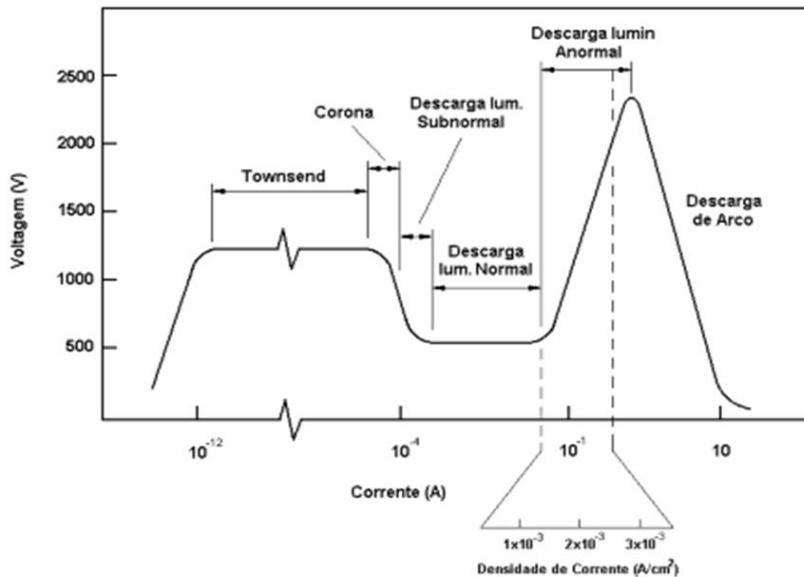


Figura 1 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica, modificado de (JONES, MARTIN, et al., 1975).

Quando uma voltagem é aplicada, um fluxo de corrente muito pequeno é gerado. Isso ocorre devido à presença ainda pequena de íons e elétrons resultantes no gás. Inicialmente a corrente é praticamente constante. Quando a voltagem é aumentada, energia suficiente é transferida para as partículas carregadas, de forma que elas produzem mais partículas pelas colisões com os eletrodos e com os átomos neutros do gás. Com o aumento da criação de carga há um aumento na densidade de corrente, que aumenta continuamente, mas a voltagem é

limitada pela voltagem de saída da fonte de potência. Essa região é conhecida como descarga Townsend. Eventualmente, uma avalanche ocorre. Íons colidem com o cátodo, provocando a emissão de elétrons secundários, os quais formam mais íons pela colisão com os átomos neutros do gás. Estes íons retornam ao cátodo, produzem mais elétrons, que por sua vez produzem mais íons. Quando o número de elétrons gerados é apenas suficiente para produzir íons para gerarem o mesmo número de elétrons, a descarga é auto-sustentável. O gás começa a brilhar, a voltagem cai e a corrente sobe abruptamente, esse ponto é chamado de descarga normal. Inicialmente o bombardeamento das espécies sobre o cátodo não é uniforme. Quanto mais energia é fornecida, o bombardeamento aumenta, cobrindo toda a superfície do cátodo até que uma densidade de corrente quase uniforme é alcançada. Nesse momento, o aumento da corrente e da tensão crescem com certa proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Esse modo é conhecido como descarga luminescente anormal e é o mais utilizado para processos de pulverização, deposição e nitretação (CHAPMAN, 1980; CONRADS e SCHMIDT, 2000).

Em uma descarga luminescente anormal, que é o tipo de descarga utilizada nesse trabalho, é possível identificar três regiões distintas e características de descarga elétrica em regime anormal. Essas três regiões podem ser visualizadas na Figura 2, sendo: bainha catódica, região luminescente e bainha anódica. Nesse caso, o cátodo é polarizado negativamente e o ânodo permanece aterrado (potencial nulo).

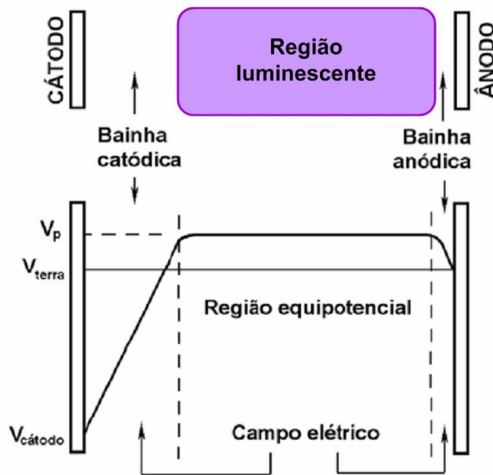
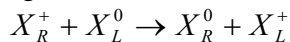


Figura 2 – Regiões de uma descarga luminescente anormal e distribuição do potencial entre os eletrodos cátodo-ânodo, adaptado de (CHAPMAN, 1980).

Na região central, região luminescente, o gás ionizado é uma mistura praticamente neutra de cargas (íons e elétrons) e partículas neutras do gás, apresentando um potencial  $V_p$  (potencial do plasma). Na região da bainha catódica o campo elétrico é intenso sendo responsável pela grande aceleração das espécies carregadas eletricamente. Na bainha anódica o campo elétrico gerado é de baixa intensidade, portanto, elétrons de maior energia conseguem chegar ao ânodo. Nessa região o bombardeamento iônico praticamente não produz interações relevantes com a superfície do ânodo. Porém, quando se utiliza fontes de tensão pulsada, o bombardeamento iônico sobre o ânodo se torna importante (MASON e ALLOT, 1994).

### 3.1.3 Principais reações no plasma

Os íons e neutros rápidos originários da região luminescente da descarga e na superfície cátodo/ânodo são acelerados em direção ao cátodo pela brusca queda de potencial da curta região escura do cátodo (bainha catódica). A energia cinética dos íons é moderada pela transferência simétrica de carga, isto é:



Onde o sinal “+” representa os íons e “0” representa átomos e moléculas neutras do gás. Os índices “R” e “L” representam rápido e lento, respectivamente.

Na bainha catódica, o íon rápido ( $X^+$ ) pode colidir com um átomo ou molécula neutra do gás ( $X^0$ ) que não sofre os efeitos do campo elétrico, sendo por isso lento. Nesta colisão o íon rouba um elétron da partícula neutra, ou seja, ocorre a troca de cargas simétrica. Forma-se assim, um novo íon ( $X^+$ ) menos energético. Este íon é então acelerado do ponto onde ocorreu a colisão. O íon que perdeu carga, transformando-se em um átomo neutro ( $X^0$ ), segue como partícula neutra rápida em direção ao cátodo (BUDTZ-JORGENSEN, BOTTIGER e KRINGHOJ, 2001).

A importância dos átomos neutros rápidos (ou neutros rápidos) produzidos nas colisões de troca simétrica de carga foi evidenciada nas pesquisas de Mason e Allott (MASON e ALLOT, 1994). Os autores estudaram a importância do fluxo de energia dos íons e átomos neutros, e formularam expressões matemáticas para estimar o fluxo de energia dessas espécies bombardeando o cátodo. Eles observaram que o fluxo total de neutros rápidos que bombardeiam o cátodo é, pelo menos, duas vezes superior ao fluxo de íons. Embora a energia dos neutros rápidos seja inferior a dos íons, ela é suficientemente grande para produzir as principais reações físicas observadas no cátodo, como a emissão de elétrons secundários e a pulverização catódica.

A distribuição de energia de átomos ejetados do material do cátodo, ionizados na região luminescente e acelerados novamente em direção ao cátodo foi estudada pelos pesquisadores van Straaten, Bogaers e Gijbels (VAN STRAATEN, BOGAERTS e GIBELS, 1995). Em seu trabalho eles observaram que a maioria desses íons atinge o cátodo com a energia máxima possível, isto é, equivalente à tensão aplicada ao cátodo. Pode-se dizer, dessa maneira, que a maioria dos íons metálicos não perde energia ao atravessarem a bainha catódica. Os íons metálicos energéticos, apesar de estarem presentes em quantidades muito menores do que os íons e neutros rápidos de X possuem energia maior. Além disso, Mason e Pichiling (MASON e PICHILINGI, 1994) sugerem que a auto-pulverização catódica em descargas elétricas, trabalhando com pressões relativamente elevadas (acima de 650 Pa), se torne um mecanismo bastante importante no processo de erosão do cátodo. Outras reações de grande importância devido ao bombardeamento catódico são o aquecimento do cátodo, implantação da

espécie no interior do material bombardeado com rearranjo estrutural (aumento da densidade de defeitos) e reflexão ou neutralização dos íons.

Como já citado, o bombardeamento do cátodo produz aquecimento deste. Se a temperatura do cátodo for maior que a do ânodo (o que geralmente ocorre) então existe um fluxo de calor sentido cátodo-ânodo. O calor é transmitido ao ânodo por convecção e radiação térmica (DAVIS e VANDERSLICE, 1963; CHAPMAN, 1980).

Os átomos pulverizados do cátodo são termalizados a uma determinada distância do cátodo, sendo que a partir deste momento a movimentação dos mesmos é dominada principalmente pela difusão em fase gasosa. A maior parte desses átomos difunde em direção ao cátodo. Segundo Mason e Pichiling (MASON e PICHILINGI, 1994), 90% dos átomos pulverizados retornam ao cátodo, tanto por difusão como por ionização. A fração menor destes átomos difunde em direção ao ânodo, sendo então depositados em sua superfície. Os átomos termalizados que chegam ao ânodo se depositam com temperatura equivalente à temperatura do ânodo. Segundo Chapman (CHAPMAN, 1980), esse fenômeno denominado de nucleação do “filme” conduz à formação de ilhas de átomos (10 a 100 átomos) que por sua vez crescem até que uma ilha entre em contato com a outra atingindo a condição de continuidade do “filme”.

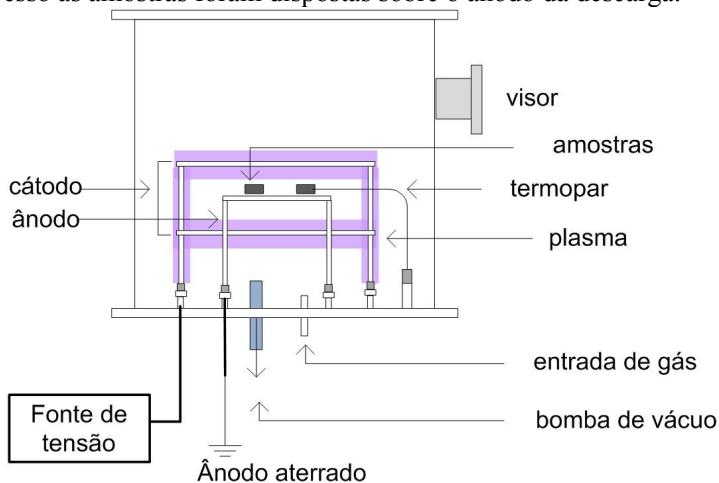
Em temperaturas mais elevadas os átomos possuem maior mobilidade fazendo que ocorra a difusão de átomos do “filme” para o substrato e vice-versa, favorecendo a homogeneização do “filme” (CHAPMAN, 1980).

#### *3.1.4 Configuração do plasma durante o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo (amostras sobre o ânodo)*

No processo de sinterização por plasma DC, a amostra pode ser posicionada sobre o cátodo, ou sobre o ânodo da descarga. Em qualquer dessas posições a amostra é aquecida até temperaturas elevadas, o suficiente para a sinterização. Sendo disposta sobre o cátodo, a amostra é bombardeada pelos íons e átomos neutros rápidos, ocorrendo uma série de reações, conforme visto anteriormente, e com geração de calor e aquecimento da amostra. Quando posicionada sobre o ânodo, a amostra permanece aterrada e o aquecimento se dá principalmente por radiação térmica, devido ao ânodo estar próximo e envolvido pelo cátodo que sofre bombardeamento das espécies energéticas (DAVIS e VANDERSLICE, 1963; MASON e ALLOT, 1994; VAN STRAATEN, BOGAERTS e GIBELS, 1995). Esta configuração é chamada de configuração ânodo-confinado. Um esquema do posicionamento das



amostras no reator a plasma durante o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo é apresentado na Figura 3, nesse processo as amostras foram dispostas sobre o ânodo da descarga.



*Figura 3 - Desenho esquemático mostrando o posicionamento das amostras no ânodo durante o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo a plasma.*

O mecanismo, onde átomos metálicos termalizados atravessam o espaço entre o cátodo e a amostra (ânodo), depositando-se na superfície da mesma e difundindo-se para seu interior, pode ser entendido como um processo de enriquecimento superficial. A Figura 4 ilustra esse mecanismo.

A amostra nestas condições passa por processo de aquecimento e deposição de átomos provenientes do cátodo. Assim, é possível realizar a sinterização de componentes com enriquecimento superficial simultaneamente, com o elemento de liga determinado pela composição química do cátodo.



representa as principais espécies energéticas que interagem com a superfície do ânodo durante o processo de sinterização e enriquecimento superficial. A escolha para a amostra ser sinterizada e enriquecida sobre o ânodo está baseada em estudos prévios sobre o enriquecimento superficial com molibdênio durante a sinterização por plasma (HAMMES, 2006). Os estudos demonstraram uma maior taxa de deposição de molibdênio na superfície da amostra quando essas são tratadas sobre o ânodo da descarga. Quando as amostras estão sobre o ânodo, os átomos do cátodo pulverizados se depositam sobre o ânodo com maior facilidade, devido à geometria do suporte de tratamento. Enquanto que, quando as amostras estão sobre o cátodo, a deposição lateral é muito maior que a da superfície.

### *3.1.5 Configuração do plasma durante o processo de nitretação (amostras sobre o cátodo)*

No processo de nitretação por plasma as amostras são posicionadas sobre o cátodo da descarga, como está demonstrado esquematicamente na Figura 5, e recebem o bombardeamento das espécies energéticas do plasma.

No processo de nitretação por plasma, geralmente se faz uso da mistura gasosa  $N_2/H_2$ , cujas moléculas inertes podem ser principalmente ionizadas, dissociadas ou sofrerem excitação. Essas reações ocorrem na região luminescente do plasma e são determinadas, principalmente, pelas colisões entre elétrons energéticos – moléculas do gás. Os íons formados na região luminescente são acelerados em direção ao cátodo. Esses íons ao colidirem com o cátodo podem causar a emissão de elétrons secundários, que são acelerados em direção a região luminescente, contribuindo novamente para realizarem novas ionizações, dissociações ou excitação de átomos e moléculas.

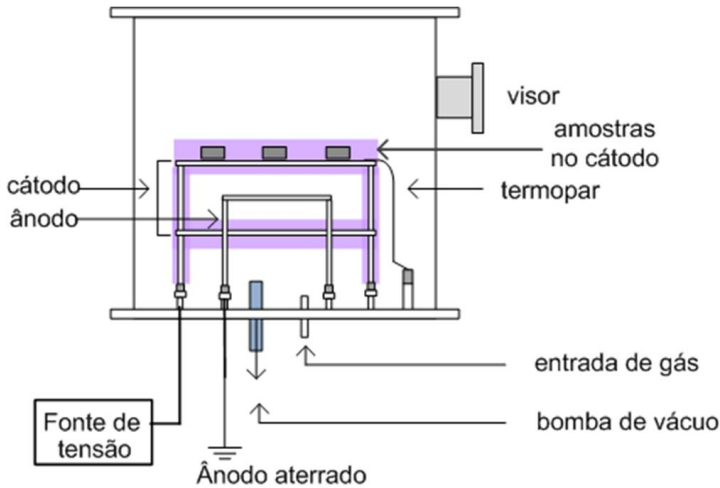


Figura 5 - Desenho esquemático mostrando o posicionamento das amostras no cátodo durante o processo de nitretação a plasma.

A forte queda de potencial entre a região luminescente e o cátodo é igual à soma da tensão de polarização do cátodo ( $V$ ) mais o potencial do plasma ( $V_p$ ) fazendo com que íons e neutros rápidos (ou moléculas neutras do gás) sejam fortemente acelerados em direção ao cátodo. Os átomos metálicos pulverizados do cátodo devido ao bombardeamento dos íons e neutros rápidos podem sofrer ionização ao colidirem com os elétrons energéticos. Esses íons metálicos também irão ser acelerados em direção ao cátodo, contribuindo com a pulverização. Van Straten, Bogaers e Gijbels (VAN STRAATEN, BOGAERTS e GIBELS, 1995) verificaram em seus estudos, que estes íons bombardeiam o cátodo com energia da ordem de  $V+V_p$ , ou seja, possuem alta energia e sendo até mais energéticos que os íons e moléculas neutras do gás. Embora os íons metálicos sejam mais energéticos, eles estão presentes em quantidades muito menores do que os íons e moléculas neutras. A Figura 6 ilustra as principais reações do plasma que ocorrem próximas e na superfície do cátodo.

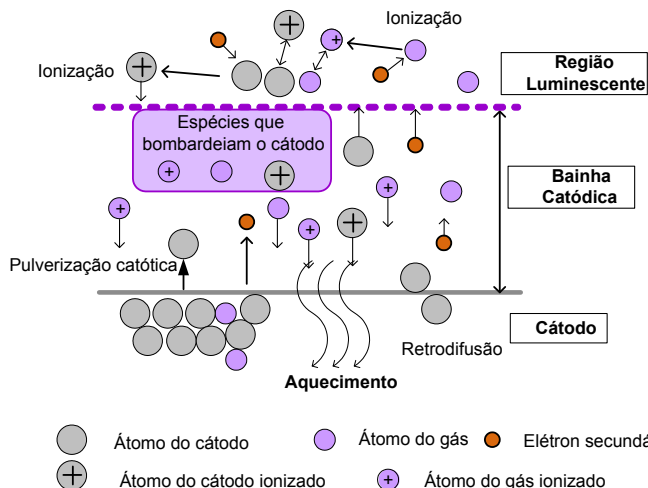


Figura 6 - Desenho esquemático das interações do plasma próximas e na superfície do cátodo (modificada de (PAVANATI, 2005)).

Da colisão com os íons e neutros rápidos com o cátodo resultam uma série de reações físicas observadas no cátodo. Entre elas, as mais importantes são: emissão de elétrons secundários, pulverização catódica, aquecimento do cátodo, implantação da espécie no interior do cátodo e rearranjo estrutural com aumento na densidade de defeitos (BUDTZ-JORGENSEN, BOTTIGER e KRINGHOJ, 2001).

### 3.1.6 Mecanismos de formação da camada nitretada

O tratamento superficial de nitretação realizado pela indústria é geralmente realizado por meios convencionais, como a nitretação gasosa e a nitretação líquida em banho de sais. A nitretação por plasma é um processo mais recente, que devido sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, baixo custo de operação e adequação à legislação ambiental, vem fazendo com que este processo assumira uma posição de destaque dentre os tratamentos superficiais atuais (LEI e ZHANG, 1997; SHARMA, SAIKA, *et al.*, 2006; MALISKA, KLEIN e DE SOUZA, 1995).

Apesar das grandes vantagens e recentes aplicações tecnológicas do processo de nitretação por plasma, ainda não se conhece a totalidade dos efeitos microestruturais desse mecanismo, bem como dos processos físico-químicos que ocorrem no plasma  $N_2/H_2$  e a superfície das amostras em tratamento. Muitos estudos têm sido realizados com objetivos de definir e elucidar o mecanismo.

Hudis (HUDIS, 1973) em seus estudos sobre a íon-nitretação (assim era denominado pois se achava que somente os íons eram os responsáveis pela nitretação) postulou que os íons de nitrogênio ( $N^+$  e  $N_2^+$ ) não são as espécies dominantes na nitretação a plasma. Segundo ele, propriedades superiores das camadas nitretadas foram alcançadas com a mistura  $N_2/H_2$  quando comparadas com plasmas de  $N_2$  puro, ou  $N_2/Ar$ . Segundo Hudis, a adição de  $H_2$  à mistura gasosa diminuía drasticamente a quantidade de íons  $N^+$  e  $N_2^+$  e produzia uma quantidade de íons moleculares  $NH_j^+$  (do tipo  $\sum_{j=1}^5 NH_j^+ + N_2H_2^+$ ) que dissolviam-se na superfície do cátodo penetrando a barreira superficial.

Tibbetts (TIBBETTS, 1974) discordou dos resultados propostos por Hudis (HUDIS, 1973) e demonstrou que, mesmo que todos os íons fossem repelidos da superfície do cátodo, a amostra ainda seria nitretada pelas espécies neutras do plasma, no caso proposto por Tibbetts, essas espécies são átomos neutros de N (nitrogênio). Os átomos de N tem tempo de vida maior do que os íons, de forma que nitrogênio atômico consegue chegar até o cátodo e possui energia livre para formar  $Fe_4N$ . Para Tibbetts o papel do  $H_2$ , pode ser considerado apenas na redução dos óxidos superficiais.

Kölbel, apud. (EDENHOFER, 1974), propôs a formação dos nitretos através de processos onde os átomos de ferro pulverizados da superfície do cátodo se combinariam com o nitrogênio ativo do plasma ( $N$ ,  $N_2^*$ ,  $N_2^+$ ), formando  $FeN$  no espaço catódico. O modelo apresenta um mecanismo mais genérico, tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície e também foi corroborado por Edenhofer (EDENHOFER, 1974).

Segundo o modelo de Kölbel, apud. (EDENHOFER, 1974), os íons acelerados para a superfície da peça (cátodo) bombardeiam-na produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da superfície (sputtering). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo  $FeN$  ainda na fase vapor. Como esse nitreto é metaestável para temperaturas entre  $350^\circ C$  e  $600^\circ C$ , ele dissocia-se e forma fases com menor teor de nitrogênio ( $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$  e  $Fe_4N$ ). Esta formação se dá pelos seguintes passos:

- Ionização da mistura;
- Pulverização do ferro pelas espécies ionizadas;
- Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
- Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

Há outros modelos que buscam elucidar o mecanismo de nitretação iônica, assim como o papel do hidrogênio no processo. Por exemplo, o modelo de Metim e Inal (METIN e INAL, 1987) e Petitjean e Ricard (PETITJEAN e RICARD, 1984). Nitretando amostras de ferro puro num plasma  $N_2$ , em temperaturas entre 500 e 600°C, Metim e Inal (METIN e INAL, 1987) observaram, por RED (Reflection Electron Diffraction), a formação de nitretos  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  na superfície da amostra já no início do processo. Segundo os autores, a formação desses nitretos logo nos primeiros estágios do processo, indica que esses nitretos são formados por pulverização de átomos de ferro da superfície do cátodo, formando os nitretos numa região muito próxima do cátodo os quais se condensam na superfície do cátodo. Posteriormente, as reações continuam com a decomposição de  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  para  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ , ou  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , dependendo da temperatura. Utilizando plasma de  $N_2/H_2$  eles observaram que o processo de nitretação ocorria mais rapidamente e a camada nitretada era mais profunda do que utilizando somente  $N_2$  puro. Eles atribuíram esses resultados a possível ausência da formação inicial da fase  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  para o plasma de  $N_2/H_2$ . O trabalho R.S. Figueiredo e V. Drago (FIGUEIREDO e DRAGO, 1991) também corroborou esse resultado. Em seus estudos eles utilizaram plasmas de diferentes misturas gasosas  $N_2/H_2$  e apenas  $N_2$  puro, obtendo em seus resultados, através de CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) e CXMS (Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy) a não formação inicial da fase  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  em plasmas  $N_2/H_2$  e a formação em plasma de  $N_2$  puro. Eles atribuíram ao processo de quimissorção dos radicais N-H pelos átomos de ferro da superfície como sendo o mecanismo mais importante na nitretação a plasma  $N_2/H_2$  em baixas temperaturas. Segundo esses autores, a reação dos átomos de ferro com átomos de nitrogênio formando moléculas FeN na fase vapor é o mecanismo dominante para nitretação a plasma em altas temperaturas e em  $N_2$  puro.

Szabo e Wilhelmi (SZABO e WILHELMI, 1984) propuseram outro mecanismo através de estudos por espectroscopia de massa na região catódica do plasma. Uma vez que não conseguiram confirmar a formação de FeN como composto intermediário na fase vapor sobre a superfície do cátodo, propuseram o composto  $\text{FeNH}_{2-3}$  que também podem se formar na fase gasosa. No entanto, os autores acreditam que esse composto é provavelmente adsorvido primeiramente sobre a superfície e em seguida, pulverizado para a fase gasosa.

Embora, um modelo completo ainda não tenha sido proposto e aceito para todas as reações físicas e químicas no processo de nitretação

a plasma, é consenso entre uma grande parte dos pesquisadores que a pulverização catódica tem uma influência significativa na formação e desenvolvimento das fases de nitretos durante o processo.

### 3.1.7 *Crescimento e características da camada nitretada*

A variação de parâmetros como voltagem, corrente, pressão do gás, composição da mistura gasosa, temperatura de nitretação, influencia diretamente nas características da camada nitretada (METIN e INAL, 1987; ROZENDAAL, MITTEMEIJER, *et al.*, 1983; HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2009). A espessura da camada nitretada como um todo cresce com o aumento da temperatura e o tempo de nitretação. Entretanto, regiões da camada possuem comportamentos diferentes. A camada nitretada é formada de duas regiões diferentes, a camada composta (camada branca) e a zona de difusão, ou camada de difusão. Ao contrário dos processos de nitretação convencionais, nitretação líquida e gasosa, onde a espessura destas duas regiões pode apresentar um limite muito pequeno de variação; a nitretação a plasma oferece uma ampla possibilidade de realizar modificações controláveis nessas duas regiões da camada nitretada (EDENHOFER, 1974; METIN e INAL, 1987). De acordo com Edenhofer (EDENHOFER, 1974) em atmosferas com menos de 5% de  $N_2$ , forma-se uma fina ou nenhuma camada branca. À medida que se aumenta o teor de nitrogênio para 15-30% da mistura, a camada branca se torna mais espessa com a predominância da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$ . Quando o teor de nitrogênio da mistura é elevado 60-70%, a camada branca apresenta-se constituída principalmente por nitretos  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ . A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se com facilidade, produzir uma fina e dura camada monofásica  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , ou então uma espessa camada monofásica  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ , ou ainda uma camada mista  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ / $\gamma'$ - $Fe_4N$  as quais são escolhidas dependendo da aplicação. Não existe uma camada única, ideal, que atenda a todas as necessidades, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada em determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação por plasma, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente possível de se obter (HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2008; MIYAMURA, TAKADA e KUWAHARA, 1986; OCHOA e FIGUEROA, 2008).

As reações superficiais que ocorrem no plasma/superfície cátodo (associação dos átomos de nitrogênio, adsorção, quimissorção e difusão) aumentam a concentração de nitrogênio na superfície da amostra (cátodo) com o tempo. Isso acontece até que um estado de equilíbrio termodinâmico local seja alcançado, isto é, até que a solubilidade de



equilíbrio de nitrogênio na matriz ferrítica seja alcançada. Quando a solubilidade limite de N na matriz ferrítica, na temperatura de nitretação, é superada, núcleos de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N podem se formar na superfície da amostra e começarem a crescer. Eventualmente, dado tempo necessário e mantendo o potencial de nitretação da mistura gasosa, o crescimento dos núcleos leva ao desenvolvimento de uma camada superficial de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Porém, se o potencial de nitretação na atmosfera é alto suficiente, ou seja, maiores quantidades de N na mistura gasosa, antes de uma completa camada  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N se formar, irão nuclear nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, mais ricos em nitrogênio. Pode ocorrer, dependendo da temperatura e potencial de nitretação, a nucleação dos dois nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . A Figura 7 representa esquematicamente o crescimento desses nitretos e o desenvolvimento da camada composta em subcamadas apresentado por Mittemeijer (MITTEMEIJER e SOMERS, 1997; HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009).

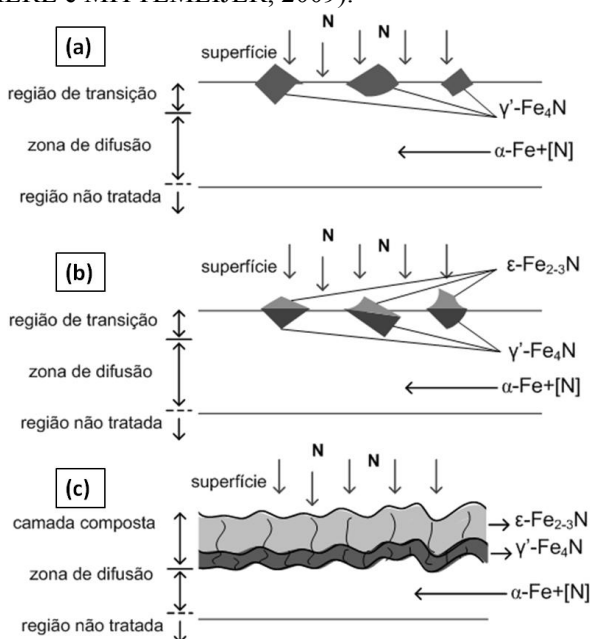


Figura 7 – Ilustração esquemática do desenvolvimento da camada composta para Fe puro nitretado. (a) Nucleação de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N após a solubilidade limite de nitrogênio na matriz ferrítica ser ultrapassada. (b) Se o potencial de nitrogênio for alto suficiente,  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N irá nuclear sobre  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. (c) Crescimento da camada composta  $\epsilon/\gamma'$ , adaptado de (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2008).

Para a camada de difusão, a precipitação de nitretos irá depender da temperatura de tratamento, do potencial de nitretação e dos elementos de liga, se presentes na liga. Quanto maior a quantidade e mais finamente dispersos na matriz forem esses precipitados, melhores serão as propriedades mecânicas da liga (GAVRIOLOVA, GERASIMOV, *et al.*, 1974; HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2009; MALISKA, 1995; LEI e ZHANG, 1997). Nitrogênio possui uma solubilidade parcial em Fe e pode formar solução sólida com ferrita a quantidade de até 6 % N em peso. A cerca dessa quantidade de nitrogênio (6 a 8% N) a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é então formada. Para quantidades de nitrogênio maiores que 8% N em peso, o produto da reação de equilíbrio é a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. Como já vimos, a região externa é endurecida pela camada composta. Abaixo desta camada existem precipitados de nitrogênio dispersos e nitrogênio em solução sólida. Para ferro puro, dois tipos de morfologias de precipitados são encontrados na zona de difusão, “agulhas”, ou placas, maiores e mais espaçados entre si, e precipitados menores e mais finamente dispersos. Esses precipitados possuem estequiometrias das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, respectivamente. Os precipitados maiores,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, são localizados mais próximos à camada composta, e os menores e mais finamente dispersos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> são formados mais distantes da superfície. Em algumas regiões esses dois precipitados ocorrem juntos e diminuem em direção ao substrato (HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2009). Durante o processo de nitretação, a concentração de nitrogênio aumenta em direção a superfície e precipitados são formados quando a solubilidade limite de nitrogênio é excedida. A saturação de nitrogênio na matriz ferrítica durante o resfriamento leva a formação de nitretos de Fe. Assim, a estrutura da camada de nitretos de ferro pode incluir uma camada composta, uma camada de difusão e uma zona de transformação entre elas. Essa zona de transformação pode ocorrer dependendo dos parâmetros do processo de nitretação e é acompanhada de grande saturação de nitrogênio (GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2004; MIOLA, DE SOUZA e OLZON-DIONYSIO, 2003).

Dependendo do potencial ou atividade de nitrogênio e da temperatura de tratamento adotadas, pode-se escolher a forma da região nitretada, uma descrição prévia da arquitetura das camadas que serão desenvolvidas durante a nitretação pode ser obtida através do diagrama de Lehrer (Figura 8).

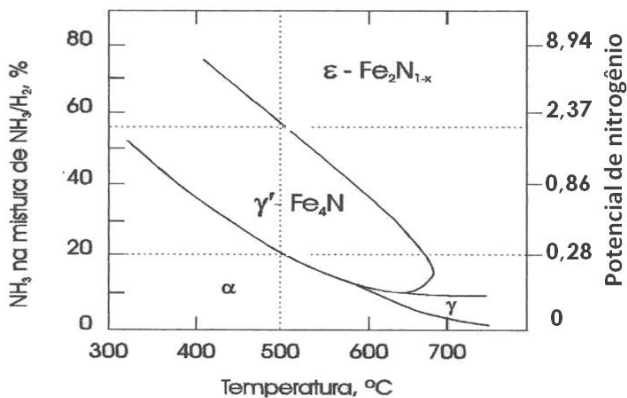


Figura 8 - Diagrama de Lehrer, apud (HIRSCH, CLARKE e DA SILVA ROCHA, 2007).

Observando o diagrama, ao alcançar um determinado valor de concentração de nitrogênio (no caso do diagrama a mistura é NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>), o primeiro nitreto a se formar é o  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Para a formação do nitreto  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, é necessário elevar o potencial de nitrogênio na mistura, ou elevar a temperatura.

A nitretação é um processo complexo que depende de muitos parâmetros, de um modo geral, qualquer material contendo ferro pode ser nitretado. No entanto, os elementos de liga que formam nitretos mais estáveis podem aumentar a qualidade mecânica da região superficial endurecida. O acréscimo de elementos de liga em ligas ferríticas modifica acentuadamente a cinética de nitretação. Os elementos de liga agem mudando o coeficiente de difusão do nitrogênio, sua solubilidade na matriz ferrítica, e também, na formação e estabilidade dos nitretos formados. A escala de estabilidade para alguns nitretos de elementos de liga mais comuns é Fe < Mn < W  $\approx$  Mo < Cr < V < Ti < Al (KOPCEWICZ, JAGIELSKI e GAWLIK, 1995; LAKHTIN, KOGAN e AND BULGACH, 1982; JACK, K.H., 1974). Se a liga base ferro possui elementos formadores de nitretos (Me = Cr, Al, V, Ti, Mo, por exemplo), os elementos de liga serão incorporados nas camadas. Existem muitos estudos sobre a precipitação de nitretos de elementos de liga na camada de difusão. Mas sobre como esses elementos atuam na formação da camada composta, ainda é pouco explorado. Poucos são os trabalhos que buscam explicar mecanismos e cinética de nitretação envolvendo elementos de liga na camada composta (HOSMANI,

SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009; MEKA, BISCHOFF, *et al.*, 2012).

Na zona de difusão, os elementos de liga tendo forte afinidade com nitrogênio, reagem com nitrogênio dissolvido intersticialmente na matriz ferrítica e podem precipitar nitretos de elementos de liga nessa região (MOLINARI, TESI, *et al.*, 1993; BRENNER e GOODMAN, 1971; PINASCPO, PALOMBARINI, *et al.*, 1995; WAGNER e BRENNER, 1978). Na camada composta, existem duas possibilidades, esses elementos de liga podem estar incorporados aos nitretos de Fe, formando compostos ternários, ou os nitretos de elementos de liga precipitados nessa região são completamente envolvidos pelos nitretos de Fe presentes em uma quantidade muito maior (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009; MEKA, BISCHOFF, *et al.*, 2012).

### **3.2 Formação de fases e precipitados no estado sólido**

Mudanças e transformações de fase em estado sólido envolvem a redistribuição de átomos no sólido e essa cinética necessariamente depende da taxa de migração atômica, ou seja, um processo difusivo. Dois tipos de transformações de fase em estado sólido envolvendo difusão são encontrados geralmente: mudanças e transformações polimorfas e reações de precipitação (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994).

Em uma mudança polimorfa, por exemplo, Fe, Co ou Ti, ocorre uma mudança na estrutura cristalina do metal, de CCC (cúbica de corpo centrado) para CFC (cúbica de face centrada), por exemplo. Este efeito causa uma grande mudança na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga. Na mudança por precipitação, uma nova fase se forma pelo processo de nucleação e crescimento. Nos sólidos, geralmente, existem grande quantidade de defeitos (como discordâncias, contornos de grão e superfícies), locais onde ocorre nucleação preferencial, de forma que novas fases nucleiam heterogeneamente. A nucleação homogênea também pode ocorrer em regiões livres de defeitos, o que acontece mais raramente. Mudanças na flutuação térmica do sistema fornecem um pequeno número de átomos com energia de ativação suficiente para se romperem da matriz (estrutura cristalina antiga) e formarem pequenos núcleos de uma nova fase. A equação que define a possibilidade de nucleação é (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994):

$$(1) \quad I = A e^{\frac{-Q_d}{kT}} e^{\frac{-\Delta G_{nc}}{kT}}$$

Onde  $I$  = taxa de nucleação,  $A$  é uma constante,  $Q_d$  é a energia de ativação para a difusão do átomo soluto,  $\Delta G_{nc}$  é a energia livre necessária para formar o embrião ou núcleo crítico.

A nova fase, geralmente, tem estrutura cristalina e parâmetros diferentes dos da estrutura antiga, de forma que a transformação é acompanhada por mudanças dimensionais. Entretanto, as mudanças de volume e forma não podem ocorrer livremente devido a rigidez e inflexibilidade da matriz ao redor do precipitado, o que envolve certa deformação. A energia de deformação e a energia de superfície, criadas pelo núcleo da nova fase se relacionam com a energia livre pela equação (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994):

$$(2) \quad \Delta G_n = n(\Delta g^{\alpha\beta} + \Delta g_s) + \eta\gamma n^{\frac{2}{3}}$$

Onde  $\Delta g_s$  é a energia livre de deformação por átomo,  $\Delta g^{\alpha\beta}$  é a diferença de energia livre entre um átomo e a matriz (fase alfa) e o embrião (fase beta),  $\eta$  é o fator de forma,  $n$  é o número de átomos no embrião e  $\gamma$  é a energia livre interfacial específica.

Podemos dizer que fases em um sistema-liga são geralmente soluções. Muitas fases sólidas se formam com variações de composição tão estreitas que elas são consideradas como compostos, mas ainda assim pode-se pensar nelas como soluções de solubilidade limitada. As soluções sólidas podem ser classificadas em dois tipos distintos: solução sólida substitucional e solução sólida intersticial (SMALLMAN e BISHOP, 1999; REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994).

### 3.2.1 Solução sólida substitucional

Nesse tipo de solução átomos do soluto ocupam lugares na rede cristalina que antes eram ocupados pelos átomos do solvente, realizando uma substituição. Algumas regras bastante gerais têm importância na formação de ligas, tanto para sistemas de ligas substitucionais quanto para intersticiais. Essas regras foram bastante estudadas por Hume-Rothery e são conhecidas como Regras de Hume-Rothery (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994; SMALLMAN e BISHOP, 1999; ZHANG, EVANS e YANG, 2010):

1 – Fator tamanho: Se a diferença entre os tamanhos atômicos dos elementos componentes que formam uma liga excede 15%, a solubilidade sólida entre eles se torna restrita. Se o diâmetro atômico de

um elemento soluto em particular encontra-se fora da zona de tamanho favorável para o solvente, diz-se que o fator tamanho não é favorável e a solubilidade sólida primária será restringida em alguma proporção devido a diferença entre os dois diâmetros atômicos. Porém, dentro da zona de tamanho favorável, esse fator é de importância secundária e outros fatores determinarão a extensão total da solubilidade.

2 – Efeito eletroquímico: A probabilidade de formação de compostos estáveis em uma liga está relacionada à afinidade química dos elementos participantes. Essa probabilidade é aumentada quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os elementos. Assim, compostos intermetálicos são mais inclinados a se formar quanto mais eletronegativo é o soluto e mais eletropositivo é o metal solvente, ou vice-versa.

3 – Fator de valência eletrônica: um metal de maior valência é mais susceptível de se dissolver, em grande escala, em um de menor valência. O contrário não ocorre geralmente.

As regras de Hume-Rothery não são generalizáveis, existem exceções e muitos outros estudos foram feitos no intuito de prever a formação de compostos e solubilidade entre os elementos. Em um dos casos, mais tarde, Hume-Rothery *et al.* (HUME-ROTHERY, IRVING e WILLIAMS, 1951) e Gschneidener (GSCHNEIDENER, 1979) revisaram a regra da valência e apontaram que devido a complicações causadas pelos orbitais d parcialmente preenchidos nos metais de transição, soluções formadas com esses elementos não seguem a regra. Hume-Rothery, em um estudo da solubilidade na fase  $\alpha$ -Fe com solutos das primeiras séries de elementos de transição, constatou que os elementos a esquerda do Fe podem se dissolver na rede  $\alpha$ -Fe, mudando-a, devido seu tamanho, enquanto os elementos a direita do Fe tiveram o efeito relacionado à mudança eletrônica atribuída a uma troca repulsiva entre as camadas d, parcialmente preenchida. Abrahamson e Lopata (ABRAHAMSON e LOPATA, 1966) estudando a solubilidade limite de alguns elementos de transição (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir and Pt) em  $\alpha$ -Fe, também descartaram a regra efeito tamanho que pode ser relacionada através da Lei de Vegard's prevendo mudanças no parâmetro de rede da fase solvente ( $\alpha$ -Fe) com o acréscimo e tamanho de átomos de soluto. Parte dos dados experimentais obtidos por eles apresentaram desvios consideráveis daqueles preditos pela Lei de Vegard's. Os autores propuseram dois efeitos importantes para a solubilidade de elementos de transição em  $\alpha$ -Fe: 1) interações entre as camadas eletrônicas mais externas, s e d; 2) tendo uma relação com o número de camadas internas preenchidas.

Solutos em uma dada série de elementos de transição, tendo menos elétrons externos em s e d do que o solvente tem um menor efeito sobre os parâmetros de rede do que aqueles que possuem o mesmo ou maior número de elétrons externos do que o solvente. As únicas exceções, Cr, Nb e Mo, que possuem menos elétrons externos que o Fe, e apenas um elétron na camada s. Esses elementos se comportam como se tivessem mais elétrons externos do que o solvente. Dessa forma, o efeito desses elementos sobre os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ -Fe, está bem acima dos valores preditos pela Lei de Vegard's. Segundo os autores, existe uma relação complexa entre o parâmetro de rede do solvente ( $\alpha$ -Fe) com o aumento da quantidade de soluto e as configurações eletrônicas do soluto. Não existem correlações diretas entre mudanças do parâmetro de rede do solvente com o aumento da quantidade de soluto e com o tamanho dos átomos de soluto.

### 3.2.2 Solução sólida intersticial

Soluções sólidas intersticiais são formadas quando átomos de soluto podem se acomodar nos interstícios ou espaços vazios da estrutura cristalina do solvente. Examinando redes cristalinas de cristais comuns, por exemplo, de átomos metálicos, sabe-se que o tamanho dos interstícios da rede cristalina são bastante restritos e que somente pequenos átomos podem formar soluções intersticiais. Os átomos de soluto intersticiais mais comuns são hidrogênio, carbono, nitrogênio, boro e oxigênio, todos possuem pequenos tamanhos (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994; SMALLMAN e BISHOP, 1999).

Os exemplos mais comuns de soluções sólidas intersticiais ocorrem com elementos de transição, em particular a solução de nitrogênio em ferro, de grande importância na prática. Na austenita, ferro CFC, o maior interstício é o centro da célula unitária (coordenadas  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) onde existe espaço para um átomo de 5,2 Å, isto é,  $0,41r$  (sendo  $r$  o raio do átomo solvente). Um átomo de nitrogênio de diâmetro de 0,7 Å irá expandir a rede do ferro, e no entanto, pode dissolver-se em torno de 2,8% em peso. Embora a rede CCC é uma estrutura menos compacta que a CFC (fator de empacotamento: CCC-0,68 e CFC-0,74), o maior interstício da rede CCC é menor do que na CFC. Em ferro CCC (ferrita ou  $\alpha$ -Fe) o maior interstício está na posição  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$  e é um sítio tetraédrico, onde quatro átomos de Fe estão situados simetricamente em torno dele. Esse sítio é capaz de acomodar um átomo de raio 3,6 Å, isto é,  $0,29r$  (sendo  $r$  o raio do Fe nesse caso). No entanto, resultados de difração de Raios-X demonstram que os átomos de nitrogênio não usam

estes interstícios, ao invés disso, ocupam um sítio ainda menor, o qual pode acomodar um átomo de diâmetro 1,9 Å, ou 0,154r. Esta posição é a (0, 0, ½) que fica exatamente a meia distância das extremidades da célula unitária CCC e é conhecida como interstício octaedral. A razão para os átomos intersticiais preferirem esses pequenos sítios acredita-se ser devido às propriedades elásticas do reticulado CCC. Os dois átomos de Fe que se encontram acima e abaixo dos interstícios, os quais são responsáveis pelo pequeno tamanho do sítio, podem ser mais facilmente empurrados do que os quatro átomos de Fe em torno do interstício tetraédrico maior (JACK, K.H., 1951; SMALLMAN e BISHOP, 1999).

### 3.3 Sistema Fe-N – morfologia e a estrutura cristalográfica dos nitretos de Ferro

#### 3.3.1 Introdução

Pesquisas sobre o sistema Fe-N são realizadas desde 1920 devido à sua importância tecnológica. Quatro são os principais compostos encontrados no diagrama de equilíbrio de fases Fe-N (Figura 9):  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N. As fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N são ferromagnéticas sendo interessantes do ponto de vista da aplicação de materiais magnéticos funcionais. A solubilidade máxima de nitrogênio na fase  $\alpha$  é 0,4 at.% N, a 590 °C. A fase  $\epsilon$  cobre uma ampla faixa de concentração de N, variando de 18 até 32 at.% N, tendo uma estrutura HC (Hexagonal Compacta) dos átomos de Fe. A fase  $\gamma'$ , entretanto, é um composto com linha quase estequiométrica. A fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> não é considerada uma fase de equilíbrio, ela é uma fase intermediária em estrutura e composição entre as fases  $\alpha$ -Fe (CCC) e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (CFC), sendo também considerada como uma solução sólida de nitrogênio completamente ordenado em uma rede cúbica (CFC) de átomos de Fe (JACK, K.H., 1951; JACK, K.H., 1948; JACOBS, RECHENBACH e ZACHWIEJA, 1995; JACK, K.H., 1952). Recentemente, outras três fases, todas cúbicas de face centrada (CFC), com cerca de 50 at.% de nitrogênio foram descobertas no sistema Fe-N, chamadas  $\gamma''$ -FeN ( $a = 0,433$  nm),  $\gamma'''$ -FeN ( $a = 0,450$  nm) e  $\gamma_4$ -FeN ( $a = 0,866$  nm) (DU MARCHIE VAN VOORTHUYSEN, CHECHENIN e BOERMA, 2003; JOUANNI, WEINBECKER, *et al.*, 2010).



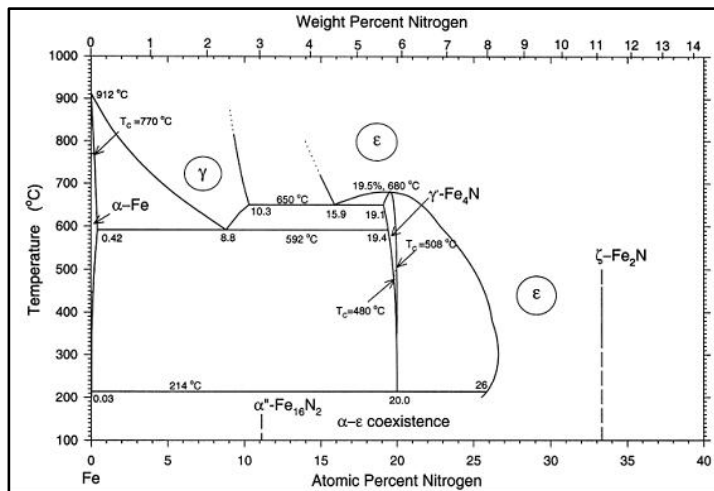


Figura 9 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-N (WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987).

O diagrama de fases Fe-N geralmente encontrado e mais aceito, é amplamente baseado em dados obtidos a temperaturas acima de 300 °C, porque abaixo desta temperatura, a dissociação da amônia procede tão lentamente que nenhum equilíbrio entre misturas de amônia/hidrogênio e a superfície do sólido pode ser obtido através de processos convencionais (MALINOV, BÖTTGER, *et al.*, 2001).

A maioria das pesquisas publicadas sobre estabilidades das fases Fe-N para baixas temperaturas (abaixo de 350 °C) são destinadas a fases com concentrações de N relativamente baixas (<10 at.% N). Entre elas ferrita supersaturada ( $\alpha$ ) (JACK, K.H., 1951; DU MARCHIE VAN VOORTHUYSEN, CHECHENIN e BOERMA, 2003; MALINOV, BÖTTGER, *et al.*, 2001), martensita ( $\alpha'$ ), e austenita ( $\gamma$ ). Para altas concentrações de N nessas temperaturas existem poucos dados publicados (DE WIT, WEBER e CUSTER, 1994; LEI e ZHANG, 1997; HINOMURA e NASU, 1998). Da mesma forma, encontra-se muito pouca informação sobre a estabilidade das fases Fe-N contendo, relativamente, alta concentração de nitrogênio. Outra questão é que resultados com essas características foram geralmente obtidos em condições distantes das condições de equilíbrio, por exemplo, moagem mecânica de alta energia, nitretação a laser e implantação iônica. No geral, há muito pouca informação termodinâmica disponível sobre sistemas binários a baixas temperaturas e sobre a estabilidade dessas fases com alto teor de nitrogênio, devido às potenciais transformações

de fase serem cineticamente limitadas a baixas temperaturas ( $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (SUZUKI, MORITA, *et al.*, 1993; JIA, WANG, *et al.*, 2009).

Em todos os nitretos de ferro os átomos de ferro se rearranjam de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos e os átomos de nitrogênio sempre ocupam os interstícios octaedraes em todas as estruturas metálicas dos nitretos, nunca nos interstícios tetraédricos. Além disso, uma característica das fases do sistema Fe-N é a ordem de ocupação dos átomos intersticiais, que se organizam de forma completamente ordenada. Tendo como exceção a fase  $\gamma$ , onde os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios de uma maneira aleatória (JACK, K.H., 1948; JACK, K.H., 1952; JACK, K.H., 1951; JACOBS, RECHENBACH e ZACHWIEJA, 1995; INOKUTI, NISHIDA e OHASHI, 1975).

### 3.3.2 A Fase $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

A fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N possui uma faixa estequiométrica de composição estreita, estando entre 5,7 e 6,1 % em peso de N (19,52 a 20,63 % atômico de N). O arranjo dos átomos metálicos é CFC (Cúbica de Face Centrada) estando os átomos de nitrogênio equidistantes um do outro ocupando um quarto (1/4) do número de interstícios octaedraes em uma forma completamente ordenada (JACK, K.H., 1948). A célula unitária cristalina desta fase está representada na Figura 4. Seu parâmetro de rede ( $a$ ) varia entre  $a = 3.787\text{ \AA}$  e  $3.803\text{ \AA}$ , dependendo da concentração de nitrogênio apresentada e sua estabilidade se estende em temperaturas entre  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Segundo Malinov et all (MALINOV, BÖTTGER, *et al.*, 2001), em pesquisas realizadas com amostras de ferro puro sinterizadas de alta porosidade, a fase de equilíbrio  $\gamma'$  pode existir até, pelo menos,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para quantidades de nitrogênio menores que 24 % atômico. A forma dos precipitados dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N pode variar de acordo com a coerência dos precipitados com a matriz de Fe, da orientação dos grãos de Fe e com a temperatura. Eles podem apresentar a forma de “agulhas” ou “placas” (INOKUTI, NISHIDA e OHASHI, 1975; JACK, K.H., 1948; WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987). Uma imagem com precipitados típicos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é apresentada na Figura 11.

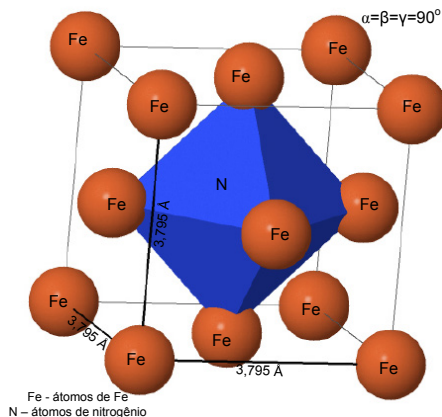


Figura 10 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro  $\gamma'$ - $Fe_4N$  (ICSD, 2012).

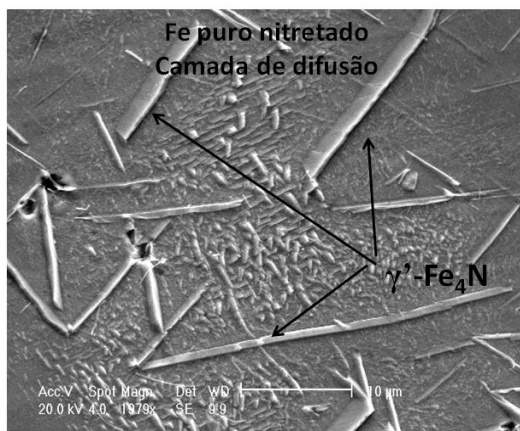


Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura apresentando em detalhe a morfologia típica dos precipitados  $\gamma'$ - $Fe_4N$  (precipitados maiores como “agulhas” ou “placas”). Os precipitados menores são  $\alpha'$ - $Fe_{16}N_2$  (MALISKA, 1995).

### 3.3.3 A Fase $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$

Essa fase existe para uma região relativamente extensa de concentração de N. O limite superior para a concentração de nitrogênio pode chegar até 32,89 % atômico. Já seu limite inferior (em torno de 18 % atômico de N) varia amplamente com a temperatura (4,5 a 11% em peso de N, limite inferior e superior, respectivamente) (MALINOV,

BÖTTGER, *et al.*, 2001; WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987). A estrutura da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N é HC (Hexagonal Compacta) e seus parâmetros de rede são aproximadamente  $a = 4,716\text{Å}$ ,  $c = 4,394\text{Å}$ . Nessa estrutura, os átomos de ferro são reportados ocupando os pontos da estrutura hexagonal compacta e os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios octaedraes. Uma imagem representativa dessa estrutura pode ser vista na Figura 12. Uma investigação mais completa para a solução  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N com  $x = 2,01$  a  $4,0$  foi realizada por K.H. Jack (JACK, K.H., 1952)

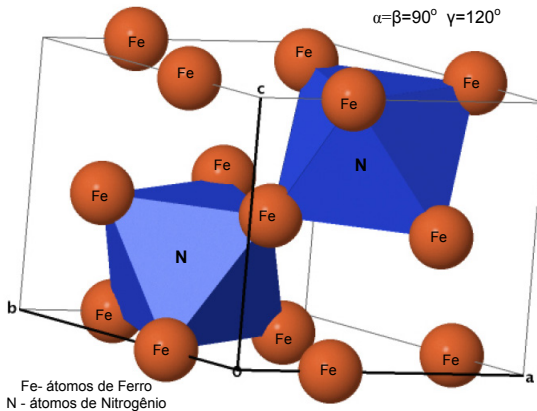


Figura 12 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (ICSD, 2012).

As constantes de rede da estrutura HC da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N aumentam com o aumento da concentração de nitrogênio. Segundo Inokuti (INOKUTI, NISHIDA e OHASHI, 1975), a faixa de temperatura para a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N varia entre 450 e 550 °C.

### 3.3.4 A fase $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N

Esta fase possui uma faixa estequiométrica bastante estreita, de 11 a 11,30 % em peso de nitrogênio (33 a 33,7 % atômico de N). Nessa faixa de composição e dependendo da temperatura, a fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N pode existir juntamente com a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, mas não para temperaturas acima de 450 °C. Na estrutura da fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N os átomos de ferro retêm as mesmas posições relativas que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, porém devido ao rearranjo dos átomos de nitrogênio, que na fase  $\xi$  são mais compactos em uma direção, a rede atômica do ferro é distorcida anisotropicamente. Assim, quando a concentração de nitrogênio excede 11,08 % em peso (aproximadamente 33,2 at.% N), há uma pequena distorção da rede da

fase  $\epsilon$  e então ocorre a formação da fase  $\xi$ . Isso sugere que a formação da fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N a partir da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N pode ocorrer simplesmente pelo movimento de determinados átomos de N para um interstício vazio adjacente (JACK, K.H., 1952; JACOBS, RECHENBACH e ZACHWIEJA, 1995). A estrutura representativa desse arranjo cristalino está ilustrada na Figura 13. A fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N (ou  $\zeta$ ), com base de todas as suas reflexões de raios-X, apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica como resultado do ordenamento dos átomos de N sobre os sítios octaedraes. As dimensões aproximadas da célula unitária são  $a = 4,423 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,531 \text{ \AA}$  e  $c = 4,821 \text{ \AA}$  (JACK, K.H., 1948; HINOMURA e NASU, 1998; WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987).

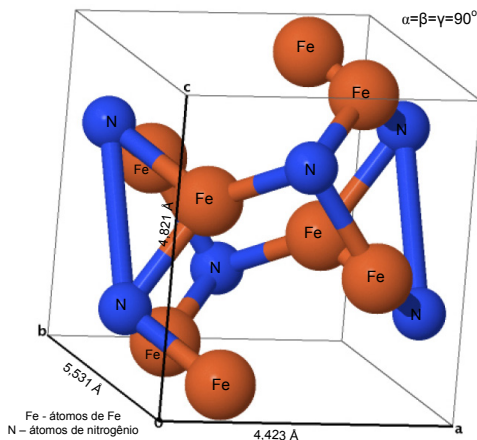


Figura 13 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N (ICSD, 2012).

### 3.3.5 A fase $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Quando martensita ( $\alpha'$ ) é revenida em baixas temperaturas, os produtos não são  $\alpha + \gamma'$  como indicado nos diagramas de fase de equilíbrio Fe-N frequentemente encontrados, mas sim  $\alpha + \alpha''$ . Alguns estudos reportaram que os precipitados  $\alpha''$  podem formar-se sob envelhecimento de ferrita ( $\alpha$ ) supersaturada e martensita ( $\alpha'$ ), supostamente, a temperaturas próximas a 160 °C e 220 °C, precedendo a formação de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha$ -Fe (JACK, K.H., 1995; MALINOV, BÖTTGER, *et al.*, 2001). A formação dos precipitados  $\alpha''$  ocorre quando  $\gamma$ -Fe (austenita) é temperada a baixas temperaturas, o arranjo dos átomos de Fe mudam de CFC, aproximando-se de uma CCC  $\alpha$ -Fe.

No entanto, como os átomos de N não tem tempo para moverem-se dos interstícios ocupados na austenita e espaços ou “buracos” criados pela transição CFC-CCC permanecem vazios. O resultado é uma martensita ( $\alpha'$ ) TCC (Tetragonal de Corpo Centrado) de mesma composição que sua precursora austenita. A célula unitária da fase  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  é tetragonal (TCC), consistindo essencialmente de oito células CCC de  $\alpha$ -Fe com átomos de N ocupando dois dos quarenta e oito interstícios octaedraes de uma forma completamente ordenada. Uma imagem dessa estrutura está representada na Figura 14. No interior da matriz de ferro, esta fase pode formar-se para uma faixa de temperatura de 450 a 500 °C. Geralmente os precipitados  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  são pequenos e finamente dispersos quando formados no interior da matriz de ferro (INOKUTI, NISHIDA e OHASHI, 1975; HINOMURA e NASU, 1998; JACK, K.H., 1995; WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987). A Figura 15 apresenta uma imagem com morfologia característica dessa fase.

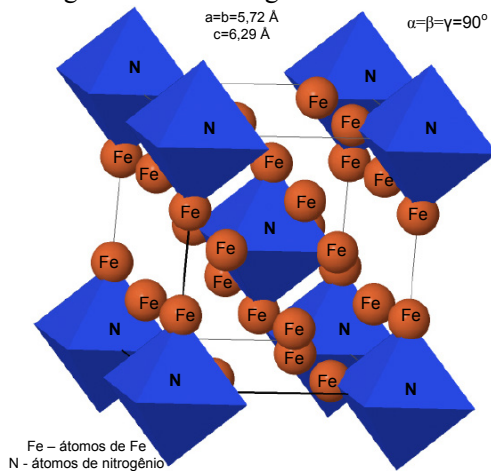


Figura 14 - Estrutura representativa do arranjo cristalino do nitreto de ferro  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (ICSD, 2012).

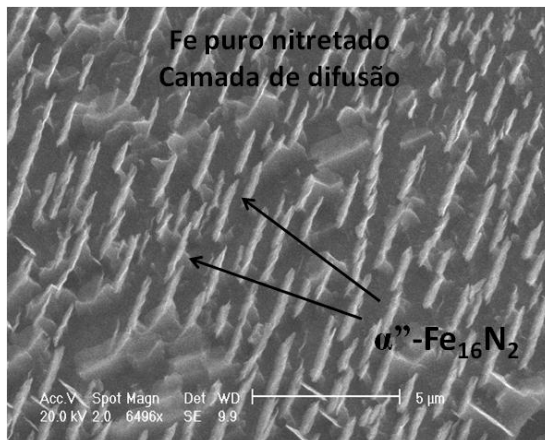


Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura apresentando em maior detalhe a morfologia típica dos precipitados  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  (MALISKA, 1995).

### 3.3.6 A mudança de fase $\varepsilon \rightarrow \xi$

A mudança estrutural da descontinuidade entre as fases é dada quando a concentração atômica da fase  $\varepsilon$  aumenta de 33,02 para 33,24 % atômico. Para temperaturas entre 300 e 450 °C e com concentração de N variando entre 11 e 11,09 % em peso de N (aproximadamente 32,96 a 33,14 at.% N), a fase  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  é observada juntamente com a fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Com o aumento da quantidade de átomos de nitrogênio, a rede HC de átomos de Fe da fase  $\varepsilon$  se expande e perde sua simetria, à medida que absorve átomos de N e se transforma em uma estrutura ortorrômbica, a fase  $\xi$ . No sistema Fe-N a transformação  $\varepsilon \rightarrow \xi$  é acompanhada por uma mudança na concentração intersticial de nitrogênio, assim quando a razão N/Fe é igual a 0,5, a fase  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  se forma, com estrutura ortorrômbica e uma ligeira expansão ao longo do eixo b. A mudança de um arranjo ordenado dos átomos de nitrogênio para outro, provavelmente ocorre mais facilmente pelo movimento de um átomo particular de nitrogênio para um interstício diretamente acima ou abaixo dele que estava desocupado inicialmente. Estes interstícios são sempre vacâncias que estão na menor distância do átomo de nitrogênio que efetuará a mudança (JACK, K.H., 1952; JACOBS, RECHENBACH e ZACHWIEJA, 1995; JACK, K.H., 1948; WRIEDT, GOKCEN e NAFZIGER, 1987).

### 3.3.7 Outras fases

Conforme citado anteriormente, existem outras fases metaestáveis no sistema Fe-N que também possuem importantes características sob o ponto de vista científico e tecnológico e algumas delas têm sido amplamente estudadas. Outras fases com alta concentração de nitrogênio atômico, aproximadamente 50 % at., obtidas a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 300 °C) são  $\gamma''$ -FeN ( $a = 0,433$  nm) e a fase  $\gamma'''$ -FeN ( $a = 0,450$  nm). Essas fases, menos comuns, são obtidas através de processos específicos e em condições mais distantes das condições de equilíbrio, por exemplo, por PVD (Physical Vapor Deposition), nitretação a laser, implantação iônica e principalmente, via pulverização catódica reativa a partir de um alvo metálico. A fase  $\gamma'''$ -FeN é ainda objeto de discussão sobre sua estrutura cristalina. Alguns pesquisadores apontam como sendo sua estrutura tipo NaCl (Cloreto de Sódio), uma forma desordenada e não estequiométrica da fase  $\gamma''$ -FeN, cuja estrutura é da blenda de zinco (ZnS) (DEMAGE, LOI, *et al.*, 2006; JOUANNI, WEINBECKER, *et al.*, 2010). Alguns trabalhos reportaram que a fase  $\gamma'''$  pode coexistir com a fase hexagonal  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (OUELDEENNAOUA, BAUER-GROSSE, *et al.*, 1985) (JOUANNI, WEINBECKER, *et al.*, 2010). As estruturas cristalinas tipo NaCl e ZnS podem ser distinguidas pelos cálculos de seus respectivos fator de estrutura, ou medindo as intensidades relativas experimentais entre seus padrões de difração de raios-X, ou de difração de elétrons. Na estrutura tipo ZnS, devido ao preenchimento dos átomos de nitrogênio em interstícios tetraédricos da rede CFC do ferro, torna a estrutura não centrossimétrica. A relação entre as intensidades dos picos de difração para esta estrutura é  $I\{111\} > I\{220\} > I\{200\}$ . Na estrutura NaCl, todos os sítios octaédricos da rede CFC do ferro são preenchidos pelos átomos de nitrogênio. As intensidades para os picos de difração para essa estrutura são  $I\{200\} > I\{111\} > I\{220\}$  (JOUANNI, WEINBECKER, *et al.*, 2010; SUZUKI, MORITA, *et al.*, 1993; RISSANEN, NEUBAUER, *et al.*, 1998).

## 3.4 Sistema Fe-Mo - Fases e precipitados formados no sistema Fe-Mo.

O diagrama Fe-Mo (Figura 16) é de grande interesse visto que é base para muitos sistemas de aços comerciais de ampla aplicação. Esse sistema, portanto, foi bastante estudado experimentalmente e muitos dados e medidas termodinâmicas contribuíram para seu entendimento. No processo de enriquecimento com Mo das amostras utilizadas nesse



trabalho, ocorre uma região de transição da fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ , em torno de 2,0 at.% de Mo, quando a concentração de Mo atinge valores superiores ao limite termodinamicamente estável para a fase  $\gamma$ . Na superfície das amostras enriquecidas, a concentração de Mo é diferente da camada enriquecida mais homogênea. Na superfície, como veremos, micropartículas com alta concentração de Mo ocorrem e outras fases além da solução sólida entre Fe e Mo na fase  $\alpha$ -Fe podem se desenvolver nessa região.

Existem quatro fases intermetálicas no sistema Fe-Mo:  $\sigma$ , R,  $\mu$  e  $\lambda$ . Essas fases tem estruturas atômicas relacionadas, podendo ser consideradas como formas diferentes de arranjo/empilhamento tetraedraes, as quais resultam em um empacotamento atômico favorável (SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967; KIRCHNER, HARVIG e UHRENIUS, 1973; GUILLERMET, A.F., 1982).

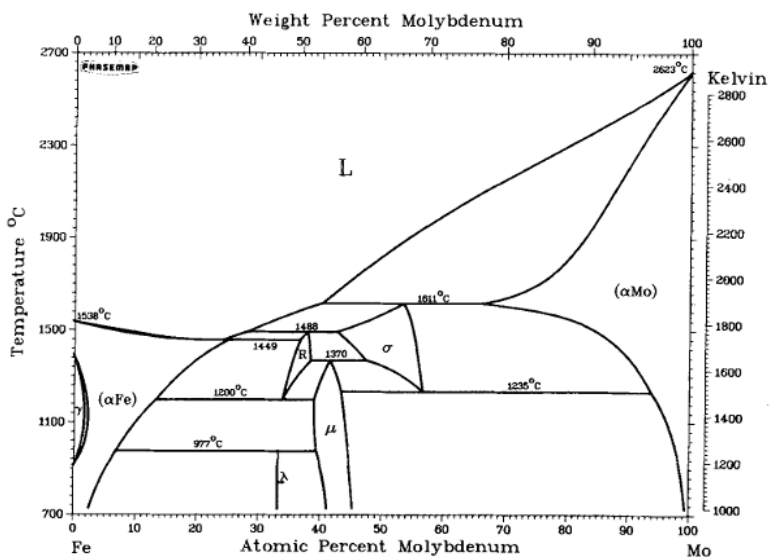


Figura 16 – Diagrama de fases Fe-Mo, retirado de (GUILLERMET, A.F., 1982).

O diagrama apresenta duas fases elementares  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Mo, ambas CCC. No detalhe apresentado na Figura 17 podemos observar a solubilidade do Mo em  $\gamma$ -Fe e  $\alpha$ -Fe. Na fase  $\alpha$  a solubilidade de Mo pode alcançar até 24,4 at.% Mo (GUILLERMET, A.F., 1982). A composição de Mo na fase  $\gamma$  atinge até 1,8 at.%. Sinha et al. (SINHA,

BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967), Guillermet (GUILLERMET, A.F., 1982) e Kirchner et al. (KIRCHNER, HARVIG e UHRENIUS, 1973) estudaram os contornos de equilíbrio entre a fase  $\gamma$  e a fase  $\alpha$  no sistema Fe-Mo.

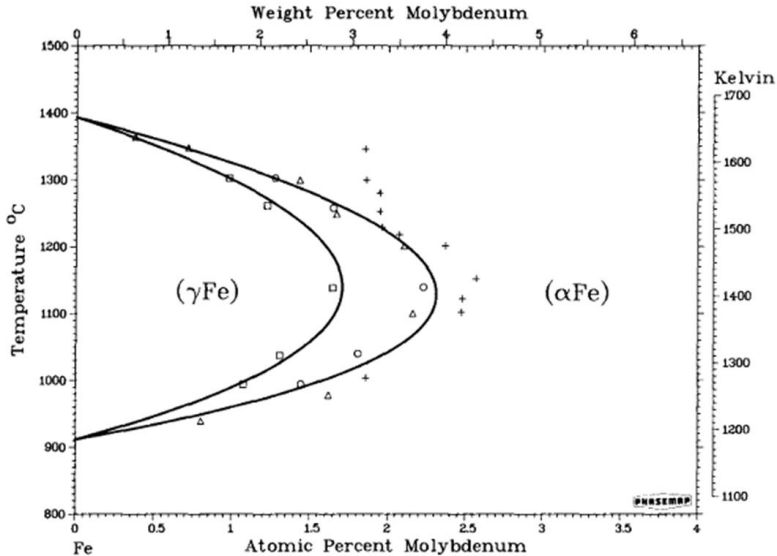


Figura 17 – Detalhe da interface de equilíbrio  $\gamma$ -Fe/ $\alpha$ -Fe do diagrama Fe-Mo, retido de (GUILLERMET, A.F., 1982)

As fases  $\sigma$  e R aparecem em altas temperaturas de tratamento como resultado de reações peritéticas. A composição fase  $\sigma$ -FeMo varia entre 42-56 at.% Mo, seus parâmetros de rede são  $a = 9,218 \text{ \AA}$  e  $c = 4,813 \text{ \AA}$ . A fase R contém cerca de 34 a 38 at.% Mo. Essa fase é formada periteticamente a aproximadamente  $1488 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Seus parâmetros de rede são, aproximadamente,  $a = 10,910 \text{ \AA}$  e  $c = 19,354 \text{ \AA}$  (SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967). O intervalo de composição da fase  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> foi motivo de alguns trabalhos, estando entre 39-44 at.% Mo e a temperatura de formação  $1370^\circ \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ , seus parâmetros de rede são  $a = 4,751 \text{ \AA}$  e  $c = 25,716 \text{ \AA}$  (SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967; BECHTOLDT e VACHER, 1957; GUILLERMET, A.F., 1982). A fórmula correta dessa fase seria Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>, mas por ser análoga às fases  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> e  $\mu$ -Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> foi denominada de fase  $\mu$ . No trabalho de Bechtoldt e Vacher (BECHTOLDT e VACHER, 1957) eles identificaram a fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> (ou fase  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) com estrutura cristalina semelhante a fase Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, de estrutura romboedral. O intervalo de composição da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>

encontrado no trabalho de Bechtoldt e Vacher é relativamente amplo, estando a formação dessa fase entre 20 a 55% de Mo em peso, no intervalo de temperatura de 980 a 1370 °C. A fase  $\lambda$ -Fe<sub>2</sub>Mo é uma fase Laves, uma classe especial de compostos intermetálicos do tipo XFe<sub>2</sub>, que exibem mudanças interessantes de caráter magnético, eletrônico e na sua estrutura cristalina. Ela é formada periteticamente a 950 $\pm$ 20 °C, os parâmetros de rede determinados foram  $a = 4,745 \text{ \AA}$  e  $c = 7,734 \text{ \AA}$  (SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967).

### 3.5 Sistema Fe-Mo-N - Fases e precipitados formados

#### 3.5.1 Introdução

Para aperfeiçoar as propriedades das camadas nitretadas, é possível escolher elementos de liga que contribuem com o fenômeno de precipitação de nitretos, interferindo positivamente na dureza e na tensão residual do material nitretado. Elementos como Titânio, Cromo, Molibdênio e Vanádio podem aumentar a resistência à corrosão, produzem o endurecimento da matriz por solução sólida, estabilização de fases martensíticas e/ou bainíticas e, ainda, podem formar nitretos. Os nitretos de metais de transição são conhecidos por apresentarem valores elevados de dureza, por isso, tem sido muito estudados em vista do uso de camadas duras para melhorar o desempenho de componentes mecânicos.

#### 3.5.2 Solubilidade e interações no sistema Fe-Mo-N

As interações entre elementos de liga substitucionais e intersticiais que ocorrem na matriz ferrítica se diferenciam, principalmente, pela temperatura de tratamento utilizada, pois a temperatura definirá as mobilidades relativas desses elementos na matriz. Em altas temperaturas (>600 °C), átomos substitucionais como Ti, Cr, Nb e Mo podem se mover com maior facilidade através da matriz ferrítica para precipitarem compostos, como nitretos, por exemplo. Em baixas temperaturas (<500 °C), estes átomos substitucionais possuem baixa mobilidade, mas ainda agem afetando a precipitação de nitretos de ferro, pois esses elementos mudam o coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro. Em temperaturas intermediárias, os átomos de elementos substitucionais movem-se a curtas distâncias, enquanto átomos de elementos intersticiais como nitrogênio podem se mover a longas distâncias (DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003; PIPKIN,

ROBERTS, *et al.*, 1973; JACK, D.H. AND JACK, K.H., 1973; JACK, K.H., 1974).

Em ligas Fe-Me (Me = Ti, V, Cr, Mo) os átomos de nitrogênio dissolvidos intersticialmente na matriz  $\alpha$ -Fe podem interagir com o elemento de liga substitucional para precipitar nitretos  $\text{MeN}_x$ . Sobre a nitretação de ligas ferríticas Fe-Me, existem praticamente três maneiras para os átomos de nitrogênio serem absorvidos: 1) nitrogênio é incorporado na estequiometria do nitreto; 2) nitrogênio é adsorvido nas interfaces nitreto/matriz; 3) nitrogênio dissolvido nos interstícios octaedraes da rede ferrítica. Quanto à solubilidade do nitrogênio na rede ferrítica, vários estudos comprovam que quando comparado ao ferro puro, a presença de elementos de liga (Cr, Ti, V, Mo, Si) atuam aumentando a solubilidade de nitrogênio na matriz (SOMERS, LANKREIJER e MITTEMEIJER, 1989; WAGNER e BRENNER, 1978; DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003). Estudos anteriores sobre a nitretação de ligas Fe-Mo em atmosferas  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  entre 400 e 700 °C, confirmaram a formação de zonas com uma dispersão fina e coerente de precipitados, similarmente a zonas GP (Guinier-Preston) metaestáveis, sobre os planos  $\{001\}_\alpha$  da matriz ferrítica, sendo em seguida, acompanhadas por uma sequência de precipitação de fases (WAGNER e BRENNER, 1978; KRAWITZ, A., 1977). Essa sequência de precipitação está relacionada com as energias interfaciais de equilíbrio das fases. Assim, primeiramente a se formarem, são zonas com precipitados muito finos e coerentes com a matriz. Por serem muito pequenos e metaestáveis, são difíceis de serem detectados até mesmo por MET. Os precipitados que se desenvolvem em sequência às zonas, são associados aos nitretos de ferro, que de acordo com K. H. Jack (JACK, K.H., 1974) iniciam com a formação de clusters de átomos substitucionais/intersticiais que se ordenam para formarem a fase metaestável  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Nessa fase, para ligas FeMo, alguns átomos de ferro podem ser substituídos por átomos de molibdênio com composição  $(\text{Fe},\text{Mo})_{16}\text{N}_2$  (WAGNER e BRENNER, 1978; KRAWITZ, A., 1977; DRIVER e PAPAIZAN, 1973).

Em trabalho mais recente (MIYAMOTO, TOMIO, *et al.*, 2011) usando microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) na investigação da precipitação durante a nitretação a plasma de Fe-Me (Me = Al, Cr, Ti, V), os autores confirmaram a existência de “clusters”, ou zonas muito ricas em nitrogênio para as ligas Fe-Ti e Fe-V. Esses clusters se desenvolvem completamente coerentes com a matriz ferrítica. O excesso de nitrogênio nessas ligas ultrapassava a quantidade esperada com a soma de nitrogênio em solução na matriz  $\alpha$ -Fe mais a

quantidade associada com átomos dos elementos metálicos MeN. Esse resultado foi atribuído a formação de clusters Me-N com mais átomos de N que átomos de Me. Essas zonas se desenvolviam sobre os planos  $\{001\}_\alpha$  da matriz ferrítica. Alguns eram formados por monocamadas atômicas, completamente coerentes e apresentando a mesma estrutura cristalina da matriz CCC. No trabalho de D.H. Jack (JACK, D.H., 1976) sobre a nitretação de Fe-Ti, ele propôs um modelo para a formação desses clusters, ou zonas, como apresentado na Figura 18.

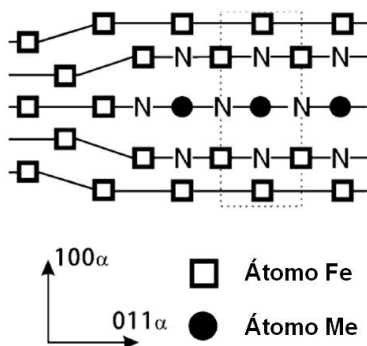


Figura 18 – Ilustração esquemática de clusters Me-N de monocamadas de Me. Adaptado de (MIYAMOTO, TOMIO, et al., 2011).

O modelo consiste de átomos de Me (átomos Ti) no caso do trabalho (JACK, D.H., 1976), situados sobre uma camada atômica de  $\{001\}_\alpha$  e átomos de N situados sobre três camadas atômicas de  $\{001\}_\alpha$ . Isso explicaria a maior quantidade de N encontrada associada com essas zonas ou clusters.

Em trabalhos de Wagner e Brenner (WAGNER e BRENNER, 1978), Driver e Papazian (DRIVER e PAPAZIAN, 1973) e Jack et. al. (DRIVER, UNTHANK e JACK, 1972) uma série de nitretos intermediários foram observados durante a nitretação gasosa de ligas Fe-Mo. Esses nitretos possuem uma relação muito próxima com os nitretos de ferro conhecidos  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ,  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . A sequência de precipitação destes nitretos começa com a fase metaestável  $\alpha''\text{-(Fe,Mo)}_{16}\text{N}_2$  que para maiores tempos de nitretação leva a formação das fases metaestáveis tipo  $\gamma'\text{-(Fe,Mo)}_4\text{N}$  e  $\varepsilon\text{-(Fe,Mo)}_{2-3}\text{N}$  e para até 100 horas de nitretação à temperatura entre 400 - 650 °C, a fase final

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$  irá precipitar (BRENNER e GOODMAN, 1971; WAGNER e BRENNER, 1978).

Hayes e Grieveson (HAYES e GRIEVESON, 1975), em pesquisa sobre a precipitação homogênea em ligas ferríticas durante a nitretação gasosa com atividade constante de nitrogênio, estudou o comportamento de uma ampla variação de elementos de liga (Nb, Cr, Ti, V e Mo). Em todas as ligas ferríticas eles observaram que para longos períodos de nitretação, formavam-se zonas com precipitados metaestáveis e coerentes sobre os planos  $\{100\}$  da matriz ferrítica. Eles também associaram esses precipitados finamente dispersos a zonas GP. Realizando a nitretação na liga Fe-5% Mo em peso a 580 °C mas em condições distintas para o potencial de nitretação eles encontraram resultados interessantes. Primeiro, observaram que quando utilizando Mo o perfil de microdureza entre zona nitretada e matriz era menos abrupto, quando comparado a outros elementos de liga (Ti, V e Cr, por exemplo). Segundo, quando utilizando baixo potencial nitretante (5%  $\text{NH}_3$  + 95%  $\text{H}_2$ ) a relação prevista para processos de nitretação interna foi seguida, onde a profundidade da zona endurecida (zona nitretada) aumenta com a raiz quadrada do tempo de nitretação. Essa relação foi encontrada em outros trabalhos sobre nitretação interna com ligas a base de ferro e elementos de liga como Ti, V e Cr (JUNG, SCHACHERL, *et al.*, 2012; KRAWITZ, A., 1977; HOSMANI, SCHACHERL, *et al.*, 2008). Para maior potencial de nitrogênio (10%  $\text{NH}_3$  + 90%  $\text{H}_2$ ) a taxa de endurecimento é maior visto que a saturação de nitrogênio é alcançada mais rapidamente. Os valores de dureza foram maiores na superfície das amostras, que foi relacionada a uma leve precipitação de nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .

Vale salientar, que nestes trabalhos sobre a nitretação de ligas binárias ferríticas (ferro e elementos de transição como V, Mo, Cr e Ti, por exemplo), os potenciais de nitrogênio eram baixos o suficiente para não permitirem a precipitação dos nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  na temperatura de tratamento. Por isso, para que a saturação necessária de nitrogênio fosse alcançada para a precipitação de outros precipitados, longos tempos eram necessários. Esse tipo de tratamento é denominado, frequentemente, de nitretação interna (SOMERS, LANKREIJER e MITTEMEIJER, 1989; SELG, BISCHOFF, *et al.*, 2011). Na nitretação interna de Fe puro, em potenciais de nitrogênio suficientemente baixos, a certas temperaturas, nenhum nitreto de ferro será formado durante o tratamento. Mas sob resfriamento a partir da temperatura de nitretação até a temperatura ambiente, a quantidade de nitrogênio dissolvida na matriz ferrítica diminui rapidamente e conseqüentemente, nitrogênio

tende a precipitar. De acordo com o diagrama de fases Fe-N (Figura 9), o nitreto de Fe esperado é o  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, mas o nitreto intermediário  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> pode ocorrer também (JACK, K.H., 1951). O nitreto  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> é o único nitreto a precipitar coerentemente à temperatura ambiente. A razão de  $\alpha''$  poder precipitar em favor de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N em ferrita supersaturada com nitrogênio é a similaridade com a fase “mãe”  $\alpha$ . Na fase  $\alpha$ -Fe os átomos de Fe apresentam uma estrutura cristalina CCC, na fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> eles apresentam estrutura TCC, ou seja, o que ocorre é um simples rearranjo dos átomos de nitrogênio. Já para a precipitação de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (átomos de Fe em uma rede CFC) é necessário um rearranjo significativo de átomos de Fe.

Wagner e Brenner (WAGNER e BRENNER, 1978) em trabalho sobre a nitretação gasosa da liga Fe-3 at.% Mo, com baixo potencial de nitrogênio e em temperaturas entre 480-600 °C, estudaram através de FIM (Field Ion Microscope) uma grande quantidade de precipitados. Eles encontraram três tipos de precipitados distintos e os classificaram em três categorias: nitretos ricos em Fe, nitretos mistos e nitretos ricos em Mo. Na primeira categoria, os nitretos ricos em ferro, a composição  $\alpha''$ -(Fe,Mo)<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, equivalente a fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> do sistema Fe-N, possuindo até 20% dos átomos de Fe substituídos por átomos de Mo foi obtida. Esses precipitados apresentavam a forma de finas plaquetas, coerentes sobre os planos {100} da matriz  $\alpha$ -Fe, as imagens de MET dessa região representam um aspecto de uma trama/malha (tweed) da mesma forma como sugerido no trabalho de Jack (JACK, K.H., 1974). Na segunda categoria, os nitretos mistos, as composições observadas sugeriam a estequiometria  $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N correspondendo a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N com estrutura CFC. No terceiro grupo, os nitretos ricos em Mo apresentaram duas estequiometrias, a fase  $\gamma$ -(Fe,Mo)<sub>2</sub>N (com  $\approx$  33% N) e a fase  $\delta$ -(Fe,Mo)N (com 50% N). Essas fases possuíam apenas 4% dos átomos de Mo substituídos por átomos de Fe. Nesse trabalho eles identificaram que a maioria dos precipitados analisados pertencia ao segundo e terceiro grupos, geralmente sendo semicoerentes e totalmente incoerentes com a matriz ferrítica. O nitreto  $\gamma$ -(Fe,Mo)<sub>2</sub>N apresenta uma relação de orientação com a matriz de Backer-Nutting (apud (WAGNER e BRENNER, 1978))  $(001)\gamma \parallel (001)\alpha$   $[110]\gamma \parallel [100]\alpha$ , o que resulta em pequeno desajuste entre precipitado – matriz. Já para a fase  $\delta$ -(Fe,Mo)N o desajuste precipitado – matriz é bastante grande, o que dificulta o desenvolvimento desse tipo de precipitado. A obtenção final de fases  $\gamma$ -(Mo,Fe)<sub>2</sub>N ou  $\delta$ -(Mo,Fe)N é, sem dúvida, fortemente dependente da

temperatura de nitretação, do potencial de nitretação, do tempo e da concentração de Mo disponível na matriz ferrítica.

Do ponto de vista termodinâmico, o valor da entalpia livre padrão de formação dos nitretos permite descrever as interações entre nitrogênio e elementos de liga. A Tabela 1 apresenta alguns valores de entalpias de formação. Nitretos com alta entalpia de formação, como VN ou CrN, são termodinamicamente mais estáveis que os nitretos de ferro. Nitretos de Mo são considerados intermediários.

Entalpia padrão de alguns nitretos.

<b>Nitretos</b>	<b>Entalpia livre padrão (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
Fe <sub>2,3</sub> N	-3,76
Fe <sub>4</sub> N	-10,9
Mo <sub>2</sub> N	-69,4
CrN	-114
Cr <sub>2</sub> N	-118
VN	-251

Tabela 1 – Dados termodinâmicos de alguns nitretos (apud (DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003)

Geralmente, quando se deseja a precipitação de nitretos de elementos de liga que não o ferro, os parâmetros do processo de nitretação (temperatura, potencial de nitretação e tempo) devem ser escolhidos tais que a formação de nitretos de ferro (metaestáveis) não ocorra. Isto é, a temperatura e o potencial de nitretação devem estar dentro da região  $\alpha$  do diagrama de Lehrer (Figura 8). Isso será facilitado de acordo com a quantidade de elemento de liga presente. Esse tipo de tratamento onde a formação de nitretos de ferro durante o processo de nitretação é evitada, como mencionado anteriormente é chamada de nitretação interna (SOMERS, LANKREIJER e MITTEMEIJER, 1989; DRIVER, UNTHANK e JACK, 1972; CLAUSS, BISCHOFF, *et al.*, 2009).

Hosmani et. al. (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2008) em estudo sobre a nitretação interna da liga binária baixo cromo (Fe-1,04 at.% Cr) a 580 °C, obtiveram amostras com apenas uma



camada superficial, a camada de difusão, contendo apenas nitretos de Cr. A precipitação desses nitretos, valendo também para outros elementos de liga (V, Al, Ti, Si e Mo), pode ocorrer de duas maneiras distintas. No início do tratamento e até curtos tempos de nitretação, esses precipitados são muito pequenos, alguns nanômetros apenas, sendo coerentes ou semicoerentes com a matriz ferrítica. Em tempos prolongados de nitretação, esses precipitados podem coalescer e crescer com perda da coerência com a matriz. Nesse crescimento descontínuo, os finos precipitados dão lugar a um crescimento lamelar, ou de placas, mais grosseiro. Tem sido sugerido (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2005) que a força dirigida para o coalescimento e crescimento descontínuo de precipitados MeN depende fortemente da quantidade de Me, isto é, quanto maior a quantidade de elemento de liga, maior é a força dirigida para o crescimento e precipitação descontínua. Os difratogramas obtidos para a liga Fe-1.04 at.% Cr, apresentaram apenas a presença das reflexões da matriz ferrítica com um leve alargamento dos picos. A explicação para o alargamento dos picos é baseada nos pequenos precipitados formados, coerentes e semicoerentes com a matriz  $\alpha$ -Fe, que quando finamente dispersos, causam esse alargamento, sem contribuírem com picos de uma nova fase. Reflexões separadas, além dos da fase  $\alpha$ -Fe, referente aos nitretos de elementos de liga, podem ocorrer dependendo, principalmente da quantidade desses elementos presentes, para que cresçam descontinuamente e maiores e assim, aparecerem nos difratogramas como reflexões de nitretos MeN. O comportamento de alargamento dos picos de  $\alpha$ -Fe também foi observado na nitretação interna da liga Fe-V, com baixa concentração de vanádio (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2005) e em outros trabalhos sobre nitretação interna (JUNG, SCHACHERL, *et al.*, 2011; BIGLARI e BRAKMAN, 1995). Geralmente, quanto maior o tempo de nitretação, maior é o alargamento dos picos de  $\alpha$ -Fe nos difratogramas. Muitas horas de nitretação são necessárias para que em ligas com baixa concentração de elemento de liga, as reflexões de nitretos MeN sejam aparentes.

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão: difração de elétrons

#### 3.6.1 Introdução

A apresentação desta seção, sobre Microscopia Eletrônica de Transmissão foi feita, pois, grande parte dos resultados obtidos neste trabalho está baseada nesta técnica. É um texto básico, baseado em três literaturas, Williams e Carter (WILLIAMS e CARTER, 2009), Fultz e Howe (FULTZ e HOWE, 2007) e Andrews et.al. (ANDREWS, DYSON e KEOWN, 1971).

Microscópios Eletrônicos de Transmissão (METs) são uma das principais ferramentas para a caracterização microestrutural de materiais. Com a comercialização dos primeiros METs, por volta dos anos 50, as pesquisas em ciência e engenharia de materiais tiveram um rápido desenvolvimento. Esta técnica faz uso, basicamente, das propriedades dos elétrons que interagem com a amostra, tanto como onda quanto como partículas, mais especificamente dos elétrons transmitidos e difratados. De maneira mais geral, as imagens de MET são formadas por diferenças de contraste através da detecção de sinais transmitidos. O feixe de elétrons ao atravessar a amostra fina sofre mudanças de amplitude e fase. São estas mudanças que permitem a formação de contrastes nas imagens (WILLIAMS e CARTER, 2009).

São sete as principais técnicas mais comuns para obtenção de informações sobre a espécie em MET (FULTZ e HOWE, 2007):

- Imagem convencional (campo claro e campo escuro);
- Difração de elétrons (Difração de Elétrons de Área Seleccionada – SAD);
- Difração de Elétrons de Feixe Convergente – CBED, incluindo NBD – Nanofeixe de Elétrons difratados (Nanobeam Electron Diffraction);
- Imagem de contraste de fase (MET de alta resolução – HRTEM);
- Constraste Z;

#### 3.6.2 Alguns fundamentos de MET e difração de elétrons

Em termos gerais, em um MET, os detalhes da imagem são formados pela interação de elétrons com os planos cristalográficos do objeto sendo examinado. O MET é composto basicamente por uma coluna mantida a alto vácuo, na ordem de  $10^{-6}$  torr, onde um tipo de canhão composto por um filamento aquecido de tungstênio ou  $B_6La$  produz um feixe de elétrons de diâmetro muito pequeno. Este tipo de

emissão utiliza canhões termo-iônicos que aceleram os elétrons com uma diferença de potencial geralmente entre 100 kV a 200 kV, podendo ser maior para microscópios de alta resolução. Uma série de lentes eletromagnéticas é utilizada para focalizar o feixe de elétrons incidente e ampliar o sinal transmitido. Quando a onda eletromagnética interage com a amostra fina ocorre uma mudança tanto na sua amplitude como na sua fase. São justamente estas mudanças que permitem a formação de contraste nas imagens. A Figura 19 apresenta a parte do microscópio que compreende a espécie e a lente objetiva. Neste diagrama, o feixe de elétrons entra na amostra. Esse feixe tem origem na fonte de elétrons e passou por um conjunto de lentes condensadoras antes de chegar à amostra. Saindo da amostra, o feixe passa pela lente objetiva. Logo abaixo, os raios convergem para o ponto  $o$  no plano  $I_1$ , o plano focal. Um pouco depois está o plano imagem  $I_2$ , onde a imagem da espécie é formada (WILLIAMS e CARTER, 2009; FULTZ e HOWE, 2007).

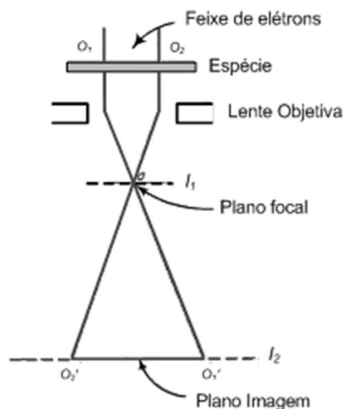


Figura 19 – Desenho esquemático da região da lente objetiva – espécie em um MET, adaptada de (WILLIAMS e CARTER, 2009)

A formação da imagem em um MET depende da difração de elétrons, por isso devem ser considerados alguns fatores sobre esse tipo de difração. Elétrons são partículas de baixa massa, carregadas negativamente e que devido à aceleração conferida a eles pelos microscópios, possuem alta energia. Como elétrons eles podem ser defletidos ao passarem próximos a outros elétrons, ou perto do núcleo positivo de um átomo. As interações coulombianas causam o espalhamento de elétrons e isso é o que torna os METs viáveis. Elétrons, não só têm muitos dos atributos de partículas, comportamento corpuscular, mas eles também possuem natureza ondulatória

(ANDREWS, DYSON e KEOWN, 1971; WILLIAMS e CARTER, 2009; FULTZ e HOWE, 2007). O comprimento de onda de um elétron está relacionado à sua velocidade “v” pela relação:

$$(3) \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

$$(4) \quad \text{Como, } eV = \frac{m_0v^2}{2}$$

$$(5) \quad \lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{\frac{1}{2}}}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron,  $m$  é sua massa e  $h$  é a constante de Planck igual a  $6,626 \times 10^{-34}$  N.m.s. Essa equação demonstra que o comprimento de onda de um elétron varia inversamente com sua velocidade. Para um MET usual de 100 kV a velocidade do elétron é cerca de  $2 \times 10^8$  m/s e pela equação acima o comprimento de onda é cerca de  $4 \times 10^{-12}$  m (0,004 nm). Isto é cerca de duas ordens de magnitude menor do que a média do comprimento de onda usado em estudos difração de raios-X. Pela lei de Bragg:

$$(6) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Onde:  $n=1,2,3,\dots$ ;  $\lambda$ = comprimento de onda em nm;  $d$ = distância interplanar em nm;

$\theta$ = ângulo de incidência ou reflexão do feixe de raios-X, ou elétrons.

Considerando apenas as difrações de primeira ordem, onde  $n= 1$ , então pela temos:

$$(7) \quad \lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Se  $d$ , o espaçamento dos planos paralelos dos quais os elétrons são refletidos é da ordem de 0,2 nm temos:

$$(8) \quad \theta \approx \text{sen}\theta = 0,01 \text{ rad}$$

O ângulo de incidência ou reflexão de um feixe difratado é da ordem de  $10^{-2}$  radianos. Isso quer dizer que quando um feixe de elétrons passa através de uma fina camada de amostra cristalina, apenas os planos da amostra quase paralelos ao feixe incidente são esperados contribuir com o resultado do padrão de difração (FULTZ e HOWE, 2007).

Parte dos elétrons ao passar pela amostra é difratada e parte passará pela amostra sem ser difratado. Isso está esquematizado na Figura 20. Os elétrons difratados irão entrar na lente objetiva com um

ângulo ligeiramente diferente dos elétrons que não sofreram difração e irão convergir formando um spot no plano focal,  $I_1$ . Esse plano contém o padrão de difração da amostra. Esses raios que passam através do ponto  $b$  irão também formar a imagem da espécie no plano imagem,  $I_2$ . O MET é projetado de forma que ou a imagem do padrão de difração formada no plano focal  $I_1$ , ou a imagem formada dos detalhes da amostra no plano imagem  $I_2$ , podem ser visualizadas em uma tela fluorescente do equipamento e depois, essas imagens podem também ser capturadas por uma CCD (Charge-Coupled Device ou Dispositivo de Carga Acoplada) (WILLIAMS e CARTER, 2009).

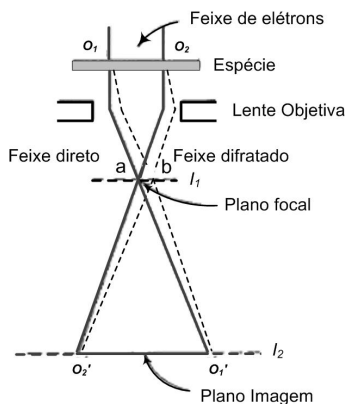


Figura 20 – Desenho representativo do feixe de elétrons sendo difratado - linha pontilhada, adaptada de (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Um componente importante do MET, colocado após a lente objetiva, mais precisamente no plano focal  $I_1$  é a abertura da objetiva. Essa abertura consiste de uma placa com um orifício bastante pequeno, que permite que possamos escolher entre os feixes formados pelos elétrons difratados, ou o feixe dos elétrons transmitidos diretos (spot central do padrão de difração). Uma representação esquemática dessa abertura e das seleções entre feixe direto e feixe difratado está representada na Figura 21.

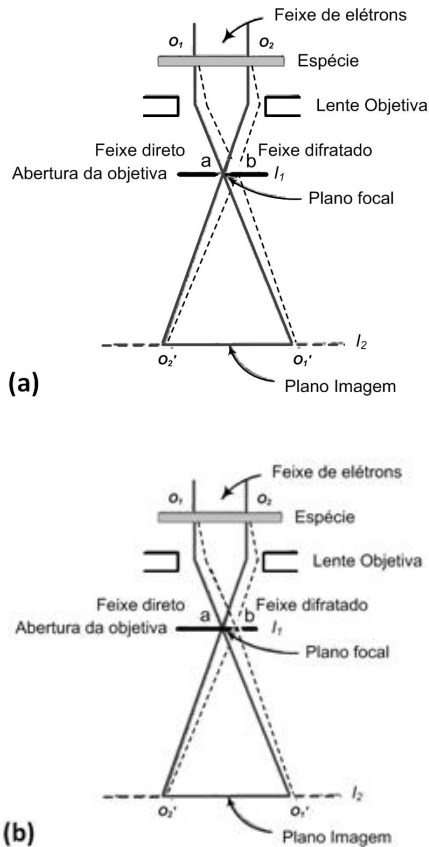


Figura 21 – Representação esquemática da seleção de feixes para formação de (a) imagem de campo claro (bright-field) e (b) campo escuro (dark-field), adaptada de (WILLIAMS e CARTER, 2009)

Quando formamos imagem em MET, nós podemos formar uma imagem usando o spot central que contém os elétrons transmitidos diretamente (ponto a - Figura 21a) ou usar outros spots dos elétrons difratados (ponto b - Figura 21b). A seleção, ou o posicionamento da abertura da objetiva, em qual feixe se deseja formar a imagem é feita manualmente. Se escolhermos o feixe de elétrons direto, como mostrado na Figura 21(a), a imagem resultante é chamada de imagem de campo claro. Imperfeições no reticulado cristalino da amostra, normalmente aparecerão como áreas escuras nesse tipo de imagem. As discordâncias

em um reticulado cristalino afetam a difração de elétrons, em alguns casos pode aumentar o número de elétrons difratados e em outros pode diminuir, de forma que elas podem ser visíveis na imagem. Em imagens de campo claro, as discordâncias, geralmente, aparecem como linhas escuras. Se escolhermos os elétrons difratados, Figura 21(b), a imagem resultante é chamada de imagem de campo escuro. Nesse caso as discordâncias e imperfeições aparecem como linhas brancas sobre um fundo escuro (WILLIAMS e CARTER, 2009; FULTZ e HOWE, 2007).

### 3.6.3 Padrões de difração de elétrons

Em relação aos padrões de difração observáveis em um MET, pode-se conseguir com que planos cristalográficos favoráveis sejam trazidos para condições de reflexão. Para isso, muitas vezes a amostra precisa ser inclinada com relação ao feixe de elétrons. Quando um eixo de zona importante da amostra cristalina é colocado paralelo ao eixo do microscópio, um padrão de difração interessante pode ser obtido. A Figura 22 mostra uma projeção estereográfica no qual o eixo de zona está localizado no centro da projeção, nesse a amostra está orientada de forma que a direção  $\langle 100 \rangle$  é paralela ao eixo do microscópio (ANDREWS, DYSON e KEOWN, 1971).

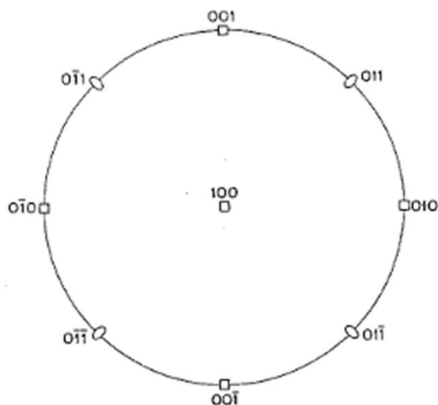


Figura 22 – Projeção estereográfica de um cristal cúbico mostrando os principais planos para o eixo de zona  $[100]$ .

O padrão de difração correspondente ao eixo de zona  $[001]$  é mostrado na Figura 23 e os planos com os respectivos índices de Miller responsáveis por cada spot estão mostrados. Esse padrão é referente à fase  $\alpha$ -Fe sendo um cristal cúbico CCC e todos os spots correspondem a planos paralelos ao feixe de elétrons.

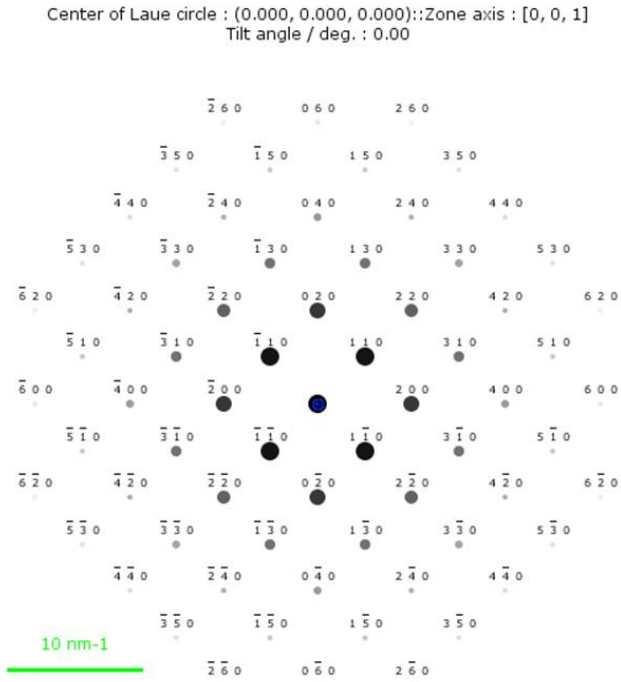


Figura 23 – Padrão de difração de um cristal cúbico construído com o JEMS (STADELMANN, 2012) para  $\alpha$ -Fe, eixo de zona [001] e spot central (000)-feixe direto.

Pode-se utilizar a separação entre os spots de difração sobre o padrão de difração de elétrons para determinar os espaçamentos interplanares no cristal. Para isso deve-se conhecer o comprimento de câmera L, que é característico da ótica do microscópio. A Figura 24 apresenta essa relação.



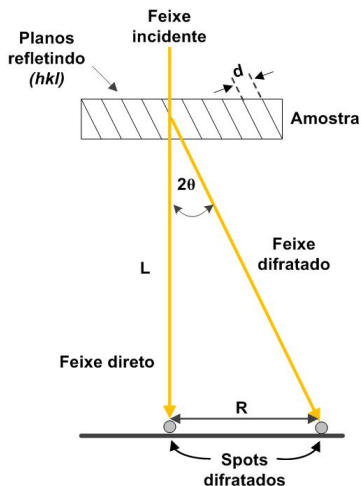


Figura 24 – Relação geométrica para a difração de elétrons e o comprimento de câmera  $L$ , adaptada de (WILLIAMS e CARTER, 2009).

A distância  $R$  está relacionada com o comprimento de câmera e pode-se encontrar as distâncias interplanares  $d$  do cristal como segue (WILLIAMS e CARTER, 2009):

$$(9) \quad \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Onde  $\theta$  é aproximadamente  $1^\circ$  para difração de baixa ordem e elétrons acelerados a 100 kV, como já vimos tem  $\lambda = 0,004$  nm (WILLIAMS e CARTER, 2009).

$$(10) \quad \sin\theta \approx \text{tg}\theta \approx \frac{1}{2}(2\theta)$$

$$(11) \quad \text{tg}(2\theta) = \frac{R}{L}$$

Realizando as substituições obtêm-se:

$$(12) \quad 2d \frac{1}{2} \frac{R}{L} = \lambda$$

$$(13) \quad Rd = \lambda L$$

Essa equação permite determinar a distância interplanar  $d$ , medindo a separação entre os spots de difração  $R$ . Quando se utiliza uma CCD (Charge-Coupled Device) a calibração da constante de câmera não é necessária. A câmera CCD é previamente calibrada durante sua instalação e essa calibração é então inserida no programa utilizado, no caso, o Digital Micrograph. Os cálculos das distâncias

interplanares obtidos a partir da imagem, são realizados automaticamente com a utilização do software Digital Micrograph. Conhecendo-se os parâmetros de rede do cristal, então se sabe quais as reflexões são permitidas e somente certos espaçamentos  $d$  estarão associados com os spots difratados. Os padrões de difração para amostras policristalinas são anéis de difração concêntricos, que podem ser contínuos, ou apresentarem spots discretos. O número de spots de cada anel depende do número e do tamanho de cristalitos da região em análise da amostra. A distância  $R$  entre os anéis e o spot central do padrão de difração tem a mesma relação com a distância interplanar  $d$ , como nos padrões de monocristais.

## **4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Pós usados**

As amostras utilizadas nesse trabalho foram preparadas com pó de ferro puro AHC – 100.29 atomizado em água, produzido pela Höganäs do Brasil Ltda, com tamanho de partícula na faixa de 30 a 200  $\mu\text{m}$ , sendo que o tamanho médio de partícula é de 100  $\mu\text{m}$ . Ao pó de ferro foram adicionados 0,8% em massa de estearato de zinco, com a finalidade de diminuir o desgaste entre as paredes da matriz e o atrito entre as partículas, melhorando o processo de compactação das amostras. O estearato de zinco e o pó de ferro foram misturados por 1 hora num misturador tipo “Y” com 35 rpm. As amostras foram compactadas em uma matriz uniaxial de duplo efeito em uma prensa hidráulica (Gabrielli – L4 Press). A compactação foi realizada a 600 MPa, produzindo amostras com dimensões aproximadas de 2,0 cm de diâmetro por 0,7 cm de espessura. Após a compactação, as amostras de ferro puro foram submetidas aos tratamentos térmicos de sinterização, enriquecimento superficial e nitretação.

### **4.2 Processamento e tratamento das amostras a plasma**

As amostras foram processadas e tratadas superficialmente por plasma em um reator de plasma conforme apresentado na Figura 25. O reator foi desenvolvido para tratamentos de enriquecimento superficial (HAMMES, 2006) e nitretação. O sistema completo consiste de:

- Câmara de plasma;
- Fonte de plasma;
- Fonte de aquecimento por resistências;
- Linhas de fornecimento dos gases com controladores de fluxo;
- Bomba de vácuo mecânica de duplo estágio;
- Controlador de pressão interna da câmara;
- Sistema de elevação para movimentação da câmara;
- Suportes para disposição das amostras (peças).

A câmara de plasma foi confeccionada em de aço inoxidável AISI 304, com parede dupla, para circulação de água (refrigeração). A parte interna possui anteparos térmicos para evitar o aquecimento excessivo da câmara. Na câmara também estão localizadas as entradas de energia (fonte de plasma e fonte das resistências) e termopares, saída de gases, sensores de medição (pressão), válvulas de quebra de vácuo e

entradas e saídas de água para refrigeração. A fonte de plasma possui saída pulsada e tensões de pico de 300, 400, 500, 600 e 700 V. O tempo de aplicação de pulsos (Ton) varia de 10  $\mu$ s (mínimo) a 240  $\mu$ s (máximo). A corrente de saída é variável, podendo atingir o valor médio nominal de até 20 A em 700 e 600 V e 30 A, para tensões iguais e/ou inferiores a 500 V.

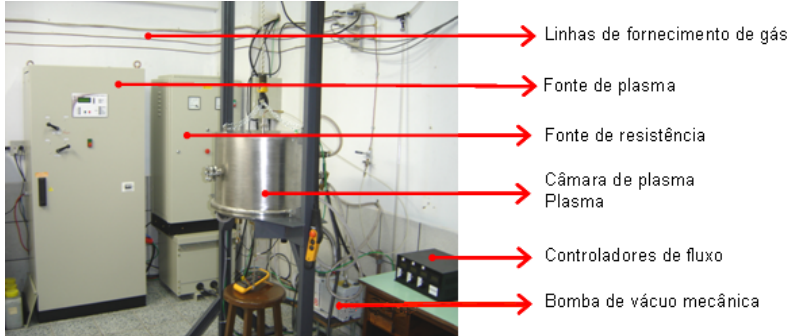


Figura 25 - Sistema de enriquecimento e nitretação a plasma.

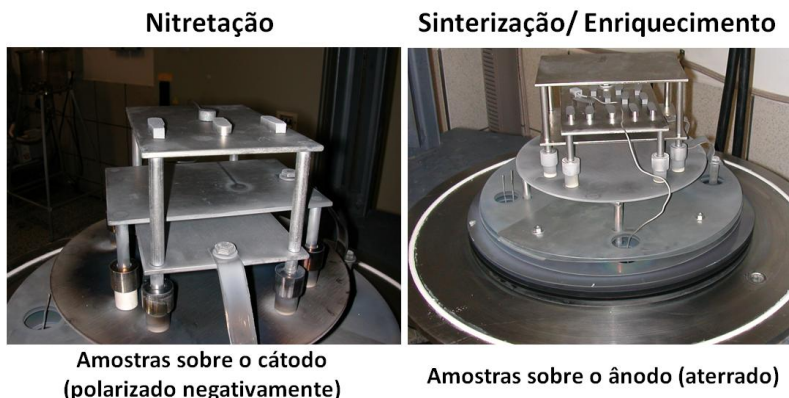
A fonte de aquecimento resistivo é monofásica de 12,5 kW de potência total. A corrente máxima, no primário do transformador da fonte chega a 56 A e no secundário (aplicada nos elementos resistivos), 420 A. O controle da fonte é feito através de um potenciômetro manual.

Os gases utilizados no processo são fornecidos por um sistema de tubulações e válvulas, ligados a controladores de fluxo que permitem o ajuste da proporção de mistura dos gases e do fluxo total.

O sistema está ligado a uma bomba de vácuo mecânica, de duplo estágio, com capacidade de bombeamento de 25 m<sup>3</sup>/h, permitindo obter pressão mínima de 1,3 Pa (0,01 Torr).

Para o monitoramento da temperatura dentro da câmara de plasma empregam-se termopares do tipo K (chromel-alumel). A leitura do sinal fornecido pelo termopar é realizada por um multímetro digital.

O sistema conta com um conjunto de suportes para a disposição das amostras durante a realização dos tratamentos termoquímicos. A Figura 26 apresenta o modelo de suporte adotado para os tratamentos. Para a realização da sinterização com enriquecimento simultâneo a plasma, o suporte utilizado foi construído com a liga de molibdênio TZM (~ 99,4% de Mo em massa). Um suporte semelhante, com as mesmas dimensões, foi construído com aço ao carbono ABNT 1020 para sinterização das amostras de ferro puro, não enriquecidas com Mo.



*Figura 26 - Esquema do suporte utilizado nos tratamentos termoquímicos (sinterização com enriquecimento e nitretação a plasma). Suporte de nitretação confeccionado em aço ABNT (1020) e suporte de enriquecimento confeccionado em TZM (99,4 Mo).*

### 4.3 Processamento das amostras

#### 4.3.1 Sinterização e enriquecimento a plasma das amostras

Para o processo de sinterização a plasma, o sistema é evacuado empregando-se para isso uma bomba de vácuo de duplo estágio mecânico, até alcançar uma pressão residual de 1,3 Pa (0,01 Torr).

Em um momento inicial, prévio à sinterização, é realizada a extração do lubrificante (estearato de zinco), a uma temperatura de 400 °C durante 30 min., sendo utilizado plasma em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Durante a sinterização com enriquecimento simultâneo de Mo é utilizada uma mistura gasosa de 80% de argônio (99,999% de pureza) e 20% de hidrogênio (99,999% de pureza) ajustada por dois controladores de fluxo gasoso com valores de fundo de escala  $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (500 sccm). O fluxo total utilizado da mistura gasosa foi de  $4,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (240 sccm) respectivamente.

Como citado anteriormente, para os processos de enriquecimento com Mo, utilizou-se um suporte confeccionado na liga TZM (99,4Mo; 0,5Ti; 0,08Zr; 0,02C) e para os processos de sinterização das amostras de referência (Fe puro), utilizou-se um suporte de aço ABNT 1020 (0,20C; 0,25Si; 0,45Mn; 0,04P; 0,05S). Todas as demais variáveis dos processos foram mantidas iguais.

Os parâmetros adotados para o processo de sinterização com enriquecimento superficial simultâneo de Mo estão listados na Tabela 2.

Para as medidas de temperatura, foi empregado um termopar tipo K (chromel-alumel), inserido 5,0 mm dentro de uma amostra de referência (confeccionada em TZM). A leitura do sinal fornecido pelo termopar foi realizada por um multímetro digital.

#### Enriquecimento superficial

#### Parâmetros utilizados

Temperatura de Sinterização com Enriquecimento	1150 °C
Composição gasosa	80% Ar + 20% H <sub>2</sub>
Pressão de trabalho	2,6 10 <sup>2</sup> Pa (2,0 Torr)
Voltagem de saída da fonte	500 V
T <sub>on</sub> (tempo de pulso ligado)	180 µs
Tempo de patamar	1 h

*Tabela 2 - Parâmetros para sinterização com enriquecimento superficial simultâneo com Mo.*

Em estudo já realizado sobre o enriquecimento com Mo, a 1150 °C, a quantidade de Mo na superfície da amostra de Fe puro após 1h de sinterização com enriquecimento pode chegar a, aproximadamente, 15% de Mo em peso.

As amostras, nos processos de sinterização com enriquecimento simultâneo a plasma, são dispostas sobre o ânodo que é aterrado e o cátodo é polarizado com uma tensão negativa de 500 V.

Os mesmos parâmetros utilizados na Tabela 2 foram empregados na sinterização das amostras de ferro puro, sem enriquecimento superficial. Porém, o suporte de tratamento usado foi confeccionado em aço ABNT 1020.

Após serem enriquecidas as amostras foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma, tanto as amostras enriquecidas superficialmente com molibdênio como também as amostras de ferro puro (somente sinterizadas).

#### 4.3.2 Nitretação a plasma

No processo de nitretação a plasma, as amostras são dispostas sobre o cátodo polarizado negativamente, sendo bombardeadas pelas espécies reativas do plasma.

O processo de nitretação foi realizado em três temperaturas diferentes e duas concentrações gasosas distintas, com alta e baixa concentração de N<sub>2</sub>. Os demais parâmetros do processo foram mantidos,

conforme está resumido na *Tabela 3*. As variações da temperatura e da concentração de nitrogênio no processo de nitretação visam obter ou não a formação da camada composta e favorecer a precipitação de nitretos de Mo ou nitretos ternários Fe-Mo-N (EDENHOFER, 1974; METIN e INAL, 1987). Segundo Edenhofer (EDENHOFER, 1974), em atmosferas nitretantes com menos de 5% de N<sub>2</sub>, forma-se uma leve ou nenhuma camada branca. À medida que se aumenta o teor de N<sub>2</sub> da mistura, a camada branca torna-se mais espessa com predominância da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Quando o teor de N<sub>2</sub> da mistura é elevado acima de 60%, a camada composta apresenta-se constituída, principalmente, por nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

Temperatura de Nitretação	Parâmetros de nitretação	
	450 °C	540 °C
Composição gasosa	75% N <sub>2</sub> + 25% H <sub>2</sub> 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub>	75% N <sub>2</sub> + 25% H <sub>2</sub> 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub>
Pressão de trabalho	4,0 10 <sup>2</sup> Pa (3,0 Torr)	4,0 10 <sup>2</sup> Pa (3,0 Torr)
Voltagem de saída da fonte	500 V	500 V
T <sub>on</sub> (tempo de pulso ligado)	180 $\mu$ s	180 $\mu$ s
Tempo de patamar	2 h	2 h

*Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos ciclos de nitretação a plasma das amostras*

As amostras apresentadas nesta primeira etapa do trabalho, conforme pode ser visto na *Tabela 3* foram nitretadas por um período de duas horas. Nos ciclos de nitretação apenas foram variadas a temperatura, 450 °C e 540 °C e a concentração de nitrogênio na mistura gasosa, 75% e 5% de N<sub>2</sub> com balanço H<sub>2</sub>. A pressão (3,0 Torr), voltagem (500 V) e duração de pulso da fonte, T<sub>on</sub> (180  $\mu$ s), foram mantidos constantes. A *Tabela 4* mostra o esquema de nomenclaturas adotado para referenciar as amostras preparadas até o momento.

## Nomenclatura das amostras

Temperatura de tratamento (Nitretação)		540°C	450°C
		Mistura de Gases	5% N <sub>2</sub> + 95%H <sub>2</sub>
E5TA	E5TB		
75%N <sub>2</sub> + 25%H <sub>2</sub>	N75TA		N75TB
	E75TA		E75TB

Tabela 4 - Nomenclatura adotada para as amostras relacionadas aos processos realizados.

Legenda:

E – Amostra de ferro enriquecido com molibdênio e nitretada

N – Amostra de ferro puro nitretada

TA – Temperatura Alta. TB – Temperatura Baixa.

5 e 75 – Concentração de N<sub>2</sub> na atmosfera nitretante.

#### 4.4 Técnicas de análise

##### 4.4.1 Análise superficial com MEV e perfil de concentração de Mo

A topografia das amostras foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de avaliar a morfologia dos precipitados superficiais. O microscópio utilizado foi o modelo XL-30 Philips equipado com Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), microssonda modelo EDAX. O perfil de concentração de Mo nas amostras enriquecidas foi obtido por EDX. Para isso a amostra foi seccionada e preparada metalograficamente. Em seguida, foi atacada com Nital 3% (álcool etílico absoluto – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O mais ácido nítrico – HNO<sub>3</sub>) para revelar a região enriquecida com Mo. Na análise de composição química foi utilizada tensão de 20 kV, “spot” 4.6, área de varredura de 30x30 μm<sup>2</sup>, com aumento de 800 vezes e tempo total de contagem de 100 s.

##### 4.4.2 Análise estrutural com DRX

Após a análise superficial no MEV, as amostras foram analisadas por Difratomia de Raios-X para análise das fases presentes. O difratômetro utilizado para as análises foi o Philips X’Pert MPD, utilizando radiação  $\alpha$  do cobre. As análises dos difratogramas foram



realizadas com o auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus 2.2-Panalytical B.V., com o banco de dados JCPDS-ICDD PDF-2 2004 (ICDD, 2004) e a base de dados ICSD (ICSD, 2012).

#### 4.4.3 *Análise microestrutural com MO e MEV*

A caracterização microestrutural amostras foi realizada através de metalografia convencional que abrange as seguintes etapas: corte da amostra, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. As amostras foram seccionadas transversalmente com disco de corte adiamantado. Em seguida, as amostras foram preparadas metalograficamente com uma resina especial para embutimento, sendo então, lixadas, polidas e atacadas com Nital 2% (2% HNO<sub>3</sub> – 98% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) para revelar a microestrutura. Todas as amostras preparadas foram analisadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. O microscópio ótico utilizado foi o Leica DM-400M.

#### 4.4.4 *Microdureza das camadas*

O perfil de microdureza das amostras foi medido em um microdurômetro Shimadzu HMV 2000 através de um indentador Vickers com carga de 25 gf e tempo de permanência de 15 s. Foram realizados três perfis de indentações em cada amostra. Estabeleceu-se distâncias seguras entre cada indentação, respeitando, o espaço necessário para que cada nova indentação não fosse afetada pela anterior e o limite entre cada camada.

#### 4.4.5 *Análise nanoestrutural com MET*

Algumas amostras foram separadas para análise com microscopia eletrônica de transmissão. Foram escolhidas amostras enriquecidas e nitretadas para realização de análise microestrutural mais refinada, análises de fases internas da amostra e análises pontuais, dentro das camadas de interesse na amostra. Os METs utilizados para as análises foram: JEOL - JEM 1011, voltagem de aceleração máxima 100 kV e faixa de magnificação que vai de 50 X a 600.000 X e difração de elétrons (DE) e JEOL - JEM 2100, voltagem de aceleração máxima 200 kV e faixa de magnificação que vai de 2000 X a 1.200.000 X, com análise de raios-X e análise de difração de elétrons (DE). Ambos os microscópios de transmissão estão no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME – UFSC.

#### 4.4.6 *Preparação das amostras para MET*

Uma das formas de preparação das amostras metálicas utilizada foi a geometria “cross-section” (corte transversal). Esse tipo de preparação favorece o estudo de interfaces, em nosso caso, as regiões superficiais da amostra. Com isso pode-se estudar camadas de alguns nanômetros até a ordem de micrometros e dependendo do método de preparação, por volta de até 20  $\mu\text{m}$  de profundidade. Outra forma foi a extração por réplica de carbono, que favorece o estudo de precipitados presentes na matriz. As etapas de preparação para o método cross-section são apresentadas abaixo (WILLIAMS e CARTER, 2009).

- Primeiro faz-se um corte de uma chapa da superfície da amostra, com uma espessura de 400 a 500  $\mu\text{m}$  utilizando-se um disco adiamantado.

- Essa chapa é então dividida em duas partes iguais, também cortadas com disco adiamantado.

- As duas partes obtidas são então coladas, face a face, com uma cola especial a base de resina epóxi (G1) que é amorfa e invisível ao feixe de elétrons, formando um sanduíche de superfícies, como na Figura 27(a).

- Em seguida, o sanduíche é inserido em uma haste, com abertura central, também utilizando a resina epóxi (G1) (Figura 27(b)).

- A haste com a amostra inserida são introduzidas dentro de cilindro oco de latão, Figura 27 (c) e (d), respectivamente.

- O próximo passo é cortar o tubo de latão com a amostra inserida em fatias finas da ordem de 300  $\mu\text{m}$  de espessura, como esquematizado na Figura 27(e). Uma imagem das amostras após esta etapa é apresentada na Figura 28

- Em seguida, as amostras são lixadas e polidas, até uma espessura final de 70 a 100  $\mu\text{m}$  como indicado na Figura 27(f).

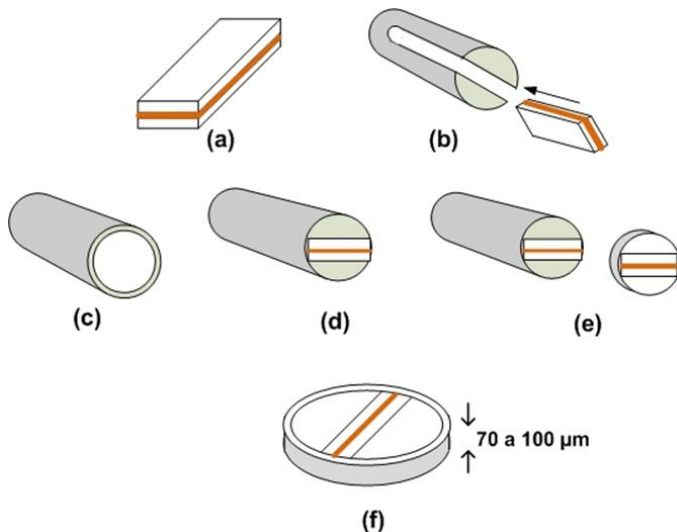


Figura 27 - Sequência esquemática do processo de preparação de amostras de MET na geometria “cross-section”. (a) duas fatias da superfície da amostra são coladas face a face, (b) introdução dentro da haste de latão, (c) cilindro oco de latão (d) a haste com a amostra é inserida dentro do cilindro oco (e) seccionamento em discos de 300  $\mu\text{m}$  de espessura, (f) o disco é polido até ficar com 70 - 100  $\mu\text{m}$  de espessura.



Figura 28 - Fatias de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  de espessura, amostras prontas para as próximas etapas de preparação.

- As fatias obtidas com, aproximadamente, 3 mm de diâmetro são coladas sobre um suporte cilíndrico, o qual é inserido no acessório para polimento Gatan Disc Grinder 623 (Figura 29). Este acessório é capaz de fazer o polimento em passos pequenos de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Nesta etapa é realizado o polimento grosso, utiliza-se lixa com gramatura 2000, deixando a amostra com uma espessura final de 70 a 100  $\mu\text{m}$ .



Figura 29 - Acessório para polimento das amostras até uma espessura aproximada de 100  $\mu\text{m}$ .

• Depois de polida, a amostra é colocada no Gatan Dimple Grinder 656 (Figura 30). Nessa etapa é realizado o “dimpling”, desbaste da parte central da amostra, utilizando um disco em rotação com pasta de diamante. A parte central da amostra será desbastada, ficando com a forma de uma calota esférica (Figura 31), onde a espessura mínima na base da calota deve ser de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .



Figura 30 - Gatan Dimple Grinder 656 – Equipamento para polimento e afinamento central da amostra.

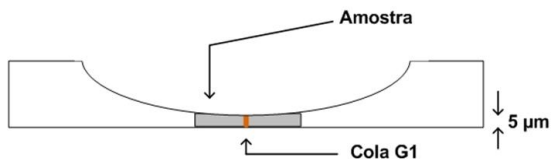


Figura 31 - Forma final (calota esférica) da amostra após o polimento no Gatan Dimple Grinder 656.

• O acabamento final preparação é realizada com o “Precision Ion Polishing System” (PIPS) Íon Milling Gatan 600, Figura 32. Nesse equipamento dois feixes de íons de Ar de baixo ângulo incidem na amostra (um abaixo e outro sobre a superfície da amostra) até que uma região seja perfurada, como esquematizado na Figura 33, de modo a se obter áreas finas o suficiente para serem observadas no MET.



Figura 32 - Precision Ion Polishing System-PIPS - Íon Milling Gatan 600 – Equipamento para polimento e afinamento final da amostra.

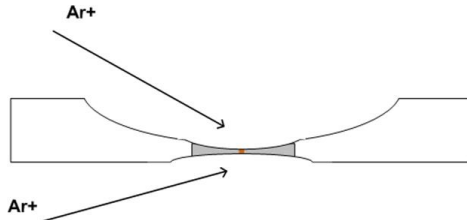


Figura 33 - Esquema mostrando os feixes de Ar até a perfuração da amostra - desgaste final no "Precision Ion Polishing System" (PIPS) Íon Milling Gatan 600.

Outro método de preparação de amostras para MET adotado neste trabalho foi a extração por réplica de carbono. A Figura 34 apresenta resumidamente como é o procedimento.

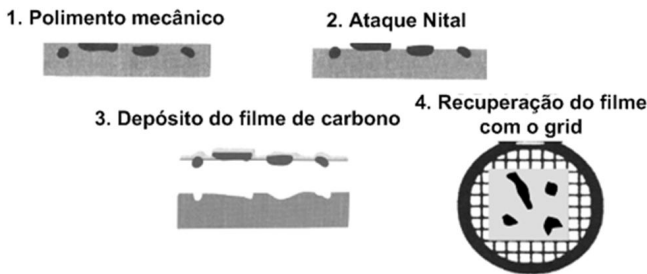


Figura 34 – Etapas da extração por réplica de carbono, adaptado de (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Na extração por réplica de carbono o processo começa com o polimento mecânico da amostra para obtenção de uma superfície espelhada. Em seguida a superfície é atacada com Nital 5% para revelar os precipitados. Um filme de carbono de cerca de 10 nm é depositado sobre a superfície. O depósito é realizado utilizando uma evaporadora de carbono. A superfície depositada deve ser cortada para que o filme tenha pedaços pequenos de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , aproximadamente. Esses cortes são realizados com um bisturi (ou estilete). A amostra é então imersa em uma solução de Nital 15% em um segundo ataque para dissolução da matriz, enquanto os precipitados permanecem presos no filme de carbono. Os quadrados cortados antes do ataque se desprendem da amostra e tendem a flutuar na superfície da solução. Esses pedaços de filme são pegos com um grid especial (grid de cobre com 150 Mesh e diâmetro de 3 mm) uma espécie de micro-peneira, sendo imediatamente

imersos em uma solução de álcool etílico. Após serem lavados em álcool etílico absoluto, os quadrados de filme são recuperados com um novo grid e deixados secar para serem examinados no microscópio.





## 5 RESULTADOS

### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados do processo de sinterização e enriquecimento superficial com molibdênio e os obtidos com o processo de nitretação, ambos utilizando a tecnologia de plasma.

Em um primeiro momento, as amostras foram examinadas por MO e MEV. Em seguida são apresentados resultados obtidos com as análises dos perfis de microdureza das amostras, que comprovam as mudanças nas propriedades mecânicas.

As análises de DRX e MET foram realizadas para comprovação das fases presentes. Em um segundo momento, análises com MET foram realizadas com o objetivo de caracterizar mais detalhadamente os precipitados em regiões específicas, dentro das diferentes camadas das amostras enriquecidas com molibdênio e nitretadas. À luz das respostas, tentam demonstrar a contribuição de diferentes técnicas e sua complementaridade com a caracterização de micro e nano-precipitados.

### 5.2 Sinterização e enriquecimento via plasma DC: amostras sinterizadas de Fe puro e amostras sinterizadas e enriquecidas superficialmente com Mo

#### 5.2.1 *Análise superficial das amostras sinterizadas*

A Figura 35 apresenta as micrografias obtidas da superfície das amostras após a sinterização. A Figura 35 (a) mostra o aspecto da superfície das amostras de ferro puro sinterizadas a plasma, e a Figura 35 (b) das amostras sinterizadas com enriquecimento superficial simultâneo de molibdênio.

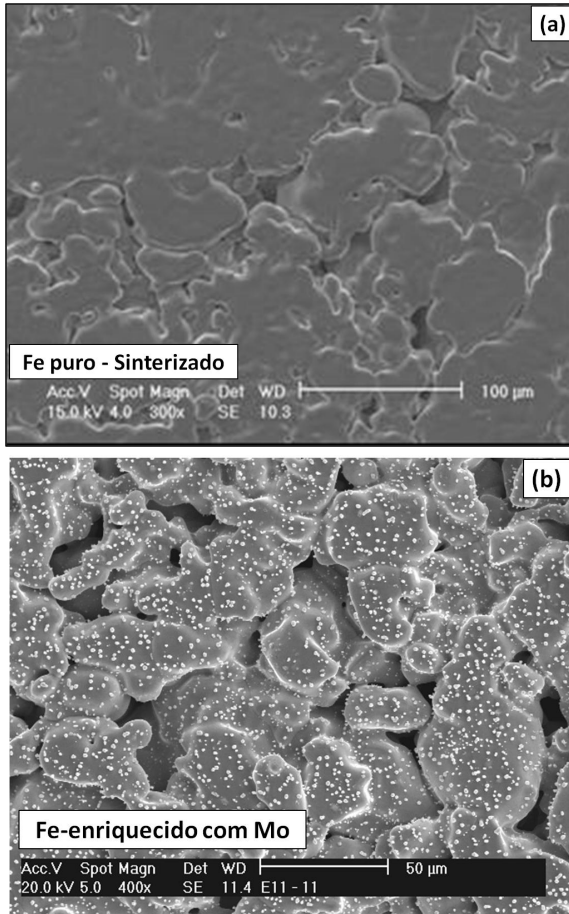


Figura 35 - Imagem de MEV da superfície das amostras de Fe puro sinterizado (a) e Fe sinterizado e enriquecido com Mo (b).

A formação dessas micropartículas sobre a superfície das amostras enriquecidas pode ser relacionada à pulverização de átomos de Mo que se depositam sobre a superfície das amostras, que estão no ânodo. Íons e moléculas neutras de argônio com alta energia bombardeiam o cátodo. Como a massa desses íons e moléculas de argônio é alta, eles são capazes de arrancar átomos de molibdênio do cátodo que irão se depositar na superfície das amostras sobre o ânodo como explicado anteriormente no item 2.1.4 neste trabalho. Segundo Chapman (CHAPMAN, 1980), o átomo depositado no ânodo pode re-evaporar, difundir no substrato ou migrar sobre a superfície

combinando-se com outros átomos da mesma espécie, formando “ilhas”. É possível observar a formação de pequenos aglomerados (regiões mais claras) sobre a amostra enriquecida, enquanto na amostra de ferro puro sinterizado esses aglomerados não se desenvolvem. A formação destes aglomerados ou micro-partículas é atribuída à pulverização e retro deposição de átomos de Fe e Mo que com o tempo se agrupam formando essas pequenas ilhas. Esse fenômeno de aglomeração durante a deposição dos átomos metálicos pulverizados do cátodo também foi observado em outros trabalhos (BRUNATTO e GUIMARÃES, 2009; HAMMES, 2006). Através de análises por EDX (Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios-X) para a amostra enriquecida, esses aglomerados são constituídos principalmente de Mo, resultado confirmado também no trabalho de (HAMMES, 2006).

### 5.2.2 *Análise da camada enriquecida com Molibdênio*

A Figura 36 apresenta uma micrografia obtida através de MO da seção transversal de uma amostra sinterizada e enriquecida superficialmente com Mo. A camada superficial pode ser observada.

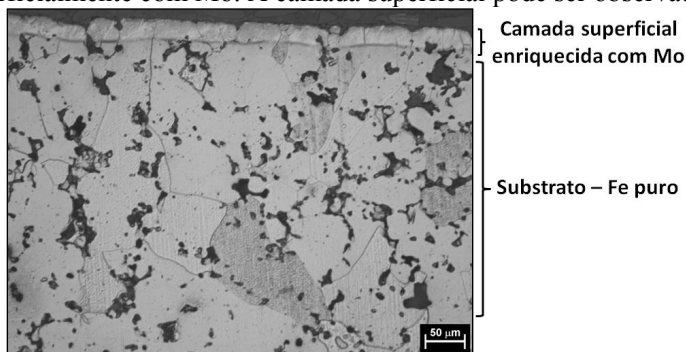


Figura 36 - Microscopia ótica da seção transversal de uma amostra de ferro sinterizada e enriquecida com molibdênio via plasma.

O perfil de concentração de Mo na região enriquecida é mostrado na Figura 37. A camada enriquecida alcança a profundidade aproximada de 30  $\mu\text{m}$ . Próximo à superfície até, aproximadamente, 15  $\mu\text{m}$ , a concentração de molibdênio atinge valores da ordem de 3,5% em peso ( $\approx 2$  at.% Mo), depois disso apresenta uma acentuada diminuição nos valores de concentração.

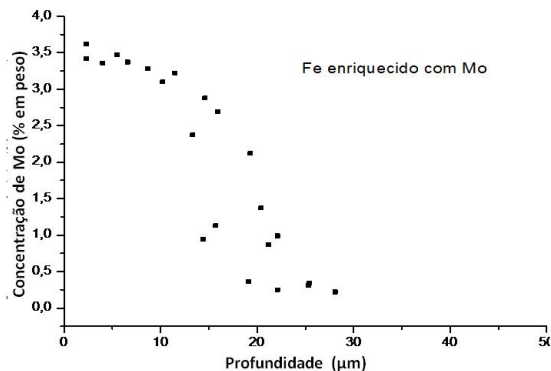


Figura 37 - Perfil de concentração médio de molibdênio de amostras de ferro sinterizado e enriquecido superficialmente a plasma.

O Mo sendo um elemento alfacagêneo, tende a estabilizar a fase  $\alpha$ -Fe à medida que aumenta sua concentração no ferro. O detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-Mo (Figura 17) mostra que na temperatura de sinterização adotada (1150 °C) a mudança de fase austenita ( $\gamma$ -Fe) para ferrita ( $\alpha$ -Fe) ocorre para uma concentração aproximada de 2,5 a 3,5% em peso de Mo no Fe. Com uma concentração superior a 3,5% em peso, a fase  $\alpha$ -Fe passa a ser estável. Essa mudança de fase implica também em uma mudança do coeficiente de difusão do Mo para o interior da matriz de ferro. A difusão do Mo na fase  $\gamma$ -Fe a 1150 °C é  $5,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , enquanto que na fase  $\alpha$ -Fe a difusão aumenta acentuadamente para  $4,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Quando a concentração de Mo atinge valores superiores ao limite termodinamicamente estável de concentração, a fase se altera, de  $\gamma$ -Fe para a fase  $\alpha$ -Fe. Como na fase  $\alpha$ -Fe o Mo se difunde com maior velocidade que a taxa de deposição do mesmo, o perfil de concentração apresenta uma saturação, tendo-se somente o crescimento da camada enriquecida. Na profundidade onde a concentração não atinge o limite para transformação de fase (na temperatura de sinterização) observa-se uma redução do perfil de concentração, pois a difusão de Mo nesta fase é mais lenta (PAVANATI, LOURENÇO, *et al.*, 2007; BENDO, PAVANATI, *et al.*, 2011; HAMMES, 2006).

### 5.2.3 Análise estrutural das amostras sinterizadas - Ferro puro e Fe enriquecido superficialmente com Molibdênio

A Figura 38 apresenta a análise de DRX da amostras de Fe puro sinterizado. O espectro comprova a unicidade da fase  $\alpha$ -Fe e foi obtido para comparação posterior com as demais amostras. Na Figura 39 é apresentado o espectro de DRX obtido para a amostra sinterizada e enriquecida com Mo. Como podemos observar, existem três fases presentes no espectro, a fase  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -Mo e a fase  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ .

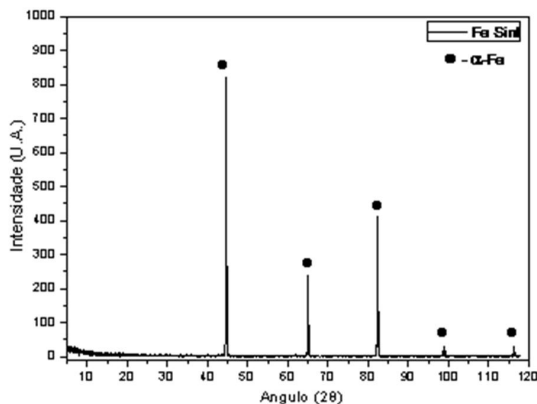


Figura 38 – Espectro de DRX obtido da amostra de Fe puro sinterizado via plasma.

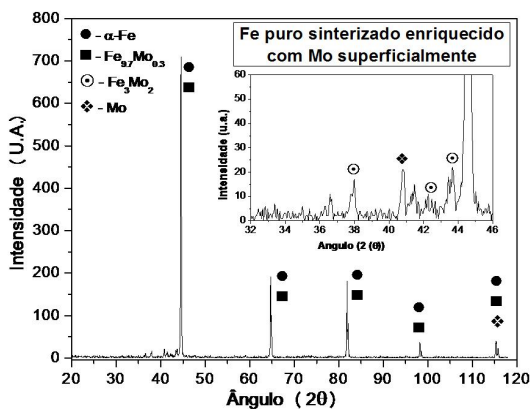


Figura 39 – Espectro de DRX obtido da amostra sinterizada e enriquecida superficialmente com Mo via plasma. Em detalhe os picos entre  $2\theta$  ( $35^\circ$  a  $85^\circ$ ).

Na superfície da amostra enriquecida com Mo, como podemos observar na Figura 35 (b), forma-se uma grande quantidade de

aglomerados, ou micro partículas mais ricas em Mo. Na superfície a quantidade de Mo alcança valores maiores do que na região interna da camada enriquecida, da ordem de 20 a 30 % em peso (valores obtidos com análise por EDX (Energia Dispersiva de raios-X) sobre as micropartículas na superfície da amostra enriquecida).

Essa quantidade de Mo pode explicar a leve formação da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> ou  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> na região superficial das amostras enriquecidas para a temperatura de tratamento utilizada 1150 °C. A fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> foi estudada no trabalho de Bechtoldt e Vacher (BECHTOLDT e VACHER, 1957), obtida na liga Fe-Mo (80% Fe + 20% Mo em peso) sinterizada e temperada em temperaturas variando de 980 a 1370 °C. Segundo os dados obtidos com as análises de DRX para a liga, a fase tem estrutura cristalina romboedral. No trabalho de Sinha et al. (SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967) ela é denominada fase  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> e foi confirmada para altas concentrações de Mo, da ordem de 50% em peso de Mo (aproximadamente 39 a 40 atômico % de Mo). As temperaturas de tratamento estudadas também variavam entre 800 a 1480 °C, mas a temperatura a 1370 °C resultou na fase  $\mu$  homogênea.

Os picos principais no espectro são reflexões referentes à fase  $\alpha$ -Fe, com Mo estando em solução sólida Fe-Mo. Abrahamson e Lopata (ABRAHAMSON e LOPATA, 1966) estudaram o efeito da concentração de Mo sobre os parâmetros de rede da matriz ferrítica entre 600 e 900 °C. O parâmetro de rede  $a$  da fase  $\alpha$ -Fe cúbica (CCC) foi estabelecido como 2,866 ( $\pm 0,001$ ) Å. Em torno de aproximadamente 2,5 at.% Mo os autores estimaram  $a = 2,876$  Å e o valor encontrado nesse trabalho considerando os picos para a fase  $\alpha$ -Fe (Figura 39), foi  $a = 2,87$  ( $\pm 0,01$ ) Å. Esse valor encontrado para o parâmetro de rede  $a$ , está da ordem de valores para solução sólida Fe-Mo estudadas por Abrahamson e Lopata que calcularam o parâmetro de rede  $a$  para até 4,0 at.% Mo em solução na fase  $\alpha$ -Fe.

### 5.3 Amostras de Fe puro nitretadas via plasma DC

#### 5.3.1 Análise da superfície das amostras de Fe puro nitretadas

Nas micrografias das amostras de ferro puro nitretadas (Figura 40 (a), (b), (c) e (d)) pode-se observar uma diferença na morfologia superficial de acordo com os parâmetros de tratamento utilizado (temperatura e concentração de nitrogênio). Os parâmetros do tratamento a plasma foram escolhidos com o intuito de favorecer a precipitação ou não da camada composta. De acordo com Edenhofer (EDENHOFER, 1974), em atmosfera com 5% ou menos de nitrogênio,

forma-se uma camada de compostos muito fina, ou até mesmo nenhuma.

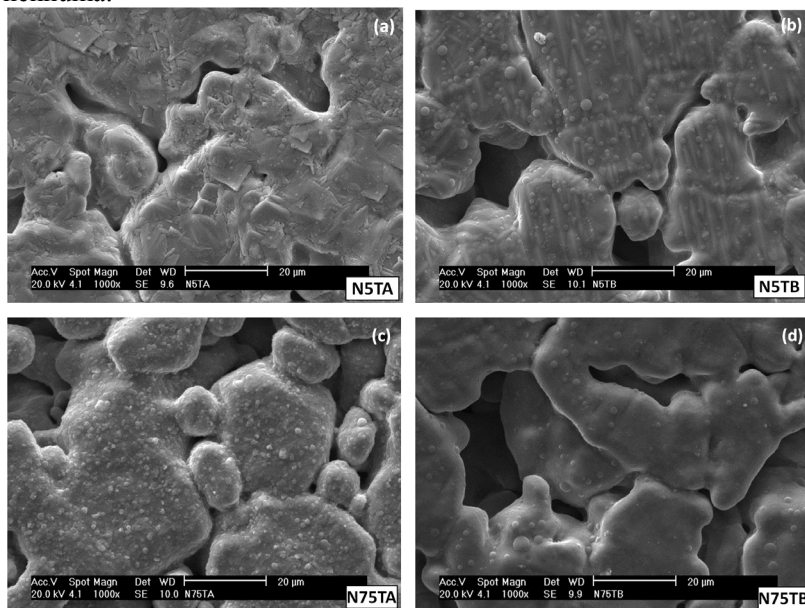


Figura 40 - Micrografia superficial das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de Nitrogênio, (a) 540°C (N5TA) - (b) 450°C (N5TB) e em atmosfera com 75% de Nitrogênio, (c) 540°C (N75TA) - (d) 450°C (N75TB).

À medida que se aumenta o teor de nitrogênio na mistura gasosa, a camada composta torna-se mais espessa. A morfologia dos precipitados na superfície das amostras nitretadas em baixa concentração de nitrogênio (Figura 40(a) e (b)) são pequenas placas, ou agulhas dependendo da orientação, muito semelhantes aos precipitados característicos da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Em trabalho recente sobre nitretação a plasma, a evolução e desenvolvimento dos precipitados foram acompanhados in situ com análises de DRX (HIRSCH, CLARKE e DA SILVA ROCHA, 2007). Os autores comprovaram que em temperaturas entre 450 °C < T < 560 °C e baixa concentração de nitrogênio (N<sub>2</sub>=5% e H<sub>2</sub>=95%) a primeira fase a precipitar é a  $\gamma'$ . Em algumas condições, com essa baixa concentração de nitrogênio, eles obtiveram a formação de uma monocamada de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Na literatura é bastante aceito, principalmente no que se refere à nitretação a gás, de onde provém a maioria dos dados, que para baixo potencial de nitrogênio, núcleos de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N são formados e crescem lateralmente

formando uma camada (LIAPINA, LEINEWEBER e MITTEMEIJER, 2003; FIGUEIREDO e DRAGO, 1991; LIAPINA, LEINEWEBER e MITTEMEIJER, 2006; METIN e INAL, 1987; LEI e ZHANG, 1997; MIOLA, DE SOUZA e OLZON-DIONYSIO, 2003; MIOLA, DE SOUZA, *et al.*, 2002). Em altas concentrações de nitrogênio, ocorre também a formação de  $\gamma'$  e núcleos isolados dessa fase crescem no substrato do ferro e ao longo da superfície. Enquanto uma monocamada de  $\gamma'$  não se desenvolve completamente na superfície, a difusão do nitrogênio para a matriz e a taxa de pulverização dos átomos da superfície são facilitadas. Pode-se pensar no desenvolvimento de  $\gamma'$  como um filtro para a passagem de nitrogênio, à medida que  $\gamma'$  cresce na superfície do ferro, tanto a difusão do nitrogênio para a matriz quanto a taxa de pulverização de átomos de Fe diminuem, tornando-se mais lentas. Como o potencial de nitretação é alto,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N também se desenvolve e cresce juntamente com  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Segundo Mittemeijer (MITTEMEIJER e SOMERS, 1997)  $\epsilon$  pode se desenvolver sobre os precipitados de  $\gamma'$  formando uma camada composta de  $\epsilon/\gamma'$ . A precipitação da camada composta leva a uma modificação na taxa de pulverização e difusão de nitrogênio para a matriz, de forma que para altas concentrações de nitrogênio na mistura gasosa (75%N<sub>2</sub>+25%H<sub>2</sub>) os precipitados de nitretos na superfície apresentam uma formação granular, lembrando micro partículas com forma mais esférica (Figura 40(c) e (d)). Esses precipitados devem ser em maioria os nitretos  $\epsilon$  que se desenvolvem favorecidos pelo alto potencial de nitrogênio (SOMERS e CHRISTIANSEN, 2005; MITTEMEIJER e SOMERS, 1997).

### 5.3.2 *Análise da microestrutura das amostras de Fe puro nitretadas*

A Figura 41 apresenta as micrografias obtidas por MO com a morfologia da seção transversal das amostras de ferro puro sinterizadas e nitretadas a plasma. Para as amostras nitretadas em baixa temperatura (T=450 °C) Figura 41(b) e (d) a zona de difusão alcança menor profundidade comparado às amostras nitretadas em maior temperatura (T=540 °C), Figura 41(a) e (c). Isso se deve a menor taxa de difusão de nitrogênio para baixas temperaturas o que diminui a formação de nitretos no interior da matriz de ferro.



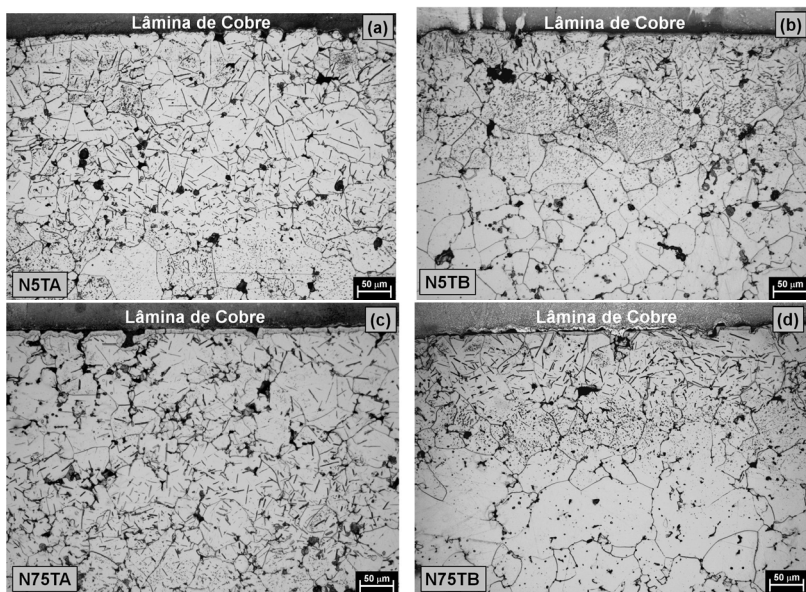


Figura 41 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de  $N_2$  (aumento de 200x) (a) N5TA -  $T = 540^\circ C$  e (b) N5TB -  $T = 450^\circ C$ ; amostras nitretadas em atmosfera com 75% de  $N_2$  (aumento de 200x) (c) N75TA -  $T = 540^\circ C$  e (d) N75TB -  $T = 450^\circ C$ .

A zona de difusão para essas amostras é da ordem de 200  $\mu m$ , sendo formada principalmente por nitretos  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$ , como sugerido por Metin e Inal e outros autores (METIN e INAL, 1987; GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2004; HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2009). A camada composta, como foi explicado anteriormente, é bastante dependente da concentração de nitrogênio na mistura gasosa. Pode-se observar entre as amostras nitretadas em  $T=450^\circ C$ , mas diferentes concentrações de  $N_2$ , que a espessura da camada composta é maior para a amostra N75TB (75% de  $N_2$  + 25% de  $H_2$ ), Figura 41 (d). Para a amostra N5TB (5%  $N_2$  + 95%  $H_2$ ) a camada composta formada é bastante fina e não homogênea. Nas regiões de contornos de grãos, onde a difusão de nitrogênio é maior, a formação da camada é favorecida.

Para as amostras nitretadas em alta temperatura N5TA e N75TA, Figura 41 (a) e (c) respectivamente, pode-se observar uma zona de difusão bastante profunda, devido à maior taxa de difusão de nitrogênio para a matriz em temperaturas maiores. A formação da camada composta está relacionada com o potencial de nitrogênio na mistura gasosa, por isso, como esperado, para a amostra nitretada com 5% de  $N_2$

+ 95% H<sub>2</sub> a formação da camada composta é bastante fina e heterogênea (Figura 41 (a)). Já para a amostra nitretada em alta concentração de nitrogênio 75% N<sub>2</sub> + 25% H<sub>2</sub> a camada composta apresenta aproximadamente 2 a 3 μm de profundidade e homogênea (Figura 41 (c)).

### 5.3.3 Análise estrutural das amostras de Ferro puro nitretadas

Na amostra N5TA, nitretada com 5% de N<sub>2</sub> e T=540 °C a camada composta apresenta as duas fases características  $\gamma'$ / $\epsilon$  (Figura 42). A fase  $\gamma'$  aparece com maior intensidade. Esta fase possui arranjo cristalino CFC dos átomos de Fe, como na fase austenita  $\gamma$ , mas os átomos de nitrogênio estão completamente ordenados e ocupam um quarto dos interstícios octaedraes disponíveis. O início da precipitação da camada composta ocorre com a formação de núcleos de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, em seguida, à medida que a concentração de nitrogênio aumenta com o tempo na superfície da amostra, a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N também precipita. A estrutura cristalina da fase  $\epsilon$  é baseada no arranjo HC dos átomos de Fe e os átomos de N ocupam os interstícios octaedraes de uma maneira ordenada.

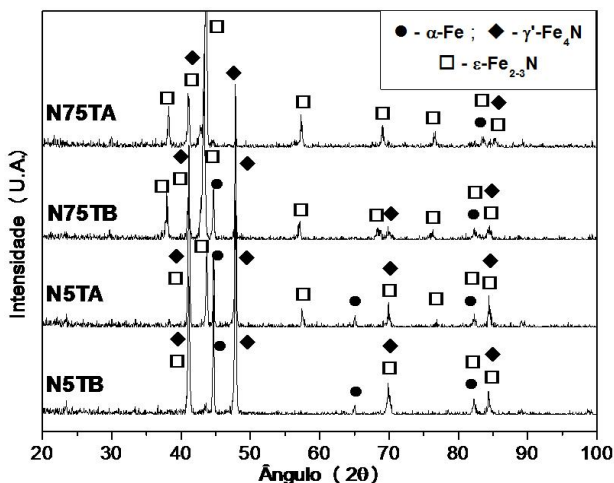


Figura 42 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma N5TB, N5TA, N75TB e N75TA.

Na amostra N5TB, nitretada com 5% de N<sub>2</sub>, mas em menor temperatura, as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  também aparecem, mas a fase  $\alpha$ -Fe aparece com maior intensidade do que na amostra N5TA, como podemos observar nos espectros apresentados dessas amostras (Figura 42). Esse

resultado está relacionado com a camada composta na amostra N5TB ser heterogênea, de forma que nem toda superfície da amostra está recoberta, além disso, a camada é bastante fina. Como verificamos nas análises de DRX, as fases características da camada composta,  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , apareceram para as duas amostras nitretadas em 5% de  $N_2$ , mesmo em diferentes temperaturas. Isso ocorre porque no processo de nitretação a concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície e esses precipitados,  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , são formados quando a concentração limite de nitrogênio na matriz ferrítica é ultrapassada alcançando os limites para formação dessas fases. Mesmo para um baixo potencial de nitrogênio na mistura gasosa, a saturação para formação dessas fases foi alcançada.

As amostras nitretadas com 75% de  $N_2$  apresentaram uma camada composta mais espessa. Para as amostras nitretadas em maior temperatura a camada composta se desenvolveu em maior profundidade e mais homogênea.

A Tabela 5 resume as principais características das camadas obtidas nas amostras de ferro puro nitretadas, como a espessura e as fases presentes em cada camada.

Amostras de ferro puro nitretadas

Amostras	Espessura		Fases	
	Camada Composta	Zona de Difusão	Camada Composta	Zona de Difusão
N5TA	Menor que 2 $\mu\text{m}$	$\approx 400 \mu\text{m}$	$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ e $\alpha\text{-Fe}$
N5TB	Menor que 2 $\mu\text{m}$	$\approx 200 \mu\text{m}$	$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ e $\alpha\text{-Fe}$
N75TA	$\approx 3 \mu\text{m}$	$\approx 700 \mu\text{m}$	$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ e $\alpha\text{-Fe}$
N75TB	$\approx 2$ a $3 \mu\text{m}$	$\approx 200 \mu\text{m}$	$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ e $\alpha\text{-Fe}$

Tabela 5 – Características entre as camadas desenvolvidas nas amostras de Fe puro nitretadas – Medidas das espessuras das camadas composta e de difusão e as fases presentes nas camadas.

As análises de DRX para as amostras nitretadas com 75% de  $N_2$  (Figura 42) mostram as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , típicas da camada composta. A fase

$\alpha$ -Fe também foi identificada, porém sua intensidade é muito menor quando comparada às amostras nitretadas com 5% de  $N_2$ . Pode-se observar que para essas amostras, N75TB e N75TA, a fase mais intensa é a fase  $\varepsilon$ - $Fe_{2-3}N$ . Novamente, os espectros de DRX corroboram o início da precipitação da camada composta começar com a fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e como o potencial de nitrogênio é alto, a fase  $\varepsilon$ - $Fe_{2-3}N$  precipita juntamente, ou sobre a fase  $\gamma'$  podendo se desenvolver com maior facilidade, favorecida pelo alto potencial de nitrogênio (LIAPINA, LEINWEBER, *et al.*, 2004; MITTEMEIJER e SOMERS, 1997; LAMPE, EISENBERG e LAUDIEN, 1993). Nessas amostras, N75TA e N75TB, a fase  $\varepsilon$ - $Fe_{2-3}N$  se desenvolve na região mais externa e em maior quantidade que nas amostras N5TB e N5TA devido ao maior potencial de nitrogênio fornecido para a nitretação dessas amostras.

#### **5.4 Amostras enriquecidas com Mo e nitretadas via plasma DC**

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às amostras de ferro sinterizadas e enriquecidas superficialmente com molibdênio e submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma.

##### *5.4.1 Análise da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas*

A Figura 43 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas em atmosferas com 5% e 75% de  $N_2$  em duas temperaturas diferentes, 540 °C e 450 °C, sendo as mesmas condições utilizadas para a nitretação das amostras de Fe puro sinterizadas.

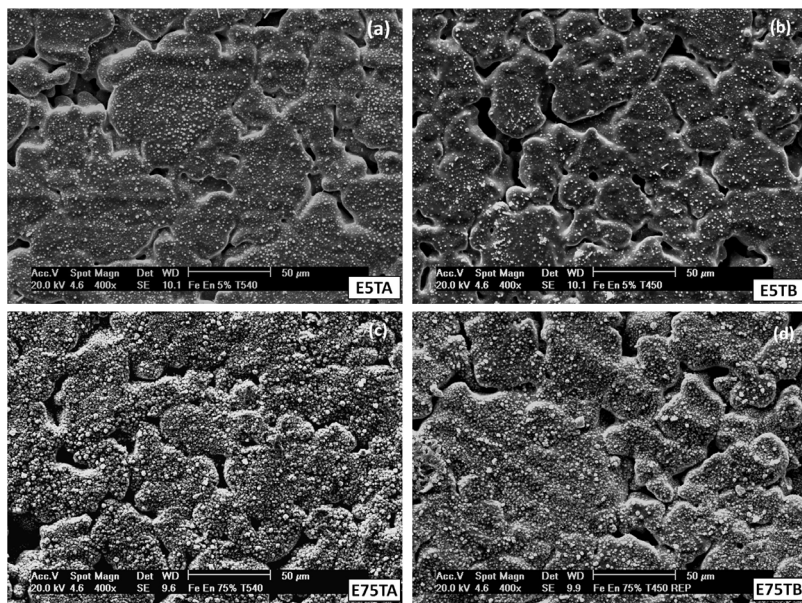


Figura 43 - Imagens MEV da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas, atmosfera com 5% de  $N_2$  (a) 540 °C (E5TA) e (b) 450 °C (E5TB); 75% de  $N_2$  (c) 540 °C (E75TA) e (d) 450 °C (E75TB).

A morfologia superficial dessas amostras apresenta uma grande quantidade de precipitados. Uma quantidade maior desses precipitados é observada nas amostras nitretadas em atmosferas com maior concentração de nitrogênio (Figura 43 (c) e (d)). No trabalho de Maliska (MALISKA, 1995) esse tipo de morfologia na superfície das amostras nitretadas em altas concentrações de nitrogênio também foi observada tanto para nitretação de sinterizados de Fe puro, quanto à nitretação de ligas (Fe-3,0% Ni, Fe-4,0% Mn e Fe-1,5%Mo). Esses aglomerados ou micro partículas estão homogeneamente distribuídos por toda superfície das amostras e são mais grosseiros para maiores concentrações de nitrogênio. Em parte, a formação desses aglomerados durante o processo de nitretação a plasma está relacionada com o posicionamento das amostras sobre o cátodo da descarga luminescente. Quando sobre o cátodo, as amostras sofrem bombardeamento intenso de espécies energéticas do plasma, principalmente íons e moléculas neutras do gás. Como explicado anteriormente, sobre o desenvolvimento da camada nitretada (EDENHOFER, 1974; FIGUEIREDO e DRAGO, 1991; SZABO e WILHELMI, 1984), a formação de compostos FeN ou

$\text{FeNH}_{2,3}$  se dá na fase vapor, resultantes da pulverização dos átomos de Fe da superfície. Como se tratam de amostras enriquecidas superficialmente, apontamos a possibilidade que átomos de Mo também reajam e assim como os átomos de Fe participam da formação desses compostos. Observando a micrografia da superfície da amostra sinterizada e enriquecida com Mo (sem ser nitretada), Figura 35 (b), existe uma grande quantidade de aglomerados ou micro partículas, formadas por Fe-Mo ( $\approx 30\%$  em peso Mo). A análise de DRX para a amostra sinterizada e enriquecida com Mo (Figura 39) comprovou a leve formação de uma fase intermetálica, fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{Mo}_2$ , que acreditamos estar presente somente na superfície das amostras, devido à maior concentração de Mo nessa região. Acrescentando a morfologia prévia da superfície das amostras enriquecidas com Mo ao processo de nitretação é esperado que as amostras enriquecidas apresentem uma quantidade muito maior de aglomerados ou micro partículas na superfície após a nitretação do que as amostras de ferro puro nitretadas. A formação do composto intermetálico  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{Mo}_2$  também pode influenciar na formação desses aglomerados modificando a taxa de pulverização e a difusão de nitrogênio para a matriz. Entretanto, para altas concentrações de nitrogênio na mistura gasosa ( $\text{N}_2=75\%$  e  $\text{H}_2=25\%$ ), da mesma forma que explicado para as amostras sinterizadas de Fe puro nitretadas, ocorre a formação da camada composta  $\gamma'/\varepsilon$  que diminui a taxa de difusão de nitrogênio da camada para a matriz, favorecendo a precipitação de nitretos nessa região. Devido à maior concentração de Mo na superfície e para os processos de nitretação com maior potencial de nitrogênio, imagina-se que parte desses aglomerados possa ser, além de nitretos de Fe, nitretos de Mo, ou nitretos mistos de Fe e Mo, com alguns átomos de Fe substituídos por átomos de Mo. Para a temperatura de tratamento utilizada, para a formação de nitretos de Mo, podemos esperar pelo diagrama de equilíbrio de fases Mo-N, os nitretos  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  e  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  (JAUBERTEAU, JAUBERTEAU, *et al.*, 2009; ISHEIM e SEIDMAN, 2002; NAGAE, YOSHIO, *et al.*, 2001; ISHEIM, SIEM e SEIDMAN, 2001).

#### 5.4.2 Análise da microestrutura das amostras enriquecidas e nitretadas

As micrografias óticas da seção transversal para as amostras enriquecidas com Mo e nitretadas são apresentadas a seguir. A Figura 44 apresenta imagens das amostras nitretadas na mistura gasosa 5%  $\text{N}_2+95\%$   $\text{H}_2$  e temperaturas diferentes, amostra E5TA nitretada com  $T = 540^\circ\text{C}$  (a) e (b), e amostra E5TB nitretada com  $T = 450^\circ\text{C}$  (c) e (d). As

micrografias são apresentadas em aumentos diferentes de 200x e 500x, lado a lado para uma visualização melhor da morfologia dos precipitados.

Nestas amostras nitretadas com menor concentração de nitrogênio E5TA e E5TB (Figura 44(a)(b) e Figura 44(c)(d), respectivamente), nota-se a presença de uma região próxima à superfície (equivalente à região enriquecida com Mo) isenta de precipitados que sejam visíveis por técnicas de microscopia ótica. Abaixo desta camada, é possível notar a presença de precipitados maiores com morfologia acicular e grosseiramente dispersos além de precipitados menores e finamente dispersos, muito semelhantes aos precipitados da camada de difusão para as amostras de Fe puro. Como a uma profundidade maior àquela enriquecida com Mo a concentração de Mo cai abruptamente, supõe-se que estes precipitados sejam os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, típicos da zona de difusão.

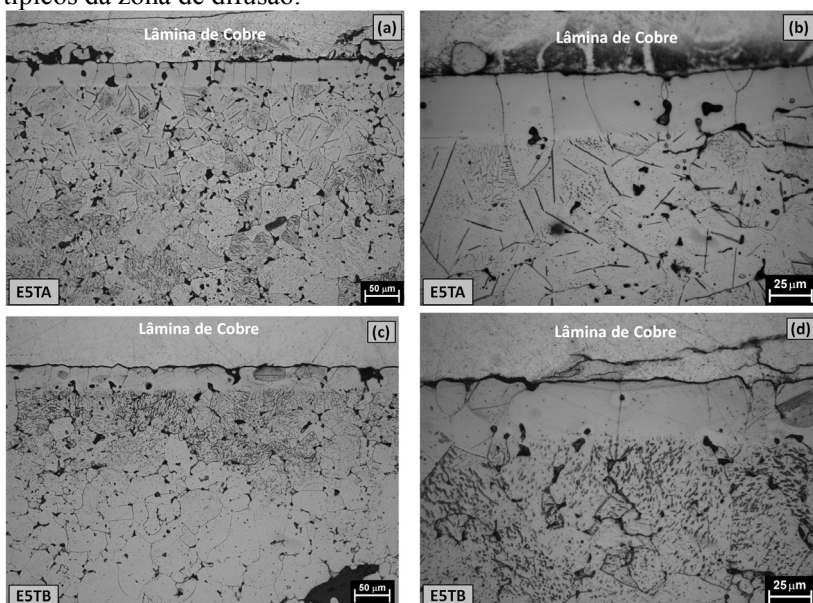


Figura 44 - Amostra E5TA – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 5% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=540 °C aumentos 200 x(a) 500x(b). Amostra E5TB – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretada em 5% N<sub>2</sub>+95% H<sub>2</sub> em T=450 °C aumentos 200 x(c) 500x(d).

A camada superficial nessas amostras (E5TA e E5TB) possui espessura da ordem da região enriquecida com Mo, como apresentado

anteriormente na MO da Figura 36. Da mesma forma que na nitretação das amostras sinterizadas de ferro puro em baixas temperaturas ( $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), as amostras enriquecidas com Mo e nitretadas apresentaram o mesmo comportamento referente à zona de difusão (METIN e INAL, 1987; GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2004; HOSSEINI e ASHRAFIZADEH, 2009). Para a nitretação em temperatura menor de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a zona de difusão se mostrou menos profunda quando comparada as amostras nitretadas em temperatura mais elevada, independente da composição gasosa. Outra característica da camada de difusão das amostras nitretadas em temperatura menor é que além de ser menos profunda ela apresentou uma quantidade muito menor de precipitados tipo agulhas,  $\gamma'$  (Figura 44(c) e (d)). No caso da camada superficial, análises adicionais fazem-se necessárias para a correta caracterização dessa camada com o objetivo de confirmar ou excluir a possibilidade de se tratar da camada composta.

Na Figura 45 são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras nitretadas em maior concentração de nitrogênio  $75\%N_2+25\% H_2$  e diferentes temperaturas. A amostra E75TA, Figura 45(a) e (b), representa as amostras nitretadas em maior temperatura  $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e a amostra E75TB, Figura 45(c) e (d), as nitretadas em menor temperatura  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Da mesma forma, estão dispostas lado a lado, mesma amostra, com aumentos diferentes de  $200\times$  e  $500\times$ . Essas amostras E75TA e E75TB também apresentaram uma região superficial que pode ser comparada à camada composta como em amostras de Fe puro nitretadas. No caso da amostra E75TA (Figura 45(a) e (b)) a camada composta corresponde à região 1 indicada na Figura 45(b) com maior aumento.



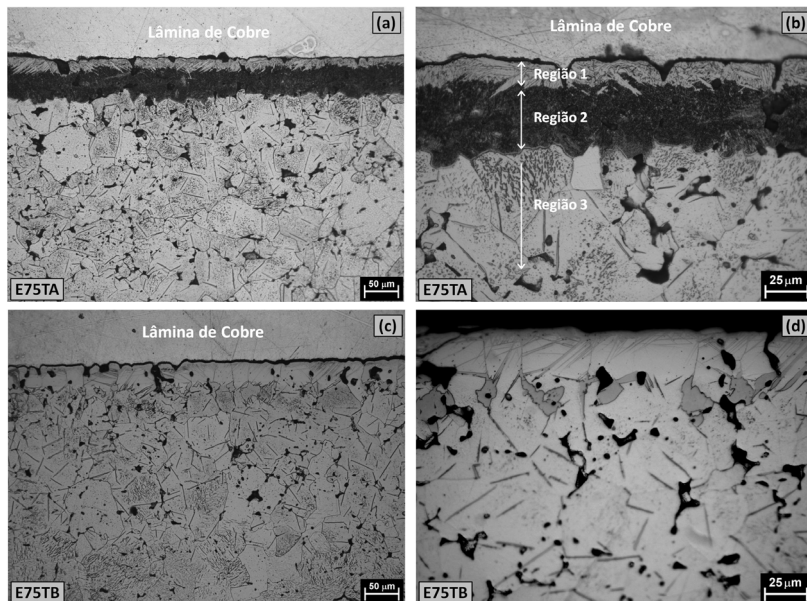


Figura 45 - Amostra E75TA – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretado em 75%  $N_2$ +95%  $H_2$  em  $T=540$  °C aumentos 200 x(a) 500x(b). Amostra E75TB – Ferro enriquecido superficialmente com Mo e nitretado em 75%  $N_2$ +95%  $H_2$  em  $T=450$  °C aumentos 200 x(c) 500x(d).

A camada de difusão é bastante dependente da temperatura, por isso nas amostras nitretadas com menor temperatura (E5TB e E75TB) essa camada é menor do que as encontradas para as amostras nitretadas em alta temperatura (E5TA e E75TA). Observa-se também uma diferença na morfologia dos precipitados dessa região de acordo com a temperatura e o potencial de nitrogênio. Os precipitados maiores,  $\gamma'$ - $Fe_4N$  estão localizados mais próximos a camada composta, onde o potencial de nitrogênio é maior. Para maiores profundidades da camada de difusão, onde o potencial de nitrogênio não é suficiente para a precipitação dos nitretos  $\gamma'$ - $Fe_4N$  apenas os nitretos  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$  são formados. Nas micrografias apresentadas para as amostras enriquecidas e nitretadas (incluindo as nitretadas em 5 %  $N_2$ ), exceto para a amostra E5TB, não é possível visualizar toda a profundidade da camada de difusão. Na amostra E5TA (Figura 44 (a)), a camada de difusão se desenvolve até, aproximadamente, 300  $\mu m$  de profundidade. Na amostra E5TB (Figura 44 (c)), a profundidade da camada de difusão é menor, sendo de até 150  $\mu m$  de profundidade. Entre as amostras enriquecidas e

nitretadas em maiores concentrações de nitrogênio, as maiores diferenças estão no aspecto morfológico das camadas superiores, que compreende a região enriquecida com Mo.

Uma camada escura, identificada como região 2 na Figura 45(f), chama a atenção na amostra enriquecida E75TA. Essa camada intermediária apresenta uma microestrutura distinta formando-se abaixo do que acreditamos se tratar da camada composta (região 1). A espessura compreendida entre a região 1 e a região 2 na amostra E75TA, é da ordem da camada enriquecida com Mo, aproximadamente 20 a 25 $\mu$ m. Para a amostra E75TB, Figura 45(f) e (h) nota-se o que parecem ser agulhas ou placas que saem da superfície em direção a matriz e que abaixo da camada superficial ocorre a precipitação de uma fase entre os contornos de grãos.

A Figura 46 apresenta imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas para uma melhor investigação da morfologia das camadas superficiais.

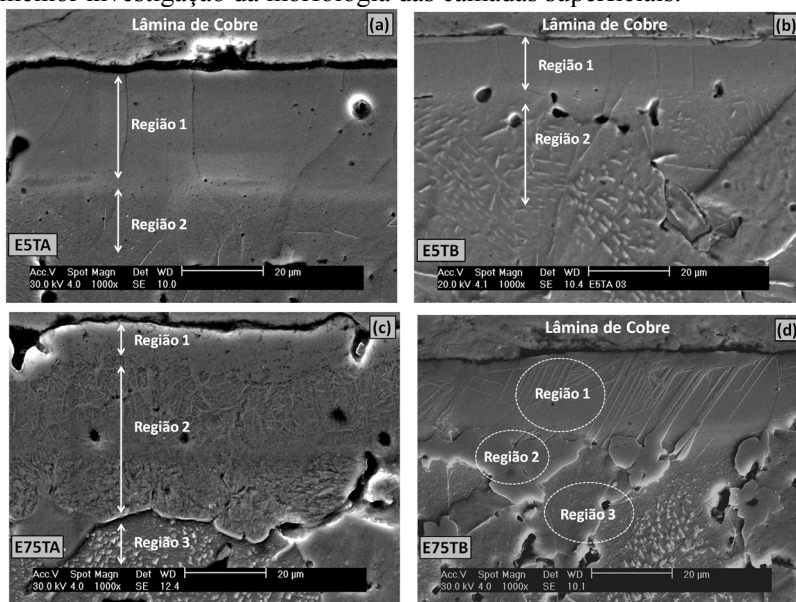


Figura 46 - Micrografia MEV da seção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 5%  $N_2$  - E5TA (a) e E5TB (b); com 75%  $N_2$  - E75TA (c) e E75TB (d).

As amostras E5TA e E5TB (Figura 46(a) e (b) respectivamente) apresentam uma região superficial (região 1), que compreende a camada enriquecida com Mo, onde não se percebe a formação de precipitados,

com uma espessura da ordem de 20 a 25  $\mu\text{m}$ . As medidas de EDX para essa região apontaram a presença de Mo, os valores ficaram em torno de 2,5 a 3,0 % em peso de Mo na região para as duas amostras. Abaixo dessa camada (região 2) não foi detectada a presença de Mo por EDX.

Para a amostra E75TA (Figura 46(c)) a presença de Mo, em torno de 2 a 3% Mo em peso foi detectada na região 1 e até certa profundidade da região 2. Se observarmos atentamente a região 2 nessa micrografia, há uma linha sutil que separa a região enriquecida, abaixo dessa linha não foi encontrado Mo. Na região 3, região característica da zona de difusão também não foi detectado Mo nas análises de EDX. Essa amostra apresentou regiões com morfologias distintas. A primeira camada (região 1) tem aspecto da camada composta. A região 2 apresenta precipitados lamelares. Esse tipo de camada já foi obtida em outros trabalhos sobre a nitretação de Fe puro (GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2006; MALISKA, 1995; METIN e INAL, 1987; GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2004). Os autores chamam essa região de zona de transformação, austenita transformada- $\gamma$ , ou  $\gamma_N$ . A explicação para a formação dessa zona de transformação está relacionada com a saturação de nitrogênio nessa região antes da precipitação da camada composta, formando uma frente de difusão. Na temperatura de tratamento ( $T=540^\circ\text{C}$ ) o coeficiente de difusão de nitrogênio na matriz ferrítica alcança valores relativamente altos ( $\approx 7,62 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), apud (GONTIJO, MACHADO, *et al.*, 2004). Durante um determinado período, antes da precipitação completa da camada composta, uma região superficial é enriquecida com nitrogênio, levando a formação da zona de transformação e também início da zona de difusão, com a precipitação da fase metaestável  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  que antecede a precipitação de fases mais estáveis como  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  (JACK, K.H., 1995; JACK, K.H., 1948; JACK, K.H., 1974). A formação dessa zona de transformação é ainda favorecida pela presença de Mo, que aumenta a solubilidade de nitrogênio na região enriquecida (SOMERS, LANKREIJER e MITTEMEIJER, 1989; WAGNER e BRENNER, 1978; DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003). Essa zona cresce até que a camada composta esteja completamente formada na superfície, a partir daí o coeficiente de difusão de nitrogênio diminui bastante. A difusão de nitrogênio da zona de transformação para a zona de difusão continua e para curtos tempos de tratamento, não há tempo suficiente para essa região mudar totalmente para outras fases mais estáveis como  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  que constituem a camada composta. Assim, a estrutura completa da região nitretada pode incluir uma camada composta (camada branca), camada

de difusão (zona de difusão) e uma zona de transição entre elas (camada de transformação).

Na amostra E75TB (Figura 46(d)) pode-se observar agulhas que crescem da superfície para o interior da amostra até uma determinada profundidade, fazendo parte da região 1 delimitada na amostra. Essa precipitação que ocorre preferencialmente entre os contornos de grão (região 2) é favorecida pela difusão de nitrogênio nos contornos de grão, trata-se da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Esse tipo de formação da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N já foi observado em ligas binárias base ferro, com baixa concentração de elemento de liga. No trabalho de Maliska (MALISKA, 1995) essa morfologia ocorreu durante a nitretação em ligas Fe-Si, Fe-Mn e Fe-Mo. Já no trabalho de Meka et.al. (MEKA, BISCHOFF, *et al.*, 2012) esse tipo de precipitação ocorreu na nitretação da liga Fe-V. Segundo os autores, uma competição entre a formação dos nitretos de alguns elementos de liga (Si, Mn, Mo e Al) e a precipitação da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ocorre. Neste contexto, sabe-se que Mo age adiando a precipitação de  $\gamma'$ . Devido ao atraso na precipitação de ambos nitretos de Mo e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, a difusão interna de nitrogênio pode penetrar profundamente na espécime, levando a uma grande supersaturação de nitrogênio na matriz ferrítica até certa profundidade, a partir da superfície. Esta grande supersaturação, eventualmente, força  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N precipitar com o elemento de liga dissolvido nela, levando a essa morfologia incomum de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, com placas penetrando profundamente o substrato a partir da superfície. Esse tipo de morfologia não é observado para na nitretação de ligas Fe-Ti e Fe-Cr (MALISKA, 1995; HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2008; MIYAMURA, TAKADA e KUWAHARA, 1986; HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009), possivelmente, devido à maior facilidade de precipitação de nitretos desses elementos de liga.

Na amostra E75TB, não ocorreu a formação da zona de transformação, como a temperatura de tratamento para a amostra E75TB foi menor (T=450 °C), a difusão de nitrogênio para a matriz ferrítica também foi menor. A saturação de nitrogênio na região superficial da amostra E75TB foi suficiente para o desenvolvimento das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  nessa região, mas não tão intensa a ponto de levar à supersaturação da matriz abaixo dessa região, ou seja, entre a camada composta e a camada de difusão. A região 3 é similar a camada de difusão. A presença de Mo foi detectada através de análises por EDX em toda região 1 nessa amostra, mas não nas regiões 2 e 3.

As características das camadas superficiais obtidas na nitretação das amostras enriquecidas com Mo se mostraram diferentes das

amostras de Fe puro nitretadas. Já a zona de difusão para estas amostras é formada de precipitados característicos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, como ocorre nas amostras de Fe puro nitretadas. Como nas análises de EDX para as regiões identificadas como sendo as camadas de difusão não identificaram a presença de Mo e devido à forma característica desses precipitados, pode-se concluir que se tratam realmente dos nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Para as camadas superficiais das amostras enriquecidas, análises de DRX são necessárias para elucidar as fases presentes nessa região.

#### 5.4.3 *Análise estrutural das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas*

Difratogramas de raios-X foram obtidos da superfície das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas. A Figura 47 apresenta os espectros de DRX destas amostras E5TA, E5TB, E75TB e E75TA. A fase identificada como Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> foi reportada na base de dados ICDD-PDF-2 (COD: 03.065.7296) (ABRAHAMSON e LOPATA, 1966). Os autores estudaram a influência de elementos de liga, no caso molibdênio, sobre os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ -Fe. No trabalho eles não se referiram ao composto Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> como uma fase, mas sim como uma solução sólida de Mo em  $\alpha$ -Fe. A estequiometria dessa solução está da ordem dos valores de Mo encontrados em nossas amostras, sua estrutura cristalina como para a fase  $\alpha$ -Fe é CCC, como citado anteriormente, o parâmetro de rede  $a$  para 2,5 at.% Mo é  $a \approx 2,8760 \text{ \AA}$  e para  $\alpha$ -Fe  $a \approx 2,866 \text{ \AA}$  (ABRAHAMSON e LOPATA, 1966). Em todas as amostras enriquecidas com molibdênio, quando os picos da fase  $\alpha$ -Fe foram identificados, a solução sólida Fe-Mo (Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>) foi atribuída conjuntamente.

Para as amostras enriquecidas e nitretadas com 5% de nitrogênio foram identificados apenas os picos característicos da fase  $\alpha$ -Fe, e da solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>. Anteriormente analisando as micrografias dessas amostras foi sugerido que essa camada superficial, livre de precipitados, tratava-se da camada composta podendo as fases dessa camada apresentar a composição de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. No entanto, pela análise dos padrões de DRX essa camada é na verdade uma região com Mo em solução sólida na matriz ferrítica e essas fases  $\gamma'$  e  $\varepsilon$  não aparecem nos espectros.

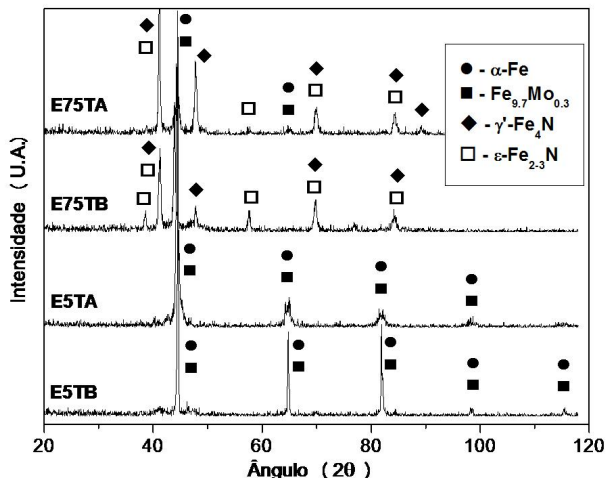


Figura 47 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas a plasma E5TB, E5TA, E75TB e E75TA.

No padrão de raios-X da amostra E5TA os picos referentes às fases  $\alpha$ -Fe e solução sólida  $\text{Fe}_{9.7}\text{Mo}_{0.3}$  são um pouco mais alargados quando comparados ao padrão da amostra E5TB. A Figura 48 apresenta uma sobreposição dos padrões de DRX obtidos para as amostra E5TB e E5TA juntamente com o padrão da amostra de Fe puro enriquecido superficialmente com Mo para melhor visualizar alguma possível mudança no posicionamento dos picos.

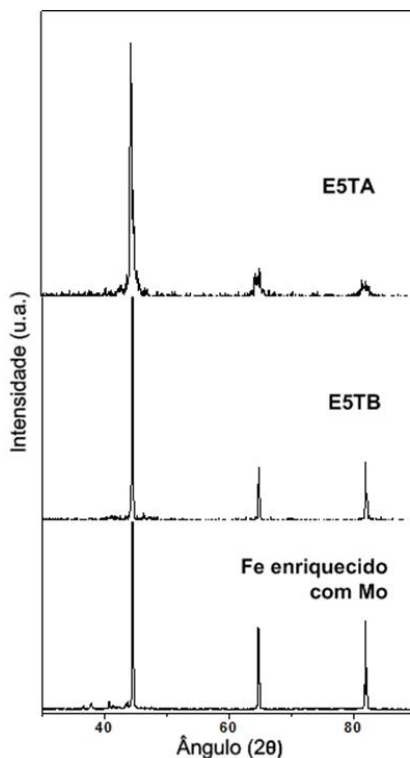


Figura 48 – Análise dos padrões de DRX das amostras E5TA, E5TB e Fe enriquecido superficialmente com Mo.

Podemos observar entre as amostras E5TB e Fe enriquecido com Mo (Figura 48) que há pouca mudança entre os padrões e que nenhum alargamento, ou deslocamento entre os picos referentes à fase  $\alpha$ -Fe é verificado. Porém, para a amostra E5TA, um leve alargamento dos picos referentes à  $\alpha$ -Fe pode ser confirmado. Pode-se sugerir que o alargamento dos picos esteja relacionado à formação de clusters, ou zonas de mais elevada concentração de nitrogênio e Mo, que precipitam coerentes com a matriz (MIYAMOTO, TOMIO, *et al.*, 2011; VIVES-DÍAZ, HOSMANI, *et al.*, 2008).

Na amostra E5TB, devido à baixa temperatura, uma quantidade menor de nitrogênio consegue entrar em solução sólida com a matriz, dessa forma, o padrão dessa amostra é praticamente o mesmo que a amostra inicial de Fe sinterizado e enriquecido superficialmente com

Mo, sendo que provavelmente, a formação de zonas ou clusters também seja diminuída nesse caso.

A não formação de nitretos na superfície das amostras E5TB e E5TA, como verificado nas análises de DRX, pode ser explicada pelo fato de Mo aumentar a solubilidade do nitrogênio na ferrita, que está conectado com o aumento do tamanho dos interstícios octaedraes devido à solução sólida entre Fe e Mo (CHUDINA, PETROVA e BOROVSKEYA, 2001; LAKHTIN, KOGAS e SOLODKIN, 1983; LAKHTIN, KOGAN e AND BULGACH, 1982; GAVRIOLOVA, GERASIMOV, *et al.*, 1974). Realmente, como verificado nas microscopias óticas (Figura 44) e nos padrões de DRX (Figura 47) para essas amostras, não há formação de precipitados visíveis, ou detectáveis na região superficial enriquecida com Mo. Abaixo dessa camada, ocorre a precipitação de nitretos de Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, que para a amostra E5TA é maior e mais profunda que para a amostra E5TB. Devido à solubilidade de nitrogênio ser maior na região enriquecida com Mo, a baixa concentração de nitrogênio fornecida na nitretação dessas amostras não é suficiente para levar a precipitação de nitretos de Fe na região superficial enriquecida com Mo, ou seja, nitrogênio difunde por essa região sem que ocorra saturação suficiente para precipitação. Na região logo abaixo da camada enriquecida, a solubilidade do nitrogênio é diminuída e nessa região ocorre a precipitação de nitretos de ferro quando a solubilidade do nitrogênio na matriz ferrítica é excedida (CHUDINA, PETROVA e BOROVSKEYA, 2001; DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003; SOMERS e CHRISTIANSEN, 2005).

As amostras E75TA e E75TB, nitretadas em alto potencial de nitrogênio (75% N<sub>2</sub> + 25% H<sub>2</sub>) apresentaram a formação das fases típicas da camada composta  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Nas amostras enriquecidas com Mo na superfície, esperava-se que nitretos de molibdênio pudessem se formar, já que a entalpia padrão de formação para nitretos de Mo (Mo<sub>2</sub>N) é mais favorável que para os nitretos de Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (valores apresentados na Tabela 1) (DJEGHLAL e BARRALLIER, 2003). A precipitação de nitretos de Mo, quando Mo está presente em baixas concentrações em ligas base Fe pode ser obtida com combinações adequadas entre potencial de nitretação, temperatura e tempo de tratamento. Geralmente, as temperaturas de nitretação são as mesmas, entre 450 e 600 °C, mas os potenciais de nitretação são baixos para que não ocorra a precipitação dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, ou seja, são mantidos dentro do campo  $\alpha$  do diagrama de Lehrer. Esse processo, como já citado anteriormente, é frequentemente chamado de nitretação interna, onde não ocorre a formação da camada composta



(DU MARCHIE VAN VOORTHUYSEN, CHECHENIN e BOERMA, 2003; ISHEIM e SEIDMAN, 2002; ISHEIM, SIEM e SEIDMAN, 2001; WAGNER e BRENNER, 1978; DRIVER e PAPAZIAN, 1973). Como o potencial de nitretação utilizado no tratamento dessas amostras foi bastante alto (75% de  $N_2$  + 25% de  $H_2$ ) pode-se esperar que as fases que precipitarão serão os nitretos de Fe  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e  $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$ , ambos com altas concentrações de nitrogênio ( $\approx 20\%$  at. N e  $\approx 30\%$  at.N respectivamente).

A presença de elementos de liga dissolvidos substitucionalmente (Cr, V, Mo e Al, por exemplo) na ferrita influencia a nucleação e o crescimento da camada composta. No caso de elementos com alta afinidade por nitrogênio (quando comparado a afinidade entre Fe e N), nitretos de elementos de liga podem precipitar na matriz ferrítica, isso está também relacionado com a temperatura para formação desses nitretos e a quantidade desses elementos dispersa na matriz. Os átomos de nitrogênio difundidos internamente podem reagir e formarem nitretos com os elementos de liga (HOSMANI, SCHACHERL, *et al.*, 2008). Existe pouca informação sobre o crescimento e desenvolvimento da camada composta em ligas Fe-Me (Me = elementos de liga formadores de nitretos). Sobre a precipitação de nitretos de elementos de liga na camada de difusão existem muitos trabalhos (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2005; WAGNER e BRENNER, 1978; MIYAMURA, TAKADA e KUWAHARA, 1986; MIYAMOTO, TOMIO, *et al.*, 2011; BRENNER e GOODMAN, 1971; DRIVER, UNTHANK e JACK, 1972). Sobre a precipitação desses nitretos na camada composta pode-se citar duas possibilidades, se elementos de liga se dissolvem nos nitretos de Fe, ou seja, ocorrendo como nitretos ternários  $\gamma'$ - $(Fe,Mo)_4N$  e  $\epsilon$ - $(Fe,Mo)_{2,3}N$ , ou se eles ocorrem como partículas de nitretos de elementos de liga, mas que são englobados pelos nitretos de Fe em maior quantidade.

Nós sabemos que como Mo está em solução sólida somente na região superficial, a camada de difusão apresenta apenas nitretos de Fe precipitados na matriz  $\alpha$ -Fe e nitrogênio em solução sólida intersticial. Na camada composta, onde Mo está presente em torno de 3,5% em peso, pode-se esperar que alguns átomos de Fe possam ser substituídos por átomos de Mo na estequiometria dos nitretos sem que sofram mudanças em suas estruturas cristalinas, e assim nitretos do tipo  $\gamma'$ - $(Fe,Mo)_4N$  e  $\epsilon$ - $(Fe,Mo)_{2,3}N$  podem ser esperados (WAGNER e BRENNER, 1978; DRIVER, UNTHANK e JACK, 1972), ou que ocorra a precipitação de nitretos de Mo.

Devido às heterogeneidades das microestruturas obtidas nas amostras enriquecidas superficialmente com Mo e nitretadas, além de dúvidas sobre a possibilidade de nitretos de Mo serem encontrados, decidiu-se realizar uma investigação dessas camadas através de MET, procurando evidenciar detalhes mais pontuais de cada região. Antes de apresentarmos os resultados obtidos com as investigações por MET, vamos apresentar os perfis de microdureza obtidos para as amostras.

#### 5.4.4 Análise da microdureza das amostras

As medidas dos perfis de microdureza foram realizadas para todas as amostras nitretadas, as de Fe puro sinterizadas e as enriquecidas com Mo. Na amostra somente sinterizada e enriquecida com Mo as medidas foram feitas na camada e em vários pontos do substrato da amostra, conforme representado na Figura 49.

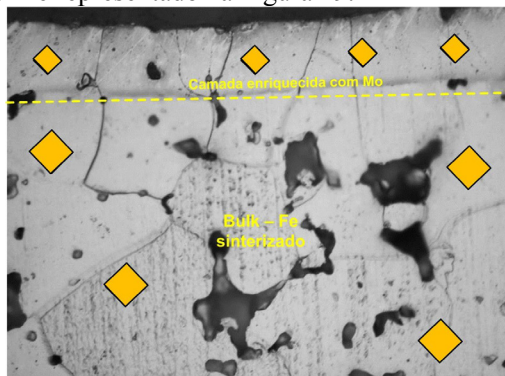


Figura 49 – Representação esquemática de como foram medidos os valores de microdureza na região enriquecida e na base (Fe sinterizado).

Em cada região da amostra foram tomados dez pontos e a média foi obtida. Regiões enriquecidas com Mo apresentaram um leve aumento nos valores de dureza, em torno de 20% quando comparado ao ferro puro sinterizado, a média obtida foi de 120 HV. Os valores obtidos para o substrato da amostra ficaram em torno de 100 HV, sendo valores típicos para Fe sinterizado (BRUNATTO e GUIMARÃES, 2009; PAVANATI, STRAFFELINI, *et al.*, 2008).

A Figura 50 apresenta os perfis de microdureza obtidos para as amostras sinterizadas e enriquecidas superficialmente com Mo e nitretadas. Foram tomados três perfis para cada amostra e os gráficos são apresentados de acordo com a temperatura de nitretação para melhor visualização do perfil de cada amostra. Amostras nitretadas em 540 °C

(E75TA e E5TA) Figura 50 (a) e nitretadas em 450 °C (E75TB e E5TB) Figura 50 (b).

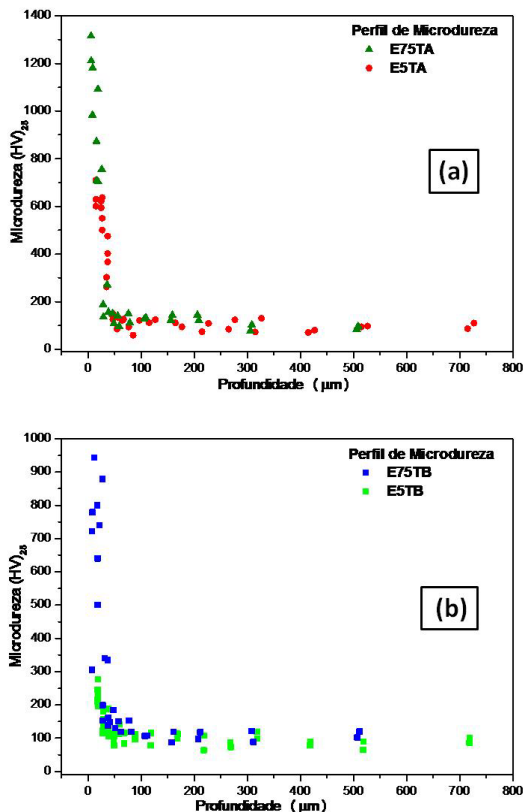


Figura 50 – Medidas dos perfis de microdureza Vickers para as amostras enriquecidas com Mo e nitretadas, (a) nitretadas em 540 °C E5TA e E75TA; (b) nitretadas em 450 °C E5TB e E75TB.

Os padrões de microdureza dessas amostras apresentaram valores elevados, principalmente para as amostras nitretadas em maior potencial de nitrogênio. Nessas amostras, E75TA e E75TB ocorreu a formação da camada composta, com as fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. A interface entre a camada composta e a camada de difusão é abrupta. As amostras E5TA e E5TB, mesmo sem a formação da camada composta, como confirmado nos espectros de DRX, apresentaram aumento nos valores de microdureza para a camada superficial. No caso da amostra E5TA esses valores, da ordem de 600 HV, se apresentam superiores ao que se

esperava pela formação de solução sólida Fe-Mo-N, sendo da ordem dos obtidos para a camada composta em amostras Fe puro sinterizadas e nitretadas (DE MELLO, BINDER e KLEIN, 2010; BORBA, MALISKA, *et al.*, 1999). A amostra E5TB apresentou valores menos expressivos de microdureza para essa camada superficial, da ordem de 300 HV, estando condizentes com o endurecimento devido à solução sólida entre Fe-Mo-N.

A microdureza da camada de compostos, com espessura média de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , para a E75TA e E75TB, alcançou 1200 e 900 HV, respectivamente. Esses valores, como já mencionado, são superiores àqueles obtidos com a formação de camada composta em Fe sinterizado-nitretado. Se observarmos as micrografias óticas e de MEV dessas amostras, principalmente na amostra E75TA, ocorre intensa precipitação que pode contribuir com os valores de microdureza encontrados. Esses precipitados crescem incoerentes com a matriz ferrítica e seu crescimento/engrossamento pode ocorrer de forma contínua, isto é, aumento gradual do tamanho e diminuição do número de precipitados, ou descontinuamente, apresentando microestrutura lamelar, ou de placas que nucleiam e crescem principalmente nos contornos de grão. Esse tipo de precipitação em ligas nitretadas é favorecido por altos potenciais de nitretação. Outra contribuição para o aumento da dureza é a presença de Mo, cujos átomos relativamente grandes causam certo desajuste, gerando tensões ainda maiores entre a estrutura cristalina dos nitretos e a matriz, nesse caso, admitindo que eles participem da formação dos nitretos. De outra maneira, se precipitados de nitretos de elementos de liga estivessem presentes nessa região, englobados ou não pela precipitação de nitretos de Fe, pode-se pensar que eles também agiriam no sentido de aumentar a dureza, pois estariam finamente dispersos na região.

Devido à pequena espessura das camadas compostas obtidas nos tratamentos de nitretação das amostras de Fe puro, da ordem de 2 a 6  $\mu\text{m}$  as medidas de microdureza para essa camada não foram satisfatórias. As marcas das indentações se mostravam maiores do que a espessura total da camada composta, prejudicando as medidas dessa região. Mesmo assim, resultados foram obtidos para a espessura da camada de difusão. Os valores de microdureza para a camada de difusão das amostras se mostraram semelhantes, com máximos de 200 a 250 HV. Apenas diferença na profundidade dessa camada ocorre entre as amostras como visto nas microscopias óticas (Figura 41). Para as nitretadas em temperatura maior, a camada de difusão alcança profundidades de aproximadamente 1 mm, enquanto as nitretadas em

temperatura mais baixa, aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . Para a camada composta, valores típicos de microdureza para amostras de ferro puro nitretadas nessas condições podem alcançar 500 a 700 HV e da ordem de 200 a 300 HV para a zona de difusão (BORBA, MALISKA, *et al.*, 1999; DE MELLO, BINDER e KLEIN, 2010; MIOLA, DE SOUZA e OLZON-DIONYSIO, 2003; LEI e ZHANG, 1997). Esses valores foram obtidos na literatura e os valores obtidos para a camada de difusão nesse trabalho apresentam boa concordância.

#### 5.4.5 *Análise nanoestrutural das amostras enriquecidas e nitretadas*

Buscando esclarecer os valores de microdureza encontrados na região superficial das amostras enriquecidas e nitretadas e procurando estudar mais pontualmente as características estruturais dos precipitados encontrados, amostras transparentes para o feixe de elétrons do MET foram preparadas para as regiões de interesse. Essas amostras foram preparadas pela remoção controlada de material através de polimento mecânico, desbastamento (dimpling) e ao final, afinamento iônico com feixes de argônio. Todas as amostras enriquecidas e nitretadas foram estudadas em regiões diferentes a partir da superfície, com ênfase para as camadas superficiais. Para a amostra E75TA, a análise dos precipitados que ocorreram sobre a superfície foi realizada também através de outro método de preparação de amostras para MET, a extração por réplica de carbono.

As diferentes fases foram caracterizadas sobre a base das medidas dos espaçamentos de rede atômicos obtidos através dos padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAD) e comparando esses com os espaçamentos esperados de acordo com dados das bases de dados ICDD (ICDD, 2004) e ICSD (ICSD, 2012). Para as medidas das distâncias interplanares atômicas foi utilizado o software Digital Micrograph versão 3.6.1 da GATAN e algumas análises dos padrões de difração foram realizadas com o software JEMS (Java Electron Microscopy Software) (STADELMANN, 2012). Em posse disso bastou comparar com as distâncias interplanares atômicas das fichas ou padrões de referência das bases de dados ICDD, ou ICSD que mais se aproximam, dentro da composição possível do material analisado. Usando dessa técnica foi possível analisar as diferentes regiões e precipitados das amostras.

As imagens de campo claro (BF) foram realizadas a partir da seleção do spot central dos SADs obtidos. Para as imagens de campo escuro (DF) foram escolhidos spots específicos pertencentes aos padrões

de difração. Na imagem de DF os elétrons são difratados por um conjunto específico de planos hkl escolhidos no padrão de difração e assim a área que aparece na imagem DF é a área onde os planos estão na condição de difração de Bragg.

A Figura 51 apresenta as imagens de Campo Claro (BF) (a), o SAD (b) e a imagem de Campo Escuro (DF) (c) obtidas na camada superficial da amostra E5TA, a aproximadamente 5 a 10  $\mu\text{m}$  de profundidade a partir da superfície.

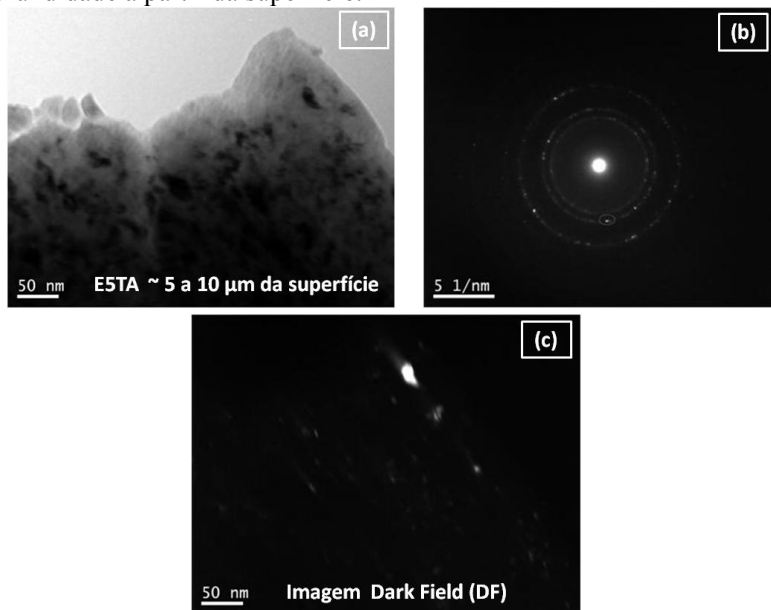


Figura 51 – (a) Imagem MET campo claro (BF), (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD), (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao segundo anel de difração.

Na imagem BF (Figura 51(a)) pode-se observar precipitados muito pequenos, distribuídos pela região superficial com tamanhos médios da ordem de 50 nm ou menores. A análise do SAD forneceu as distâncias atômicas interplanares da região difratada e um spot foi escolhido para obter a imagem de DF (Figura 51(c)) onde fica evidente a fina distribuição dos pequenos precipitados. Os valores medidos para as distâncias atômicas interplanares e as cartas de referência para comparação são apresentados na Tabela 6.

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E5TA ~5  $\mu\text{m}$  da superfície

Spots	d (Å)	
1 a 5	2,548	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
6 a 12	2,182	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
13 a 20	1,542	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

(a)

Mo <sub>2</sub> N <sub>0.92</sub>		Cúbica	
Grp Espac		F m -3 m (225)	
Code: 158843			
HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
111	37,43	2,4025	1000
200	43,49	2,0807	609,1
220	63,2	1,4712	350,9
311	75,82	1,2547	317,8
222	79,84	1,2013	109,8

(b)

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Cúbica		
Grp Espac		Fd-3m (227)		
Cod: 01-077-1545 – ICDD-PDF2				
HKL		d (Å)	2Theta	I [%]
1	1 1 1	4,84795	18,285	9,7
2	2 0 0	2,96875	30,077	29,5
3	1 1 1	2,53176	35,427	100
2	2 2 2	2,42398	37,058	7,8
4	0 0 0	2,09923	43,055	20,1
3	3 1 1	1,92638	47,14	0,6
4	2 2 2	1,71401	53,412	8,5
5	1 1 1	1,61598	56,937	27,8
4	4 0 0	1,48438	62,522	36,5
5	3 1 1	1,41934	65,738	0,8
6	2 0 0	1,32767	70,928	2,8
5	3 3 3	1,28052	73,962	6,8
6	2 2 2	1,26588	74,964	2,9
4	4 4 4	1,21199	78,924	2,1
7	1 1 1	1,1758	81,859	0,4
6	4 2 2	1,12208	86,706	2,8
7	3 1 1	1,09318	89,601	10

(c)

Tabela 6 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 51(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N da base de dados ICSD (COD: 158843); (c) Padrão de referência para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 01-077-1545).

Nas análises das imagens de MET (Figura 51) para a região superficial da amostra E5TA, a princípio, acreditou-se que estes pequenos precipitados tratavam-se da fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N e assim, estando finamente dispersos pela matriz ferrítica. Porém, as distâncias interplanares obtidas a partir do SAD desviavam um pouco dos valores encontrados para a fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N e assim, continuamos a investigar outras possibilidades. Frequentemente, o estudo de amostras base Fe por

MET apresenta algumas dificuldades. Por exemplo, a formação de uma camada passiva de óxido sobre a superfície limpa de ligas base Fe, que ocorre na exposição ao ar e em temperatura ambiente (CLAUSS, BISCHOFF, *et al.*, 2009; CHEM e MORRIS JR., 1977). No trabalho de Chem e Morris (CHEM e MORRIS JR., 1977) enquanto estudavam, através de MET, uma liga Fe-Ni, sempre encontravam spots extras nos padrões de difração que não os da solução sólida Fe-Ni. Esses spots insistiam em aparecer, não importava o método de preparação dessas amostras ou o tipo de polimento empregado. Concluíram que uma fina camada passiva de óxido de ferro, com uma estrutura peculiar era inevitável. Entre os vários óxidos de Fe o  $Fe_3O_4$  é termodinamicamente preferido sob as condições de formação da camada passiva. Os autores observaram que a camada não era na realidade contínua, mas consistindo de pequenas partículas discretas, muito pequenas. Essa camada passiva discreta pode se formar tão logo comece a preparação de amostras para MET e também pode continuar após a finalização da preparação. A explicação para a formação desse óxido é devido à adsorção superficial que ocorre espontaneamente sempre que uma superfície metálica limpa é colocada em contato com um gás. No caso de oxigênio e ferro, a energia de ativação para a adsorção química de moléculas de oxigênio sobre a superfície do Fe é negativa, ou seja, não há barreira energética que impeça a adsorção. Assim pode-se esperar que átomos de oxigênio sejam automaticamente quimisorvidos sobre as superfícies das amostras de MET assim que se comece a prepará-las (CHEM e MORRIS JR., 1977).

A fase  $Fe_3O_4$  tem estrutura CFC, da mesma forma que a fase  $\gamma$ - $Mo_2N$ , mas da análise entre as distâncias interplanares apresentada na Tabela 6 e da morfologia desses precipitados, acreditamos que sejam partículas de  $Fe_3O_4$  que se desenvolveram na superfície da amostra E5TA.

Anteriormente, das análises por MO, MEV e DRX para a amostra E5TA, a fase  $\gamma$ - $Mo_2N$  não foi confirmada, mas ao mesmo tempo, os valores de microdureza obtidos são altos se comparados a valores para uma solução sólida Fe-Mo-N. A fina precipitação dos nitretos de molibdênio resultaria no endurecimento da camada enriquecida contribuindo com o aumento dos valores de dureza na região. Essa possibilidade foi descartada para a região superficial enriquecida com Mo pela ocorrência da camada de difusão logo abaixo da região enriquecida (Figura 44 (a) e (b)). Poderia se esperar que atingindo a solubilidade limite para nitrogênio na região enriquecida com Mo (sem favorecer a precipitação de nitretos de Fe) então todo Mo da região



deveria ter precipitado como nitreto de Mo. Em seguida, decorrendo a difusão de nitrogênio para o interior da matriz, levando a saturação limite com precipitação dos nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\alpha''$  na camada de difusão. Porém, devido ao curto tempo de nitretação utilizado e a baixa mobilidade dos átomos de Mo nessa temperatura, a possibilidade de que todo Mo tenha se combinado com nitrogênio para formar nitreto é bastante remota.

A Figura 52 apresenta a investigação por MET de outra região dentro da camada enriquecida com Mo. A imagem de campo claro é apresentada na Figura 52(a) e o respectivo padrão de difração dessa região na Figura 52(b). É possível observar formações irregulares na imagem campo claro, mas que não obedecem nenhuma orientação preferencial com a matriz. A partir do SAD, um spot do primeiro anel de difração foi selecionado para obtenção da imagem campo escuro, apresentada na Figura 52(c). A simulação com o JEMS entre o padrão obtido e a fase  $\alpha$ -Fe é apresentado na Figura 52(d). Ocorre um bom ajuste entre os dois padrões de difração.

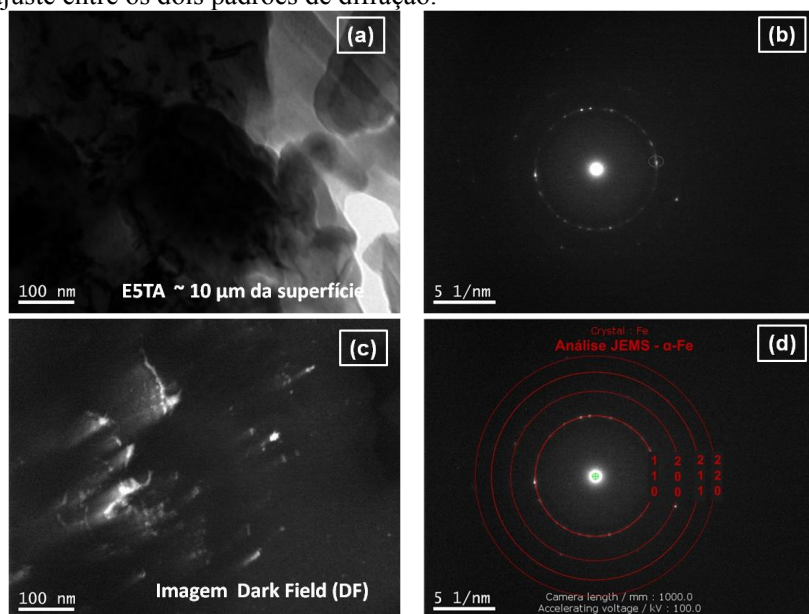


Figura 52 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao primeiro anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão  $\alpha$ -Fe (COD: 180969), base de dados ICSD)

Com os resultados obtidos com as distâncias interplanares apresentados na Tabela 7 e comparando as distâncias medidas com as da fase  $\alpha$ -Fe e solução sólida  $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$ , podemos confirmar que este SAD trata-se da matriz, porém com o parâmetro de rede  $a$  aumentado.

Distâncias interplanares medidas e de referência.

E5TA  $\sim 10 \mu\text{m}$  da superfície

Spot	d (Å)	
1;2	2,078	Fe e $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$
3;4	1,474	Fe e $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$
5;6	1,192	Fe e $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$

(a)

Fe		Cúbico CCC	
Grp Espac		Im -3 m(229)	
Code: 180969 - ICSD			
HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 1 0	44,67	2,0287	1000
2 0 0	65,01	1,4345	129,8
2 1 1	82,32	1,1713	219,9
2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(b)

Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>		Cúbico - CCC	
Grp Espac		Im -3 m R(229)	
Código: 000657296_ICDD-PDF2			
HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
110	44,49	2,035	100
200	64,74	1,438	11
211	81,95	1,175	17
220	98,43	1,017	4
310	115,67	0,909	6
222	136,04	0,831	2

(c)

Tabela 7 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 52(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe da base de dados ICSD (COD: 180969); (d) Padrão de referência para a fase  $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$  da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 000657296).

O valor encontrado para o parâmetro de rede dessa região foi  $a \approx 2,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Esse valor, que é maior do que o encontrado para a solução sólida Fe-Mo ( $\approx 2,5 \text{ at.}\% \text{ Mo}$ )  $a \approx 2,876 \text{ \AA}$ , pode ser associado com a formação de zonas, ricas em nitrogênio. Segundo Krawitz e Sinclair (KRAWITZ e SINCLAIR, 1975) uma matriz contendo zonas GP é uma solução sólida na qual existe um arranjo atômico local não-randômico, além disso, a formação de zonas GP pode ocorrer com a mesma estrutura cristalina da matriz, no caso CCC, e completamente coerentes com a matriz. A formação de zonas GP confirmaria esse valor para o parâmetro de rede  $a$  e os valores de microdureza encontrados para a região superficial da amostra E5TA (MIYAMOTO, TOMIO, *et al.*, 2011). Outras imagens e análises foram feitas para a região enriquecida com Mo nessa amostra, porém apenas SADs da matriz com valores do

parâmetro de rede  $a$  da ordem do citado acima, ou ainda de óxidos de ferro foram obtidos. Não foram encontrados na amostra ESTA precipitados que fossem característicos de nitretos de Mo para a camada enriquecida.

Investigações por MET também foram realizadas na camada de difusão da amostra ESTA. A Figura 53 apresenta imagens obtidas a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  da superfície.

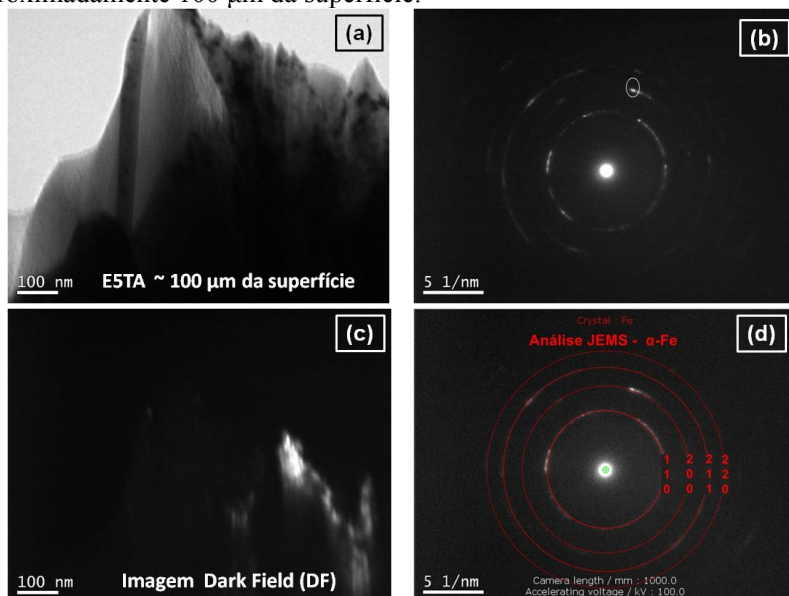


Figura 53 - (a) Imagem MET campo claro (BF); (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) da região, (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com spot circulado pertencente ao segundo anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão  $\alpha$ -Fe (COD: 180969) base de dados ICSD).

Pode-se observar na imagem Figura 53(a), uma leve precipitação. A princípio, pensou-se que estes precipitados pudessem ser referentes às fases  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e/ou  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  que podem ocorrer nessa região. Porém, o SAD dessa região (Figura 53b)) é referente à fase  $\alpha$ -Fe. A imagem campo escuro (DF), Figura 53(c) obtida com um dos spots selecionados do padrão (segundo anel de difração) comprova tratar-se apenas da matriz ferrítica. Nessa região os precipitados  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  estão mais espaçados e dispersos na matriz e não contribuíram para a formação deste padrão. A Figura 53(d) apresenta a análise realizada com o JEMS para o SAD obtido utilizando como referência a fase  $\alpha$ -Fe.

Na Tabela 8(a) (b) são apresentadas as distâncias atômicas interplanares medidas através do SAD (Figura 53(b)) e a fase de referência  $\alpha$ -Fe consultada, respectivamente, confirmando tratar-se da matriz ferrítica. O parâmetro de rede obtido com o SAD foi de  $a \approx 2,86 \pm 0,01$  Å, o que está de acordo com o parâmetro de rede para a fase  $\alpha$ -Fe ( $a \approx 2,866$  Å).

Distâncias interplanares medidas e de referência.

E5TA ~ 100 $\mu$ m da superfície			Fe Cúbico CCC			
Spots	d (Å)		Grp Espac	Im -3 m(229)		
1 a 4	2,035	Fe	Code: 180969 - ICSD			
5 a 7	1,443	Fe	HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
8 a 10	1,178	Fe	1 1 0	44,67	2,0287	1000
11;12	0,994	Fe	2 0 0	65,01	1,4345	129,8
			2 1 1	82,32	1,1713	219,9
			2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(a)

(b)

Tabela 8 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 53(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe da base de dados ICSD (COD: 180969).

A seguir são apresentadas as análises obtidas através de MET para a amostra E5TB. Essa amostra também apresentou uma camada superficial livre de precipitados, pelo menos não visíveis através de MO e MEV. As análises de DRX (ver difratograma Figura 47) também não demonstraram a formação de nitretos de Fe na superfície.

As imagens apresentadas na Figura 54 foram obtidas a aproximadamente 20  $\mu$ m da superfície da amostra, ou seja, dentro da camada superficial enriquecida com Mo. A Figura 54(a) apresenta uma imagem campo claro da região. A textura e diferenças de contraste da imagem podem ser referentes a precipitados desenvolvidos na matriz ferrítica, ou ainda pequenas partículas de  $Fe_3O_4$  que também podem se desenvolver na superfície das amostras para MET, durante e após a preparação. O SAD dessa região é apresentado Figura 54(b) e na Figura 54(c) é apresentada a imagem de campo escuro (DF) obtida com a seleção de um dos spots do anel principal, o mais brilhante, como indicado na imagem. As distâncias atômicas interplanares deste padrão e as respectivas análises são apresentadas na Tabela 9. A Figura 54(d) apresenta a análise com JEMS entre o SAD e a fase  $\alpha$ -Fe. Os anéis estão de acordo com o padrão gerado pela fase  $\alpha$ -Fe CCC e as distâncias interplanares obtidas e analisadas (Tabela 9) confirmam serem referentes a essa fase, ou então a solução sólida  $Fe_{9,7}Mo_{0,3}$ , também

CCC. Na imagem do padrão de difração (Figura 54(b)) aparece um anel bastante fraco, o qual seria na verdade o primeiro anel (interno). A distância interplanar obtida desse conjunto de planos hkl específicos foi 2,52 Å, aproximadamente, que acreditamos se tratar da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

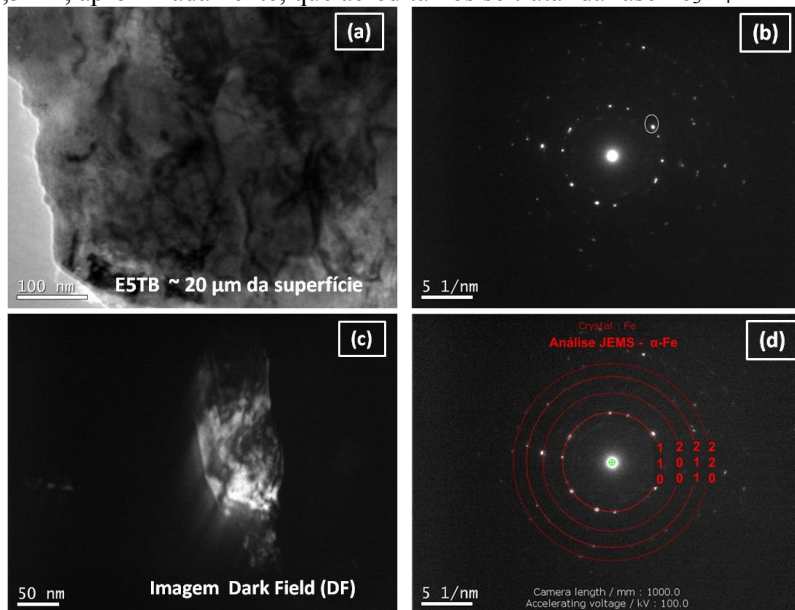


Figura 54 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão ICSD (COD: 180969)  $\alpha\text{-Fe}$ ).

Para a região enriquecida da amostra E5TB, o parâmetro de rede encontrado foi  $a \approx 2,89 \pm 0,01$  Å. Como citado anteriormente, esse valor é maior do que o parâmetro de rede  $a$  para a solução sólida Fe-Mo ( $a \approx 2,876$ ), mas não tão elevado, podendo ser associado à formação de solução sólida entre Fe-Mo-N.

No caso da amostra E5TB, na região superficial referente à camada enriquecida com Mo, praticamente todos os padrões de difração obtidos foram referentes a fase  $\alpha\text{-Fe}$ , e/ou da solução sólida  $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$ , com o parâmetro de rede  $a$  calculado, um pouco mais pronunciado. Da mesma forma que explicado para a amostra E5TA, a precipitação de  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  não ocorreu durante o tratamento.

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E5TB ~20 $\mu\text{m}$ da superfície			Fe Cúbico CCC			
Spots	d (Å)		Grp Espac	Im -3 m (229)		
1 a 6	2,053	Fe / Fe <sub>9.7</sub> Mo <sub>0.3</sub>		Code: 180969 - ICSD		
7 a 12	1,445	Fe / Fe <sub>9.7</sub> Mo <sub>0.3</sub>	HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
13 a 16	1,174	Fe / Fe <sub>9.7</sub> Mo <sub>0.3</sub>	1 1 0	44,67	2,0287	1000
			2 0 0	65,01	1,4345	129,8
			2 1 1	82,32	1,1713	219,9
			2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(a)

(b)

Fe <sub>9.7</sub> Mo <sub>0.3</sub>			Cúbico - CCC	
Grp Espac	Im -3 m R(229)		Código: 000657296 ICDD-PDF2	
HKL	2THETA	d (Å)	INTENS	
110	44,49	2,035	100	
200	64,74	1,438	11	
211	81,95	1,175	17	
220	98,43	1,017	4	
310	115,67	0,909	6	
222	136,04	0,831	2	

(c)

Tabela 9 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 54(b); (b) e (c) Padrões de referência para a fase  $\alpha$ -Fe e da solução sólida Fe<sub>9.7</sub>Mo<sub>0.3</sub> das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD: 000657296), respectivamente.

Os valores de microdureza para a região enriquecida dessa amostra não alcançaram 300 HV, enquanto para a amostra ESTA os valores de microdureza chegaram a 600 HV, Figura 50 (b) e (a) respectivamente. Nos trabalhos (WAGNER e BRENNER, 1978) e (DRIVER e PAPA ZIAN, 1973) sobre a nitretação da liga Fe-3 at.% Mo, com baixo potencial de nitrogênio e em temperaturas entre 400-600 °C, eles confirmaram através de FIM (Microscopia de Campo Iônico) a formação de zonas, tipo zonas GP, como sendo o primeiro estágio de uma posterior sequência de precipitação e sendo acompanhado de um grande aumento dos valores de dureza para a liga. Esse tipo de formação ocorre no início do processo de nitretação interna e pode evoluir para outras fases mais estáveis com o tempo. As zonas precipitam homogeneamente, coerentes ou semicoerentes com a matriz, por isso, os elevados valores de dureza. Nesse estágio de precipitação, a visualização dessas zonas por MET é difícil, mas é possível através de análises por FIM. Algumas imagens de MET desse tipo de precipitação são caracterizadas por apresentarem um aspecto de “trama” (tweed).

Os valores de microdureza para a amostra E5TB, que foi nitretada em menor temperatura, ficaram bem abaixo dos encontrados na mesma região da amostra E5TA. Esse resultado pode ser atribuído a não formação de zonas de pequenos precipitados finamente dispersos nessa amostra, provavelmente devido à saturação necessária de nitrogênio não ter sido alcançada para a precipitação. A saturação de nitrogênio para a precipitação dessas zonas é da ordem de 2,5 at.%, durante as primeiras horas de nitretação (DRIVER e PAPAZIAN, 1973). Os valores de microdureza para a camada superficial da amostra E5TB, de aproximadamente 300 HV, podem ser atribuídos a formação de solução sólida Fe-Mo-N.

Uma região dentro da camada de difusão também foi analisada. A Figura 55 apresenta imagens obtidas para a amostra E5TB a aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  da superfície, dentro da camada de difusão. A imagem de campo claro Figura 55(a) apresenta algum contraste do que podem ser precipitados, ou defeitos na região. É difícil identificar algum tipo de precipitado específico nessa imagem. O SAD da região é apresentado na Figura 55(b), sendo que o primeiro anel de difração teve um spot selecionado para a obtenção da imagem DF apresentada na Figura 55(c). O que pode se observar nessa imagem é que praticamente toda a região contribuiu para a formação do padrão de difração, tratando-se provavelmente da matriz ferrítica. A análise através do JEMS entre o padrão obtido e a fase de referência  $\alpha$ -Fe é apresentada na Figura 55(d). Cabe ressaltar que análises comparativas com o JEMS também foram realizadas com as fases de referência  $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, por serem precipitados presentes na camada de difusão. A forma dos anéis de difração dessas duas fases, tetragonal (TCC) e cúbica (CFC), respectivamente, são bastante diferentes do padrão gerado pela fase  $\alpha$ -Fe CCC.

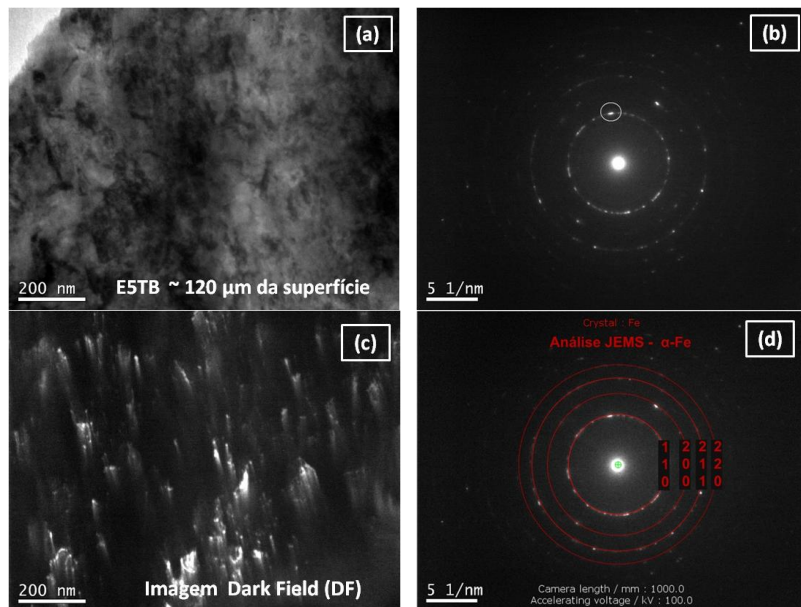


Figura 55 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem de campo escuro (DF) obtida com a seleção de um spot do primeiro anel de difração; (d) Análise realizada com o JEMS (simulação com o padrão 180969  $\alpha\text{-Fe}$  base de dados ICSD).

A comparação das distâncias obtidas no SAD também foi confrontada com as das fases de referência  $\alpha'$  e  $\gamma'$ , estando distantes das distâncias interplanares encontradas nessas fases. A Tabela 10(a) apresenta os valores obtidos através do SAD e na Tabela 10(b) é apresentada a carta de referência da fase  $\alpha\text{-Fe}$  e podemos confirmar que o SAD trata-se realmente da fase  $\alpha\text{-Fe}$ .



## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E57B ~120 $\mu\text{m}$ da superfície			Fe Cúbico CCC			
Spots	d (Å)	Fe	Grp Espac	Im -3 m(229)		
			Code: 180969 - ICSD			
			H K L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 a 4	2,04	Fe	1 1 0	44,67	2,0287	1000
5 a 8	1,44	Fe	2 0 0	65,01	1,4345	129,8
9 a 12	1,18	Fe	2 1 1	82,32	1,1713	219,9
			2 2 0	98,93	1,0143	66,8

Tabela 10 - (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 55(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe base de dados ICSD (COD: 180969).

As análises por MET das amostras nitretadas com alto potencial de nitrogênio, E75TA e E75TB são apresentadas a seguir. A precipitação nessas amostras foi muito mais intensa, tanto na região superficial com a formação da camada composta com nitretos de ferro típicos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, quanto na camada de difusão com os nitretos  $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. O objetivo das análises é investigar os tipos de precipitados e se para a nitretação em alto potencial de nitrogênio ocorre a formação de nitretos de molibdênio, já que nas análises de DRX, apenas os nitretos de Fe  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e a fase  $\alpha$ -Fe e/ou solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> foram identificadas.

A Figura 56(a) apresenta uma imagem de campo claro obtida entre 5 a 10  $\mu\text{m}$  da superfície da amostra E75TA. Na Figura 56(b) é apresentado o SAD dessa região e na Figura 56(c) é apresentada a imagem de campo escuro referente ao spot selecionado no padrão de difração. É possível observar na imagem de campo claro, uma aparência lamelar, ou de intercadas alternadas entre regiões mais escuras e claras na imagem. Esse tipo de formação lamelar é observado na camada composta em amostras de ferro nitretadas (XIAOLEI, LIANG, *et al.*, 2005; LIU, LI, *et al.*, 2002). Esse tipo de morfologia ocorre devido à precipitação em subcamadas de  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. De acordo com o diagrama de fases Fe-N (Figura 9), grãos colunares da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N formados durante a nitretação em alta temperatura são separados devido à decomposição para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N durante o resfriamento, que se precipita com estrutura lamelar, dando esse aspecto final de intercadas de  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

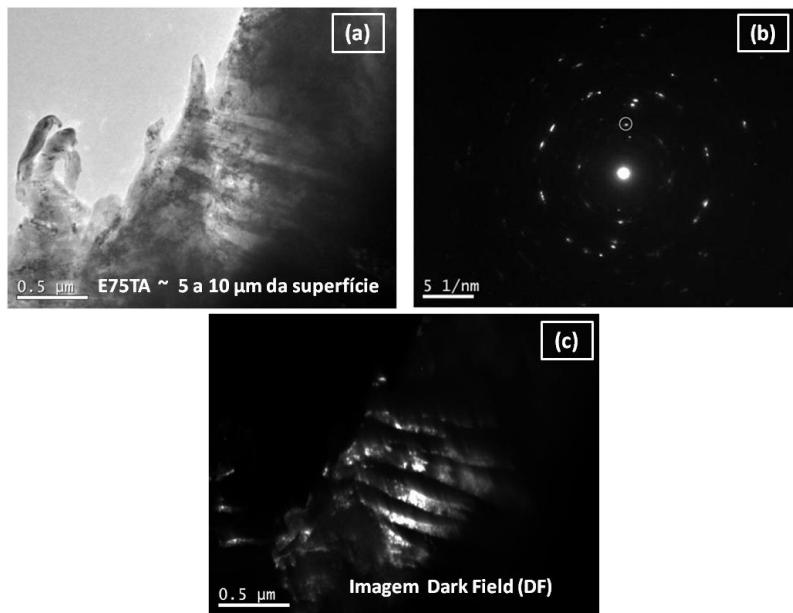


Figura 56 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD); (c) Imagem de campo escuro (DF) obtida com a seleção de um spot indicado na imagem (segundo anel de difração).

As distâncias atômicas interplanares obtidas do SAD (Figura 56(b)) são apresentadas na Tabela 11(a) e também as fases de referência usadas para comparação com os valores medidos ((b)  $\alpha\text{-Fe}$ , (c)  $\text{Fe}_{9.7}\text{Mo}_{0.3}$ , (d)  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  e (e)  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ). Das análises entre o padrão obtido e as fases de referência, Figura 56(b) e Tabela 11, podemos dizer que a imagem de campo escuro (Figura 56(c)) apresenta longas lamelas da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , intercaladas pela fase  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  que na imagem campo escuro aparecem escuras. O spot selecionado é referente aos planos (111) da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , cuja  $d_{111} \approx 2,074 \text{ \AA}$  (valor de referência) e o valor medido  $d \approx 2,10 \text{ \AA}$ .

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TA ~5  $\mu\text{m}$  da superfície

Spots	d ( $\text{\AA}$ )	
1;2	2,70	Fe4N
3;4	2,21	Fe2-3N e Fe4N
5;6;7;8	2,10	Fe2-3N
9;10	1,67	Fe2-3N
11;12	1,45	Fe
13;14	1,39	Fe2-3N e Fe4N
15 a 19	1,21	Fe2-3N
20	0,92	Fe
21;22	0,83	Fe

(a)

Fe		Cúbico	
Grp Espac		I m -3 m (229)	
Código: 180969 - ICSD			
H K L	2THETA	d ( $\text{\AA}$ )	INTENS
1 1 0	44,67	2,0287	1000
2 0 0	65,01	1,4345	129,8
2 1 1	82,32	1,1713	219,9
2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(b)

Fe9.7 Mo0.3		Cúbico	
Grp Espac		I m -3 m R(229)	
Código: 000657296 - ICDD-PDF2			
HKL	2THETA	d ( $\text{\AA}$ )	INTENS
110	44,49	2,035	100
200	64,74	1,438	11
211	81,95	1,175	17
220	98,43	1,017	4
310	115,67	0,909	6
222	136,04	0,831	2

(c)

Fe <sub>3</sub> N		Hexagonal	
Grp Espac		P 63 2 2(182)	
Código: 79982 - ICSD			
HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
100	21,8	4,0772	1,3
101	29,91	2,987	18,4
110	38,23	2,354	184
002	41,14	2,1943	232,5
111	43,63	2,0744	1000
200	44,44	2,0386	4,2
102	47,03	1,9322	3,5
201	49,29	1,8489	2,6
112	57,41	1,6051	166,1
210	60,03	1,5411	0,8
202	62,15	1,4935	0,2
211	64,04	1,454	4,8
103	68,1	1,3769	0,6
300	69,11	1,3591	153,2
301	72,85	1,2983	0
212	75,37	1,2611	0
113	76,7	1,2425	147,1

(d)

Fe <sub>4</sub> N		Cúbica	
Grp Espac		Pm -3 m(221)	
Código: 60195 - ICSD			
H K L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 0 0	23,44	3,795	16,1
1 1 0	33,39	2,6835	10,5
1 1 1	41,2	2,191	1000
2 0 0	47,94	1,8975	568,3
2 1 0	54,03	1,6972	3,1
2 1 1	59,68	1,5493	2
2 2 0	70,14	1,3417	297,7
3 0 0	75,09	1,265	0,2
2 2 1	75,09	1,265	0,8
3 1 0	79,94	1,2001	0,6

(e)

Tabela 11 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 56(b); (b) e (c) Padrões de referência para a fase  $\alpha$ -Fe e da solução sólida  $Fe_{9,7}Mo_{0,3}$  das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD: 000657296), respectivamente; (d) Padrão de referência para a fase  $\varepsilon$ - $Fe_{2,3}N$  da base de dados ICSD (COD: 79982); (e) Padrão de referência para a fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  da base de dados ICSD (COD: 60195).

A Figura 57(a) apresenta uma imagem de campo claro obtida a aproximadamente 40  $\mu m$  da superfície da amostra E75TA. A simulação com o JEMS do SAD obtido nessa região com a fase  $\alpha$ -Fe é apresentado na Figura 57(b), pode-se perceber que existe um bom ajuste entre os dois padrões, apenas os spots fora dos anéis de difração não correspondem ao padrão da fase  $\alpha$ -Fe e/ou solução sólida  $Fe_{9,7}Mo_{0,3}$ . Na Figura 57(c) é apresentada uma análise com identificação desses spots como sendo da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , baseada na comparação entre as distâncias interplanares medidas no padrão de difração e a fase de referência  $\gamma'$ - $Fe_4N$  apresentados na Tabela 12.

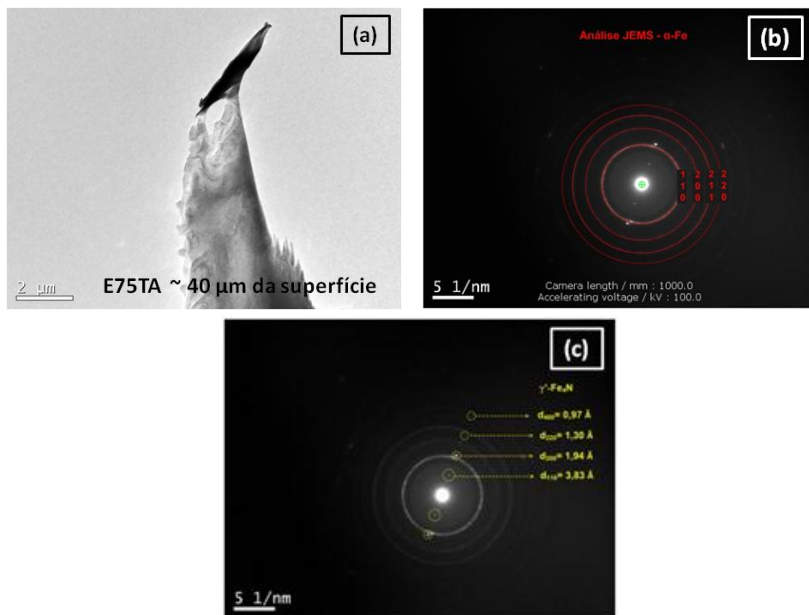


Figura 57 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 40 μm da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) com análise JEMS para a fase α-Fe; (c) SAD com identificação dos pontos extras que aparecem fora dos anéis de difração – fase γ'-Fe<sub>4</sub>N.

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TA ~ 10  $\mu\text{m}$  superfície

Spots	d - (Å)	
1	3,83	Fe <sub>4</sub> N
2	1,94	Fe <sub>4</sub> N
3	1,32	Fe <sub>4</sub> N
4	0,97	Fe <sub>4</sub> N
anéis	d - (Å)	
1	2,09	Fe e Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>
2	1,48	Fe e Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>
3	1,20	Fe e Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>
4	1,04	Fe e Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>

(a)

Fe <sub>4</sub> N		Cúbica	
Grp Espac		P m - 3 m (221)	
Código: 60195 - ICSD			
HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 0 0	23,44	3,795	16,1
1 1 0	33,39	2,6835	10,5
1 1 1	41,2	2,191	1000
2 0 0	47,94	1,8975	568,3
2 1 0	54,03	1,6972	3,1
2 1 1	59,68	1,5493	2
2 2 0	70,14	1,3417	297,7
3 0 0	75,09	1,265	0,2
2 2 1	75,09	1,265	0,8
3 1 0	79,94	1,2001	0,6

(b)

Fe		Cúbico	
Grp Espac		I m - 3 m (229)	
Código: 180969 - ICSD			
HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 1 0	44,67	2,0287	1000
2 0 0	65,01	1,4345	129,8
2 1 1	82,32	1,1713	219,9
2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(c)

Fe <sub>9,7</sub> Mo <sub>0,3</sub>		Cúbico	
Grp Espac		I m - 3 m R(229)	
Código: 000657296 - ICDD-PDF2			
HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
110	44,49	2,035	100
200	64,74	1,438	11
211	81,95	1,175	17
220	98,43	1,017	4
310	115,67	0,909	6
222	136,04	0,831	2

(d)

Tabela 12 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 57(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N da base de dados ICSD (COD: 60195); (c) e (d) Padrões de referência para a fase  $\alpha$ -Fe e da solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub> das bases de dados ICSD (COD: 180969) e ICDD (COD:000657296), respectivamente.

O parâmetro de rede calculado a partir das distâncias obtidas no SAD é de  $a \approx 2,95 \pm 0,01$  Å, estando bem acima dos valores obtidos para as amostras nitretadas com menor potencial de nitrogênio. Esse parâmetro de rede indica uma intensa saturação de nitrogênio em solução nessa região da amostra E75TA. Nas figuras de MO e MEV para esta amostra (Figura 45(f) e Figura 46(c), respectivamente) pode-se confirmar que esta profundidade está compreendida na zona de transformação, como explicado anteriormente nas seções 2.1.7 e 4.4.2, sendo uma região com alta saturação de nitrogênio. A presença da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N também foi confirmada através das análises, de forma que essa região de transformação que se apresenta escurecida nas micrografias óticas e de MEV, também possui precipitados da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Na investigação da região superficial da amostra E75TA, mesmo em outras

profundidades, todos os SADs obtidos apresentaram valores característicos de distância entre planos das fases  $\alpha$ -Fe e/ou solução sólida  $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$ ,  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . Da mesma forma que nas demais amostras analisadas até aqui, na região da camada de difusão para a amostra E75TA, apenas SADs característicos da matriz ferrítica foram obtidos. Como citado anteriormente, isso deve estar associado à dispersão dos nitretos de Fe  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  e  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  na matriz, sendo que não tivemos a sorte de conseguir um padrão com esses nitretos na camada de difusão.

As análises para a camada de difusão para a amostra E75TA são apresentadas na Figura 58 (a) imagem de campo claro e (b) SAD da região com análise por JEMS usando a fase de referência  $\alpha$ -Fe, esse SAD foi obtido usando o eixo de zona  $[-111]_\alpha$  ou  $[110]_\alpha$ . Essas duas orientações da matriz fornecem padrões de difração idênticos, devido à simetria. As distâncias interplanares obtidas com o padrão de difração estão indicadas na Tabela 13(a) juntamente com as fases de referência  $\alpha$ -Fe CCC, base de dados ICSD e ICDD, respectivamente.

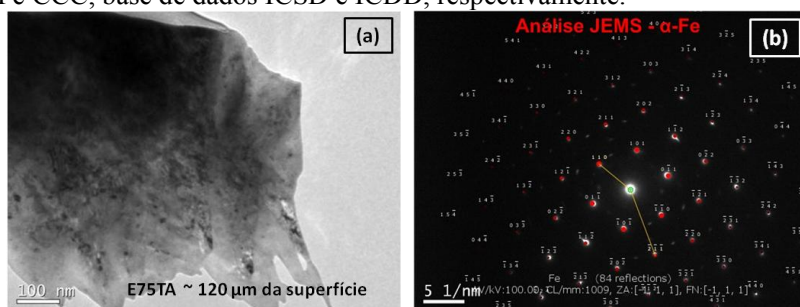


Figura 58 – (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Padrão de difração elétrons de área selecionada (SAD) com análise JEMS para a fase  $\alpha$ -Fe;

Os spots que aparecem mais fracos nesse SAD (Figura 58(b)) são referentes à fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se desenvolvem na superfície das finas amostras para MET durante a preparação.

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TA ~120 $\mu\text{m}$ da superfície			$\alpha$ -Fe					
Spots	d ( $\text{\AA}$ )		Grp Espac			Cúbico - CCC		
			Cód: ICDD- PDF2_03-065-4899			Im -3 m(229)		
			h	k	l	2Theta	d ( $\text{\AA}$ )	I [%]
1 até 6	2,08	Fe	1	1	0	44,663	2,02728	100
7;8;9;13	1,20	Fe	2	0	0	65,008	1,4335	11,6
12;14;17;19	1,04	Fe	2	1	1	82,314	1,17045	17,4
10;11;15;18	0,78	Fe	2	2	0	98,917	1,01364	4,5
			3	1	0	116,344	0,90662	6,2
			2	2	2	137,097	0,82763	1,7

(a)

(b)

Tabela 13 – (a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 58(c); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe da base de dados ICDD (COD: 03-065-4899).

Na camada superficial da amostra E75TA (pelo menos nas imagens que obtivemos), não foi possível confirmar a presença de nitretos de Mo  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, de simetria cúbica CFC. Na tentativa de confirmar a presença ou não desses nitretos na camada composta, buscou-se outra forma de preparação de amostra para investigação no MET, através da extração por réplica de carbono. Primeiramente, uma parte da amostra E75TA foi cortada e embutida em baquelite, com a região superficial de interesse à mostra. Essa amostra foi então levemente polida, apenas para deixar a superfície um pouco mais limpa. A partir daí, seguiu-se a preparação típica para extração por réplica, como explicado na seção 3.4.6 (Preparação das amostras para MET). Essa amostra foi analisada no microscópio de alta resolução de 200 kV. Os resultados são apresentados a seguir.

A Figura 59(a) apresenta a imagem de campo claro dos precipitados encontrados na superfície da amostra E75TA. Da região circulada indicado na imagem, foi obtido o padrão de difração apresentado na Figura 59(b). As duas primeiras linhas do SAD foram usadas na obtenção da imagem de campo escuro, apresentada na Figura 59(c).



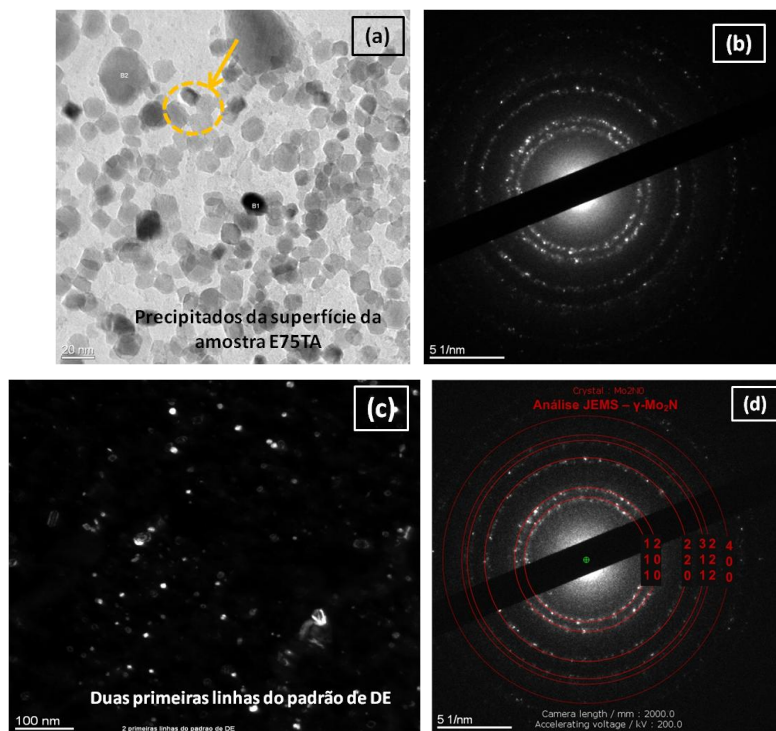


Figura 59 – (a) Imagem de campo claro (BF) da superfície da amostra E75TA – amostra preparada através de extração por réplica de carbono, (b) SAD do precipitado indicado em (a); (c) Imagem campo escuro (DF) obtida com a seleção das duas primeiras linhas de difração do padrão; (d) Análise JEMS com a fase de referência  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ .

Como podemos observar da análise inicial realizada pelo JEMS (Figura 59 (d)) existe um bom ajuste entre o padrão encontrado e o padrão de referência da fase  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ . A comparação entre as distâncias interplanares encontradas para o SAD e as da fase  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  são apresentadas na Tabela 14(a) e (b), respectivamente. Os valores estão bastante similares, sendo uma forte evidência que esses precipitados sejam realmente nitretos  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ .

## Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TA Réplica Carbono TEM200	
Anéis	d (Å)
1	2,45
2	2,12
3	1,50
4	1,27
5	0,96

(a)

Mo <sub>2</sub> N <sub>0.92</sub>		Cúbica	
Grp	Espac	F m	-3 m (225)
Code: 158843			
HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
111	37,43	2,4025	1000
200	43,49	2,0807	609,1
220	63,2	1,4712	350,9
311	75,82	1,2547	317,8
222	79,84	1,2013	109,8

(b)

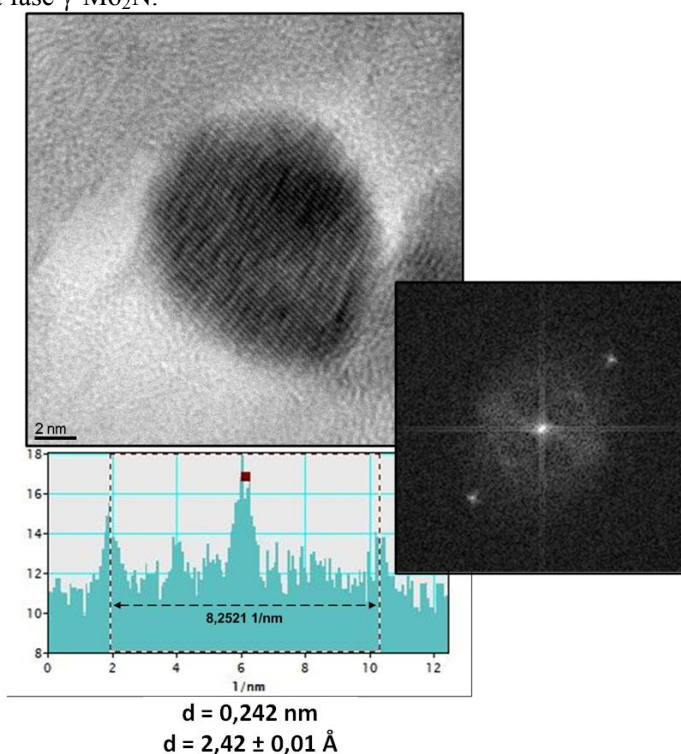
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Cúbica			
Grp	Espac	Fd-3m	(227)		
Cod: 01-077-1545 – ICDD-PDF2					
HKL	d (Å)	2Theta	I [%]		
1 1 1	4,84795	18,285	9,7		
2 2 0	2,96875	30,077	29,5		
3 1 1	2,53176	35,427	100		
2 2 2	2,42398	37,058	7,8		
4 0 0	2,09923	43,055	20,1		
3 3 1	1,92638	47,14	0,6		
4 2 2	1,71401	53,412	8,5		
5 1 1	1,61598	56,937	27,8		
4 4 0	1,48438	62,522	36,5		
5 3 1	1,41934	65,738	0,8		
6 2 0	1,32767	70,928	2,8		
5 3 3	1,28052	73,962	6,8		
6 2 2	1,26588	74,964	2,9		
4 4 4	1,21199	78,924	2,1		
7 1 1	1,1758	81,859	0,4		
6 4 2	1,12208	86,706	2,8		
7 3 1	1,09318	89,601	10		

(c)

Tabela 14 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 59(b); (b) Padrão de referência para a fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N da base de dados ICSD (COD: 158843); (c) Padrão de referência para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da base de dados ICDD-PDF2 (COD: 01-077-1545)

Com a ajuda do software Digital Micrograph da GATAN, através da imagem de alta resolução de um dos precipitados como está apresentado na Figura 60, foi realizada a FFT (Fast Fourier Transform)

da imagem e a partir do padrão obtido, as distâncias interplanares foram medidas. A FFT sobre uma imagem HRTEM, em poucas palavras, é utilizada para encontrar o perfil de intensidades através de uma área particular, ou localizar precisamente a intensidade máxima em uma estrutura periódica. Dessa forma, a aplicação da FFT sobre uma imagem HRTEM fornece o padrão de difração dessa imagem. Ela é bastante útil para identificar pequenos precipitados, por exemplo (FULTZ e HOWE, 2007). Através do padrão obtido com a FFT é possível medir as distâncias interplanares de forma mais precisa. A medida obtida com os dois spots de difração foi de  $2,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$  sendo referente aos planos (111) da fase  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ .



*Figura 60 – Imagem de alta resolução (HRTEM) de um dos precipitados apresentados na Figura 59(a). Nesse precipitado foi realizada a FFT apresentada e a partir da FFT foi realizada a medida das distâncias interplanares para os dois spots que aparecem na figura,  $d_{111} \approx 2,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .*

A possibilidade de esses precipitados serem óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  também foi cogitada, mas os valores das distâncias atômicas

interplanares estão mais próximas as da fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Outro indício mais forte para a ocorrência desses precipitados na região superficial da amostra E75TA é que na superfície a concentração de Mo é maior, chegando a aproximadamente, 20 a 30 at.% de Mo (análises realizadas através de MEV com medidas de EDX, resultados apresentados na seção 4.2.3).

Wagner e Brenner (WAGNER e BRENNER, 1978) estudaram a nitretação da liga Fe-3 at.% Mo, em temperaturas entre 500-600 °C e baixo potencial de nitrogênio (dentro do campo  $\alpha$  do diagrama de Lehrer). Obtiveram três tipos de precipitados: os ricos em Fe, os mistos com Fe e Mo e os ricos em Mo. Os precipitados ricos em Mo eram formados a maiores temperaturas, a partir de 550 °C, devido à necessidade de mobilidade dos átomos de Mo envolvidos para a formação dos nitretos. Duas estequiometrias para esses precipitados foram encontradas com alguns átomos de Mo substituídos por átomos de Fe,  $\gamma$ -(Mo,Fe)<sub>2</sub>N com até 33 at.% de N e  $\delta$ -(Mo,Fe)N com 50 at.% de N, essa última fase era favorecida em maiores temperaturas de tratamento (600 °C). Uma característica interessante era a morfologia desses precipitados, que se apresentavam como placas espessas ou partículas esféricas, ambas muito pequenas (as partículas esféricas apresentavam raios médios de 16 nm), sendo totalmente incoerentes com a matriz ferrítica. No caso do trabalho de Wagner e Brenner, longos períodos de tratamento eram necessários para a obtenção desses precipitados, devido à baixa concentração de Mo e baixa mobilidade desses átomos nas temperaturas utilizadas, além do baixo potencial de nitrogênio. Em nosso caso, acreditamos que devido à maior concentração de Mo na superfície e à saturação necessária de nitrogênio para a formação desses precipitados ser alcançada rapidamente (alto potencial de nitrogênio na mistura gasosa 75% N<sub>2</sub>), a precipitação da fase  $\gamma$ -(Mo,Fe)<sub>2</sub>N tenha sido favorecida.

Há muito pouco estudo sobre a precipitação de nitretos de elementos de liga na camada composta de ligas base Fe (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009; MEKA, BISCHOFF, *et al.*, 2012), e sobre a precipitação de nitretos de Mo na camada composta, nenhum trabalho foi encontrado. Segundo essas pesquisas, duas possibilidades podem se apresentar, que o elemento de liga seja incorporado na estequiometria dos nitretos de Fe da região, no caso  $\gamma$ '-(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2,3</sub>N, ou que os elementos de liga precipitem nitretos da reação com nitrogênio e ao mesmo tempo sendo englobados pelos nitretos de Fe que começam a crescer. A participação do elemento de liga na estequiometria dos nitretos de Fe vai depender da solubilidade

desse elemento na fase nitreto, e praticamente não há estudos sobre esse comportamento.

A partir das análises obtidas para a amostra E75TA, sobre a possibilidade de nitretos de Mo terem se desenvolvido em regiões abaixo da superfície, onde a concentração de Mo cai rapidamente para 2,5 a 3,0 at.%, não foi possível detectar através das análises realizadas. Na região superficial, pode-se dizer que ocorreu a precipitação de  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ , favorecida pela maior concentração de Mo nessa região.

Sobre a possibilidade de Mo ser incorporado na estequiometria dos nitretos de Fe, ou a precipitação de nitretos de Mo na camada composta que não foram encontrados em nossas análises, ainda discutiremos melhor essas questões, mas antes apresentaremos as análises de MET para a amostra E75TB.

A amostra E75TB apresentou forte precipitação na região superficial e de acordo com os difratogramas de raios-X (Figura 47) essas fases eram  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ,  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\alpha$ -Fe. A seguir são apresentadas as análises de MET para essa amostra.

A Figura 61(a) e (b) apresenta a imagem de campo claro e o respectivo SAD, respectivamente, obtidos em uma região a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  da superfície. Na imagem de campo claro não é possível distinguir precipitados. Através da análise do SAD foi identificado como pertencente à fase  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ .

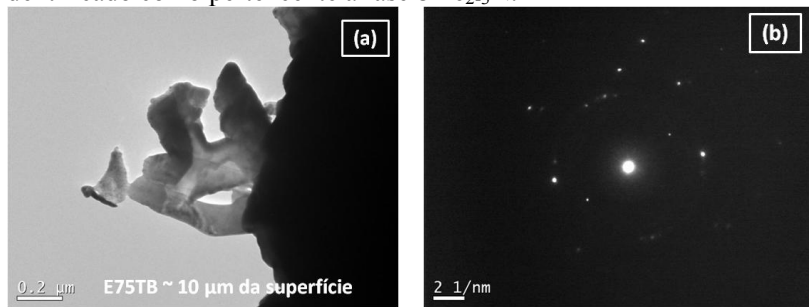


Figura 61 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente a 10  $\mu\text{m}$  da superfície; (b) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD).

A comparação para as distâncias atômicas interplanares entre o padrão obtido e a fase de referência  $\varepsilon$  está demonstrado na Tabela 15(a) e (b), respectivamente. Para a amostra E75TB, as análises MET dentro da região enriquecida com Mo, os SADs apresentaram distâncias interplanares características das fases  $\alpha$ -Fe e/ou, solução sólida  $\text{Fe}_{9,7}\text{Mo}_{0,3}$ ,  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ . A grande maioria dos padrões

apresentava estrutura CCC, da matriz ferrítica. Novamente, não ficou explícita a formação de precipitados de nitretos de molibdênio na região enriquecida da amostra E75TB.

Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TB ~10 $\mu\text{m}$ da superfície			Fe <sub>3</sub> N Hexagonal P 63 2 2(182) Code: 79983				
Spots	d (Å)		Grp Espac	HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
1;2	2,96	Fe <sub>3</sub> N		100	21,84	4,0688	0,6
3;4;5	2,06	Fe <sub>3</sub> N		101	29,98	2,9807	19,1
7;8	1,60	Fe <sub>3</sub> N		110	38,32	2,3491	182,4
6	1,34	Fe <sub>3</sub> N		002	41,23	2,1895	231,9
9	1,23	Fe <sub>3</sub> N		111	43,73	2,07	1000
				200	44,54	2,0344	5,5
				102	47,14	1,928	4,4
				201	49,4	1,845	2,9
				112	57,54	1,6016	167,9
				210	60,17	1,5378	1,1
				202	62,3	1,4903	0,4
				211	64,19	1,451	6,6
				103	68,26	1,3739	0,7
				300	69,28	1,3563	153,7
				301	73,03	1,2955	0
				212	75,55	1,2584	0
				113	76,9	1,2398	147

(a)

(b)

Tabela 15 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 61(b); (c) Padrão de referência para a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N da base de dados ICSD(COD: 79983).

Na investigação por MET da camada de difusão da amostra E75TB, em uma das imagens, foi possível identificar precipitados típicos dessa região, agulhas, ou placas da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, como indicado na Figura 62(a) e (b). Esses precipitados podem ser confirmados através do SAD apresentado na Figura 62(c). Os spots mais fortes do padrão correspondem a difrações da rede  $\alpha$ -Fe CCC, e os spots mais fracos a difrações de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, CFC. A análise comparativa com as distâncias interplanares dessas fases e o padrão obtido está apresentada na Tabela 16.

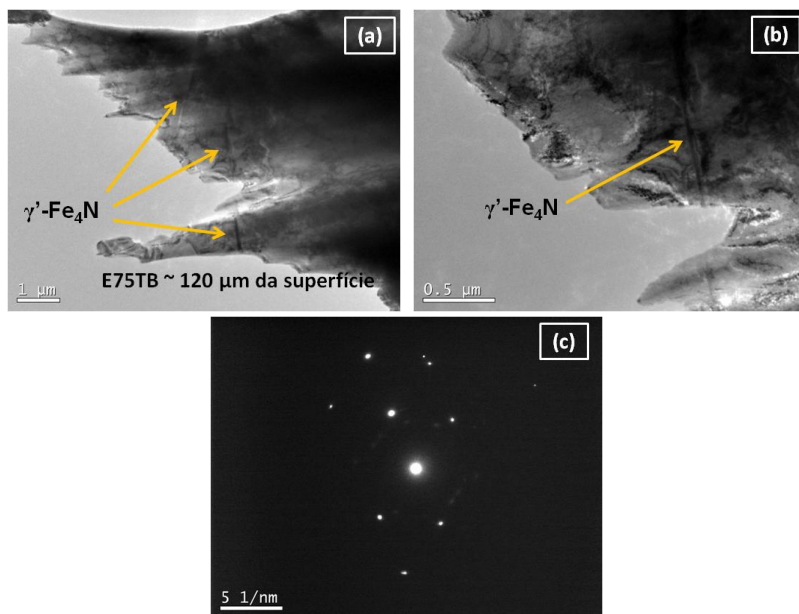


Figura 62 - (a) Imagem MET campo claro (BF) obtida a aproximadamente a 120  $\mu\text{m}$  da superfície com precipitados  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N; (b) Maior aumento da mesma região (c) Correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD).

Distâncias interplanares medidas e de referência.

E75TB ~120 $\mu\text{m}$ da superfície			
Spots	d (Å)	Fortes	Fracos
1 a 4	2,65		Fe4N
5 a 8	2,05	Fe	
9;10;11	1,18	Fe	
12	1,12		Fe4N
13	1,02	Fe	

(a)

Fe		Cúbico CCC	
Grp Espac		Im -3 m(229)	
Code: 180969 - ICSD			
HK L	2THETA	d (Å)	INTENS
1 1 0	44,67	2,0287	1000
2 0 0	65,01	1,4345	129,8
2 1 1	82,32	1,1713	219,9
2 2 0	98,93	1,0143	66,8

(b)

Fe <sub>4</sub> N		CÚBICA		
Grp	Espac	P m -3 m (221)		
DRX -PDF2 - 00-006-0627				
	HKL	2THETA	d (Å)	INTENS
1	0 0	23,454	3,79	10
1	1 0	33,357	2,68	20
1	1 1	41,167	2,19	100
2	0 0	47,915	1,90	75
2	1 0	53,991	1,70	20
2	1 1	59,642	1,55	20
2	2 0	70,058	1,34	65
3	0 0	75,025	1,27	20
3	1 0	79,87	1,20	10
3	1 1	84,651	1,14	85
2	2 2	89,412	1,10	40
3	2 0	94,029	1,05	20
3	2 1	98,869	1,01	20
4	0 0	108,524	0,95	45

(d)

Tabela 16 - a) Distâncias atômicas interplanares medidas referentes ao padrão de difração de elétrons Figura 62(c); (b) Padrão de referência para a fase  $\alpha$ -Fe; (c) Padrão de referência para a fase  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N da base de dados ICDD (COD: 00-006-0627).

A amostra E75TB, assim como as demais amostras, na região da camada composta não apresentou a formação de nitretos de Mo. Esse resultado também foi confirmado para a camada composta da amostra E75TA. Na superfície da amostra E75TA (apenas essa amostra foi preparada por extração por réplica de carbono), onde ocorre a formação de micropartículas ricas em Mo, a presença de nitretos de Mo ( $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) foi confirmada. Como mencionado anteriormente, a precipitação de nitretos de elementos de liga na camada composta pode ocorrer de duas formas: elementos de liga se dissolvem nos nitretos de Fe, ou seja, ocorrendo como nitretos ternários  $\gamma$ '-(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N, ou ocorrem como partículas de nitretos de elementos de liga, mas que são englobados pelos nitretos de Fe em maior quantidade. Em trabalhos recentes, com o advento da microscopia de transmissão, nitretos de elementos de liga foram detectados na camada composta de algumas ligas binárias Fe-V e Fe-Al (HOSMANI, SCHACHERL e MITTEMEIJER, 2009; MEKA, BISCHOFF, *et al.*, 2012). A morfologia desses nitretos, tanto VN quanto AlN, ambos cúbicos, era muito semelhante à finas agulhas ou placas, com 2 a 4 nm de espessura máxima, podendo ser bastante alongados, mas que eram visíveis



somente através de MET. Quanto a nitretos de Mo na camada composta de ligas Fe-Mo com baixa concentração de Mo, não foi encontrada nenhuma literatura.



## 6 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

De nossos resultados obtidos através da preparação da amostra E75TA pela extração por réplica de carbono foi possível confirmar a precipitação de nitretos de Mo  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N na superfície da camada composta. Esse procedimento não foi aplicado nas outras amostras. Nas amostras E5TA, E5TB, E75TB e E75TA sem considerar as análises obtidas com a extração por réplica, em nenhum momento nas análises MET foi detectado a presença da fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Acreditamos que para ocorrer a precipitação dessa fase, é necessária uma maior temperatura de tratamento para que os átomos de Mo tenham mobilidade suficiente para poderem precipitar nitretos em toda região enriquecida, o que está de acordo com o diagrama de fases Mo-N (JEHN e ETTMAYER, 1978) e além disso, maior tempo de nitretação.

No caso das amostras E75TA e E75TB, onde ocorreu a precipitação intensa de nitretos de Fe  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , nós acreditamos que os átomos de Mo participem da estequiometria desses nitretos. Uma vez que seria necessário um particionamento dos átomos de Mo na matriz ferrítica (na região enriquecida) para que se formassem  $\gamma'$  e  $\epsilon$  livres de Mo, essa possibilidade pode ser logo descartada, devido à pequena mobilidade de Mo nessas temperaturas (NITTA, YAMAMOTO, *et al.*, 2002). Logo, ao atingir a concentração limite para precipitação de  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , esses nitretos são forçados a nuclear e crescer com os átomos de Mo incorporados em sua formação. Isso explicaria a morfologia distinta encontrada para a camada composta dessas amostras. Na amostra E75TB, como já foi explicado anteriormente sobre a não usual morfologia das agulhas da fase  $\gamma'$  na superfície, a presença de Mo atrasa a formação da fase  $\gamma'$ . Enquanto isso, nitrogênio penetra em regiões mais profundas até certa profundidade, principalmente pelos contornos de grãos. Isso leva à regiões de grande saturação de nitrogênio na matriz, forçando a precipitação de  $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N, com Mo em sua estequiometria, como placas ou agulhas, penetrando o substrato. Atingindo a saturação de nitrogênio para a precipitação da fase  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N essa também ocorre com Mo incorporado em sua formação. Na amostra E75TA, esse atraso na precipitação da camada composta devido à presença de Mo também contribuiu para a morfologia da região, levando ao desenvolvimento de uma grande região de transformação, ou zona de transformação, com alta concentração de nitrogênio nessa região. Das análises de MET, também foi confirmada a

precipitação da fase  $\gamma'$  nessa região, que deve ocorrer com átomos de Mo participando de sua formação, incorporados à fase.

Para as amostras nitretadas em baixa concentração de nitrogênio, E5TA e E5TB, na camada enriquecida não ocorreu a precipitação de nitretos de Fe típicos  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , além disso, nitretos de Mo não foram detectados nas análises de MET para essas amostras. No entanto, os valores de microdureza da amostra E5TA se mostraram elevados, da ordem de valores para camada composta (comparando com a nitretação de Fe puro). Os valores de microdureza para a região superficial enriquecida com Mo para a amostra E5TA alcançaram 600 HV e estão relacionados com a fina precipitação de zonas GP nessa região. A amostra E5TB apresentou valores intermediários de microdureza, da ordem de 300 HV, sendo atribuídos à formação de solução sólida entre Fe-Mo-N. A formação de zonas GP ocorre como um primeiro estágio de uma sequência de precipitação posterior, ou seja, no início do processo de nitretação, a baixos potenciais de nitrogênio. As zonas precipitam homogeneamente, coerentes ou semicoerentes com a matriz, por isso, os elevados valores de dureza. Nesse estágio de precipitação, a visualização dessas zonas por MET é difícil, mas é acompanhado do alargamento dos picos de difração de DRX e de um grande aumento dos valores de dureza para a liga.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 7.1 Conclusões principais do trabalho.

Dos resultados apresentados na seção 4 pode-se relacionar uma série de pontos conclusivos. A apresentação desses pontos seguirá a ordem de apresentação dos resultados estabelecida na seção 4.

✓ Na camada superficial (região transversal interna) de todas as amostras enriquecidas e nitretadas não foi confirmada nas análises de MET, a precipitação da fase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, ou de outro nitreto de Mo.

✓ Nas amostras E75TA e E75TB, onde ocorreu a precipitação de nitretos  $\gamma'$  e  $\varepsilon$ , acreditamos que os átomos de Mo participem da estequiometria desses nitretos, formando nitretos mistos do tipo  $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N.

✓ A presença do nitreto  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N foi confirmada através de MET para a superfície da amostra E75TA. A formação dessa fase está ligada com a presença de micropartículas, ricas em Mo, formadas sobre a superfície da amostra.

✓ As amostras E5TA e E5TB não apresentaram precipitados visíveis por MO ou MEV na região enriquecida com Mo. As análises de DRX demonstraram apenas a fase  $\alpha$ -Fe, ou a solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>.

✓ Os picos alargados de DRX para a amostra E5TA, podem estar relacionados à formação de zonas, ou clusters, ricas em Mo-N, coerentes com a matriz.

✓ Na amostra E75TA, dentro da zona de transformação (região escurecida nas MO), foi confirmada a precipitação da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, além da fase  $\alpha$ -Fe e/ou solução sólida Fe<sub>9,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>, porém, com parâmetros de rede *a* muito maior do que o dessas fases, devido a alta saturação de nitrogênio existente nessa região.

✓ A camada composta da amostra E75TB apresentou a formação das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. A precipitação incomum de longas agulhas de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N nessa amostra, ocorre devido à relação entre

temperatura, potencial de nitrogênio e a presença de Mo na superfície enriquecida que age atrasando a precipitação do nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

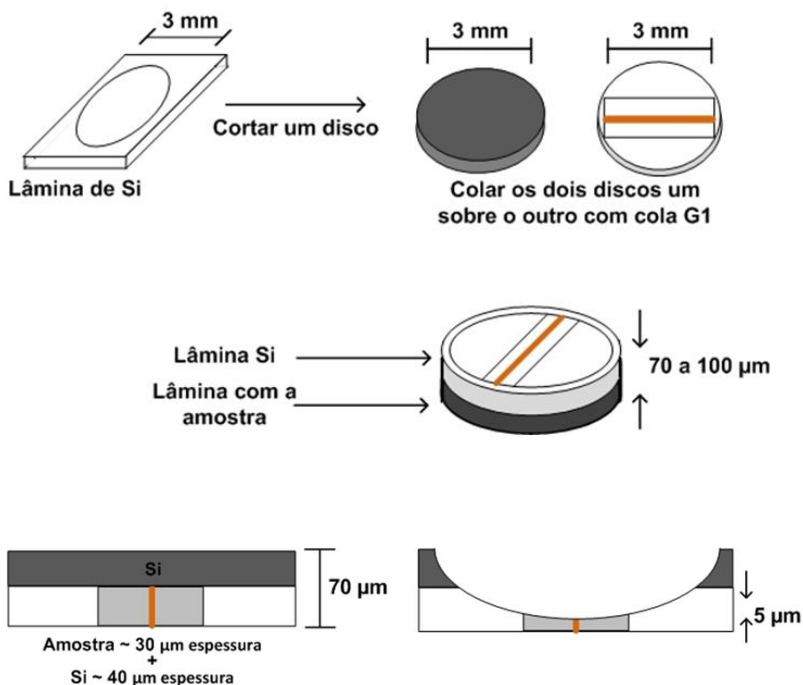
✓ Os maiores valores obtidos para a camada composta das amostras E75TA (1200 HV) e E75TB (900 HV) são atribuídos a participação dos átomos de Mo na estequiometria dos nitretos ( $\gamma'$ -(Fe,Mo)<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -(Fe,Mo)<sub>2-3</sub>N, cujos átomos maiores que os átomos de Fe causam certo desajuste, gerando tensões ainda maiores entre a estrutura cristalina dos nitretos e a matriz.

✓ Os valores de microdureza obtidos para a camada superficial da amostra E5TA (600 HV) são considerados elevados, indicando que não se trata apenas de uma simples solução sólida Fe-Mo-N. Nesse caso, a formação de zonas ou clusters Mo-N com alta concentração de N explicam esses valores para a região.

## 7.2 Sugestões

Durante a realização desse trabalho de pesquisa, idéias e questões foram levantadas e não esclarecidas, ou não aplicadas por algum motivo. Provavelmente, essas idéias e questões podem vir a servir de sugestões para a realização de pesquisas futuras, ou até melhor entendimento de alguns aspectos desse próprio trabalho.

Primeiramente todas as amostras preparadas para MET, foram analisadas no MET 100 kV. Essas amostras, preparadas para seção transversal (cross-section) da maneira mais comum, como descrita no Procedimento Experimental, seção 3.4.1, ao serem analisadas no MET 200 kV causaram imenso astigmatismo devido à natureza ferromagnética do material. Dessa forma, com este método de preparação não foi possível analisar nenhuma dessas amostras no MET 200 kV. Uma sugestão para esse problema é a utilização de lâminas de silício, ou vidro, para diminuir a massa ferromagnética durante uma das etapas de preparação convencional. A sugestão é que a amostra ferromagnética tenha ao final uma espessura bem menor do que 70  $\mu\text{m}$ . Uma lâmina de Si pode fazer o papel de amostra de sacrifício na etapa de desgaste com uso do Gatan Dimple Grinder. Uma representação esquemática de como ficaria a amostra final, antes de ser levada para o polimento iônico, é apresentada abaixo.



A maioria dos tratamentos para nitretação de ligas Fe-Mo (baixo teor de Mo) que visam a precipitação de nitretos de Mo e não de Fe, são realizados por longos períodos. Seria interessante realizar a nitretação nas amostras sinterizadas superficialmente enriquecidas com Mo por pelo menos 4 horas, em baixo potencial de nitrogênio. Talvez fossem necessárias ainda mais que 4 horas, mas sem que ocorresse a precipitação de nitretos de Fe na superfície. Dessa forma seria mais fácil estudar a formação de nitretos de Mo. A obtenção de uma amostra onde ocorresse a precipitação de finos nitretos de Mo enriqueceria bastante este trabalho, fornecendo uma comparação mais categórica com os resultados apresentados aqui.

Para confirmação da precipitação de nitretos de Mo nas camadas enriquecidas e nitretadas, um experimento de “denitretação” poderia ser realizado em algumas amostras. A temperatura de denitretação deverá manter estáveis os possíveis nitretos de Mo e dissolver os demais. Esse tratamento pode ser realizado, preferencialmente em atmosfera de  $\text{H}_2$  e temperaturas entre 700-800  $^\circ\text{C}$  devem ser suficientes.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMSON, E.P. and LOPATA, S.L. 1966. **The lattice parameters and solubility limits of alpha iron as affected by some binary transition-element additions.** Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966, Vol. 236, pp. 76-87.

ANDREWS, K.W.; DYSON, D.J.; KEOWN, S.R. 1971. **Interpretation of Electron Diffraction Patterns.** 2 ed. London : Adam Hilger Ltd, 1971.

ASM HANDBOOK: ASM International, 1994. p. 1056 p. Vols. 5 - Surface Engineering.

BECHTOLDT, C.J. and VACHER, H.C. 1957. **Phase-diagram study of alloys in the Iron-Chromium-Molybdenum-Nickel System.** Journal Of Reserch of the National Bureau of Standards. 1957, Vol. 58, pp. 7-19.

BENDO, T. 2009. **Nitretação por plasma de ferro puro enriquecido superficialmente com molibdênio.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Eng. de Materiais). Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina - Depto. Eng. Mec., 2009. p. 65f.

BENDO, T.; PAVANATI, H.C.; KLEIN, A.L.; MARTINELLI, A.E. and MALISKA, A.M. 2011. **Plasma nitriding of surface Mo-enriched sintered iron.** ISRN Materials Science. 2011, Vol. 2011, p. 8 p.

BIGLARI, M.H.; BRAKMAN, C.M. and MITTEMEIJER, E.J. 1995. **Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy.** Philosophical Magazine A. 1995, Vol. 72, pp. 1281-1299.

BORBA, E.C.; MALISKA, A.M.; DE SOUZA, A.R.; KLEIN, A.N. 1999. **Plasma nitriding and nitrocarburising in sintered materials.** Materials Science Forum. 1999, Vols. 299-300, pp. 321-329.

BRENNER, S.S.; GOODMAN, S.R. 1971. **FIM-atom probe analysis of thin nitride platelets in Fe-3 at.% Mo.** Scripta Metallurgica. 1971, Vol. 5, pp. 865-870.

BRUNATTO, S.F. and GUIMARÃES, N.V. 2009. **Plasma assisted heat treatment: annealing**. J. Phys. D.: Appl. Phys. 2009, Vol. 42, p. 4p.

BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. 2001. **Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges**. Surface and Coatings Technology. 2001, Vol. 137, pp. 104-110.

CHAPMAN, B. 1980. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**. New York : J. Wiley & Sons, 1980. p. 406 p.

CHEM, S.H. and MORRIS JR., J.W. 1977. **Electron microscopy study of the passivating layer on iron-nickel martensite**. Metallurgical Transactions A. 1977, Vol. 8A, pp. 19-26.

CHUDINA, O.V.; PETROVA, L.G. and BOROVSKEYA, T.M. 2001. **Mechanisms of hardening of iron by laser alloying and nitriding**. Metal Science and Heat Treatment. 2001, Vol. 44, pp. 154-159.

CLAUSS, A.R.; BISCHOFF, E.; HOSMANI, S.S.; SCHACHERL, R.E. and MITTEMEIJER, E.J. 2009. **Crystal structure and morphology of mixed Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N nitride precipitates: gaseous nitriding of a Fe-1.5 Wt.% Cr-1.5 Wt.% Al alloy**. Metallurgical and Materials Transactions A. 2009, Vol. 40A, pp. 1923-1934.

CONRADS, H. and SCHMIDT, M. 2000. **Plasma generation and plasma sources**. Plasma Sources Science and Technology. 2000, Vol. 9, pp. 441-454.

DAVIS, W.D.; VANDERSLICE, T.A. 1963. **Ion energies at the cathode of a glow discharge**. Physical Review. 1963, Vol. 131, pp. 219-228.

DE MELLO, J.D.B.; BINDER, C.; KLEIN, A.N. 2010. **Effect of nature of nitride phases on microabrasion of plasma nitrated sintered iron**. Tribology. 2010, Vol. 4, pp. 191-196.

- De WIT, L.; WEBER, T.; CUSTER, J.S. 1994. **Thermodynamic stability of iron nitrides at temperatures below 350 °C**. Phys. R. Letters. 1994, Vol. 72, pp. 3835-3838.
- DEMAGE, V.; TRAN HUU LOI; WEISBECKER, P.; BAUER-GROSSE, E. 2006. **Characterization of a magnetron sputtered single  $\gamma''$ -FeN coating**. Thin Solid Films. 2006, Vol. 494, pp. 184-189.
- DJEGHLAL, M.E.; BARRALLIER, L. 2003. **Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys**. Ann. Chim. Sci. Mat. 2003, Vol. 28, pp. 43-52.
- DRIVER, J.H. and PAPAZIAN, J.M. 1973. **The electron and field ion metallography of zones in nitrided Fe-Mo alloys**. Acta Metallurgica. 1973, Vol. 21, pp. 1139-1149.
- DRIVER, J.H.; UNTHANK, D.C. and JACK, K.H. 1972. **Substitutional-interstitial G.P. zones in nitrided Fe-Mo alloys**. Philosophical Magazine. 1972, Vol. 26, pp. 1227-1231.
- DU MARCHIE VAN VOORTHUYSEN, E.H.; CHECHENIN, N.C. and BOERMA, D.O. 2003. **Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram**. Metall. and Mat. Transactions A. 2003, Vol. 33a, pp. 2593-2598.
- EDENHOFER, B. 1974. **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding**. Heat Treatment of Metals. 1974, Vols. 1 - Part II, pp. 59-67.
- FIGUEIREDO, R.S.; DRAGO, V. 1991. **Mössbauer study about iron nitrides formation in ion-nitriding processes at low temperatures**. Solid State Communications. 1991, Vol. 80, pp. 757-760.
- FULTZ, B. and HOWE, J.M. 2007. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 3 ed. New York : Springer- Verlag Berlin Heidelberg , 2007.
- GALE, W.F. and TOTEMEIER, T.C. 2004. **Smithells Metals Reference Book**. 8 ed. Oxford : Butterworth Heineman, 2004.

GAVRIOLOVA, A.V.; GERASIMOV, S.A.; KOSOLOPOV, G.F. and TYAPKIN, Yu. D. 1974. **The fine structure of nitrided steels.** Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov. 1974, Vol. 3, pp. 14-20.

GONTIJO, L.C., et al. 2004. **Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS.** Surface Coatings and Technology. 2004, Vol. 183, pp. 10-17.

GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ANCÂNTARA, N.G. NASCENTE, P.A.P. 2006. **Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel.** Materials Science and Engineering A. 2006, Vol. 431, pp. 315-321.

GSCHNEIDENER, K.A. Jr. 1979. **L.S. (Larry) Darken's contributions to the theory of alloy formation and where we are today.** AIME annual meeting. New Orleans, LA, EUA : s.n., 1979. p. 33p.

GUILLERMET, A.F. 1982. **The Fe-Mo (Iron-Molybdenum) System.** Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1982, Vol. 3, pp. 359-366.

HAMMES, G. 2006. **Modificação da composição química da superfície de componentes metálicos via pulverização catódica em plasma: projeto de equipamento e desenvolvimento de processo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Eng. Materiais). Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina - Depto. Eng. Mec., 2006. p. 71f.

HAMMES, G.; BINDER, C.; PERIN, L.L.; PAVANATI, H.C.; KLEIN, A.N. 2006. **Sinterização de ferro puro por plasma com enriquecimento superficial simultâneo de Mo com amostras posicionadas no cátodo, ânodo ou em potencial flutuante.** 61 Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ : s.n., 2006.

HAYES, P. and GRIEVESON, P. 1975. **The nitriding of Fe-5 wt.% Mo.** Scripta Metallurgica. 1975, Vol. 9, pp. 39-50.

HINOMURA, T. and NASU, S. 1998. **A study of Fe-N alloy system.** Hyperfine Interactions. 1998, Vol. 111, pp. 221-226.

- HIRSCH, T.; CLARKE, T.G.R.; DA SILVA ROCHA, A. 2007. **An in-situ study of plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology. 2007, Vol. 201, pp. 6380-6386.
- HOSMANI, S.; SCHACHERL, R.; LITYNSKA-DOBRZYNSKA, L.; MITTEMEIJER, E.J. 2008. **The nitrogen-absorption isotherm for Fe-21.5 at. % Cr alloy: dependence of excess nitrogen uptake on precipitation morphology.** Philosophical Magazine. 2008, Vol. 88, pp. 2411-2426.
- HOSMANI, S.S.; SCHACHERL, R.E.; MITTEMEIJER, E.J. 2005. **Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys.** Acta Materialia. 2005, Vol. 53, pp. 2069-2079.
- . 2008. **Nitrogen absorption by Fe-1.04at.%Cr alloy: uptake of excess nitrogen.** J.Mater. Sci. 2008, Vol. 43, pp. 2618-2624.
- HOSMANI, S.S.; SCHACHERL, R.E.; MITTEMEIJER, E.J. 2009. **Morphology and constitution of the compound layer formed on nitrided Fe-4wt.%V alloy.** J. Matter. Sci. 2009, Vol. 44, pp. 520-527.
- HOSMANI, S.S.; SCHACHERL, R.E.; MITTEMEIJER, E.J. 2008. **Compound layer formation on iron-based alloys upon nitriding: phase constitution and pore formation.** HTM J. Heat Treatm. Mat. 2008, Vol. 2008/03, pp. 139-146.
- HOSSEINI, S.R. and ASHRAFIZADEH, F. 2009. **Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma.** Vacuum. 2009, Vol. 83, pp. 1174-1178.
- HOSSEINI, S.R.; ASHRAFIZADEH, F. 2008. **Evaluation of Nitrogen Diffusion in Plasma Nitrided Iron by Various.** International Journal of ISSI. 2008, Vol. 5, pp. 29-35.
- HUDIS, M. 1973. **Study of ion nitriding.** Journal of Applied Physics. 1973, Vol. 44, pp. 1489-1496.
- HUME-ROTHERY, W.; IRVING, H.M. and WILLIAMS, R.J.P. 1951. **The valencies of the transition elements in the metallic state.** Proc. R. Soc. Lond. A. 1951, Vol. 208, pp. 431-443.

ICSD, FIZ Karlsruhe -. 2012. FIZ Karlsruhe - ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br/>. [Online] 2012. <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

INOKUTI, Y.; NISHIDA, N. and OHASHI, N. 1975. **Formation of Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> on the surface of iron.** Metallurgical Transactions A. 1975, Vol. 6A, pp. 773-784.

ISHEIM, D. and SEIDMAN, D.N. 2002. **Subnanometer-scale chemistry and structure of  $\alpha$ -iron/molybdenum nitride heterophase interfaces.** Metallurgical and Materials Transaction A. 2002, Vol. 33A, pp. 2317-2326.

ISHEIM, D.; SIEM, E.J.; SEIDMAN, D.N. 2001. **Nanometer-scale solute segregation at heterophase interfaces and microstructural evolution of molybdenum nitride precipitates.** Ultramicroscopy. 2001, Vol. 89, pp. 195-202.

JACK, D.H. and JACK, K.H. 1973. **Carbides and Nitrides in Steel.** Materials Science and Engineering. 1973, Vol. 11, pp. 1-27.

JACK, D.H. 1976. **The structure of nitrated iron-titanium alloys.** Acta Metallurgica. 1976, Vol. 24, pp. 137-146.

JACK, K.H. 1948. **Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>2</sub>N.** Proc. R. Soc. Lond. A. 1948, Vol. 195, pp. 34-40.

—. 1974. **The Development of High-Strength Iron Alloys through Gaseous Reactions.** Metal Science. 1974, Vol. 8, pp. 271-274.

—. 1952. **The iron-nitrogen system: the crystal structures of  $\epsilon$ -phase iron nitrides.** Acta Cryst. 1952, Vol. 5, pp. 404-411.

—. 1951. **The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite ( $\gamma$ ) and nitrogen-martensite ( $\alpha'$ ).** Proc. R. Soc. Lond. A. 1951, Vol. 208, pp. 200-215.

—. 1995. **The synthesis and characterization of bulk  $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.** Journal of Alloys and Compounds. 1995, Vol. 222, pp. 160-166.

JACOBS, H.; RECHENBACH, D.; ZACHWIEJA, U. 1995. **Structure determination of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.** Journal of Alloys and Compounds. 1995, Vol. 227, pp. 10-17.

JAUBERTEAU, I.; JAUBERTEAU, J.L.; GOUDEAU, P.; SOULESTIN, B.; MARTEAU, M.; CAHOREAU, M.; AUBRETON, J. 2009. **Investigations on a nitriding process of molybdenum thin films exposed to (Ar-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) expanding microwave plasma.** Surface and Coatings Technology. 2009, Vol. 203, pp. 1127-1132.

JCPDS - ICDD. 2004. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. JCPDS - ICDD PDF-2. 2004.

JEHN, H.; ETTMAYER, P. 1978. **The molybdenum-nitrogen phase diagram.** Journal of the less-common metals. 1978, Vol. 58, pp. 85-98.

JIA, H.; WANG, X.; PANG, S.; ZHENG, W.; LONG, B.H.; LI, B. 2009. **Structure and magnetic properties of columnar Fe-N thin films deposited by direct current magnetron sputtering.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009, Vol. 19, pp. 353-358.

JIANG, X.; JIAHE, A.; XIE, X.; XU, Z. 2003. **Multi-element Ni-Cr-Mo-Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process.** Surface and Coatings Technology. 2003, Vol. 168, pp. 142-147.

JINDAL, P.C. 1978. **Ion nitriding of steels.** Journal of Vacuum Science and Technology. 1978, Vol. 15, pp. 313-317.

JONES, C.K.; MARTIN, S.W.; STRUGES, D.J.; HUDIS, M. 1975. **Ion nitriding.** [ed.] The Metal Society. Heat Treatment'73. 1975, pp. 71-79.

JOUANNI, I.; WEINBECKER, P.; DEMANGE, V.; GRAFOUTÉ, M.; PEÑA, O.; BAUER-GROSSE, E. 2010. **Structural characterization of sputtered single-phase  $\gamma''$  iron nitrides coatings.** Thin Solid Films. 2010, Vol. 518, pp. 1883-1891.

JUNG, K.S.; SCHACHERL, R.E.; BISCHOFF, E.; MITTEMEIJER, E.J. 2011. **Normal and excess nitrogen uptake by iron-based Fe-Cr-Al alloys; the role of the Cr/Al atomic ratio.** Philosophical Magazine. 2011, Vol. 91, pp. 2382-2403.

—. 2012. **The kinetics of the nitriding of ternary Fe-2 at.% Cr-2 at.% Ti alloy.** Metallurgical and Material Transactions A. 2012, Vol. 43, pp. 763-773.

KIRCHNER, G.; HARVIG, H. and UHRENIUS, B. 1973. **Experimental and thermodynamic study of the equilibria between ferrite, austenite and intermediate phases in Fe-Mo, Fe-W, and Fe-Mo-W systems.** Metallurgical Transactions. 1973, Vol. 4, pp. 1059-1066.

KOPCEWICZ, M., JAGIELSKI, J. e GAWLIK, G. and GRABIAS, A. 1995. **Role of alloying elements in the stability of nitrides in nitrogen-implanted  $\alpha$ -Fe.** J. Appl. Phys. 1995, Vol. 78, pp. 1312-1321.

KRAWITZ, A. and SINCLAIR, R. 1975. **On the lattice parameters of non-random solid solutions.** Philosophical Magazine. 1975, Vol. 31, pp. 697-712.

KRAWITZ, A. 1977. **X-ray studies of Fe-Mo and Fe-V alloys nitrified by constant activity aging.** Scripta Metallurgica. 1977, Vol. 11, pp. 117-122.

LAKHTIN, YU.M.; KOGAS, YA. D. and SOLODKIN, G.A. 1983. **Strengthening mechanisms of nitrified layers of alloy steels.** Translated from: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov. 1983, Vol. 2, pp. 25-29.

LAKHTIN, YU.M.; KOGAN, YA.D.; and BULGACH, A.A. 1982. **Effect of alloying elements on the thermodynamic activity and solubility of nitrogen in phases of a nitrified case.** Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov. 1982, Vol. 4, pp. 246-250.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. 1993. **Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising.** Surface Engineering. 1993, Vol. 9, pp. 69-76.

LEI, M.K.; ZHANG, Z.L. 1997. **Plasma source ion nitriding of pure iron: formation of a iron nitride layer and hardened diffusion layer at low temperature.** Surface and Coatings Technology. 1997, Vol. 91, pp. 25-31.



LIAPINA, T.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E.J. 2003. **Nitrogen redistribution  $\gamma'/\epsilon$  -iron nitride compound layers upon annealing.** Scripta Materialia. 2003, Vol. 48, pp. 1643-1648.

LIAPINA, T.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E.J.; KOCKELMANN, W. 2004. **The lattice parameters of  $\epsilon$ -iron nitrides: lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering.** Acta Materialia. 2004, Vol. 52, pp. 173-180.

LIAPINA, T.; LEINEWEBER, A. and MITTEMEIJER, E.J. 2006. **Phase transformations in iron-nitride compound layers upon low-temperature annealing: diffusion kinetics of nitrogen in  $\epsilon$  and  $\gamma'$  – iron nitrides.** Metallurgical and Materials Transactions A. 2006, Vol. 37A, pp. 319-330.

LIU, Z.Q.; LI, D.X.; HEI, Z.K.; HASHIMOTO, H. 2002. **Electron diffraction study on  $\epsilon''$  superstructure in the compound layer of ion-nitrided pure iron.** Scripta Materialia. 2002, Vol. 46, pp. 179-185.

MALINOV, S.; BÖTTGER, A.J.; MITTEMEIJER, E.J.; PEKELHARING, M.I. and SOMERS, M.A.J. 2001. **Phase transformations and phase equilibria in the Fe-N system at temperatures below 573 K.** Metall. and Mat. Transactions A. 2001, Vol. 32A, pp. 59-73.

MALISKA, A.M. 1995. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina - Depto. Eng. Mec., 1995. p. 146f.

MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; DE SOUZA, A.R. 1995. **Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si.** Surface and Coatings Technology. 1995, Vol. 70, pp. 175-179.

MALISKA, A.M.; PAVANATI, H.C., KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. 2003. **The influence of ion energy bombardment on the surface**

**porosity of plasma sintered iron.** Material Science and Engineering. 2003, Vol. A352, pp. 273-278.

MASON, R.S.; ALLOT, R.M. 1994. **The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals.** Journal of Physics D: Applied Physics. 1994, Vol. 27, pp. 2372-2378.

MASON, R.S.; PICHILINGI, M. 1994. **Sputtering in a glow discharge ion source-pressure dependence: theory and experiment.** Journal of Physics D: Applied Physics. 1994, Vol. 27, pp. 2363-2371.

MEKA, S.R.; BISCHOFF, E.; SCHARCHERL, E.R.; MITTEMEIJER, E.J. 2012. **Unusual nucleation and growth of  $\gamma'$  iron nitride upon nitriding Fe-4.75 at.% Al alloy.** Philosophical Magazine. 2012, Vol. 92, pp. 1083-1105.

MENTHE, E.; RIE, K.T. 1999. **Further investigations of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology. 1999, Vols. 116-119, pp. 199-204.

METIN, E. e INAL, T. 1987. **Formation and growth of iron nitrides during ion nitriding.** Journal of Materials Science. 1987, Vol. 22, pp. 2783-2788.

MIOLA, E.J.; DE SOUZA, S.D.; OLZON-DIONYSIO, M. 2003. **Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron.** Surface and Coatings Technology. 2003, Vol. 167, pp. 33-40.

—. 2003. **Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron superficial layer properties.** Surface and Coatings Technology. 2003, Vol. 167, pp. 33-40.

MIOLA, E.J.; DE SOUZA, S.D.; OLZON-DIONYSIO, M.; SPINELLI, D. and RECHENBERG, H.R. 2002. **Plasma nitriding of pure iron at several temperatures.** Physica Status Solidi. 2002, Vol. 231, pp. 385-390.

MITTEMEIJER, E.J. and SOMERS, M.A.J. 1997. **Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding.** Surface Engineering. 1997, Vol. 13, pp. 483-497.

MIYAMOTO, G.; TOMIO, Y.; AOTA, H.; OH-ISHI, K.; HONO, K.; FURUHARA, T. 2011. **Precipitation of nanosized nitrides in plasma nitrided Fe-M (M5Al, Cr, Ti, V) alloys.** Materials Science and Technology. 2011, Vol. 27, pp. 742-746.

MIYAMURA, R.; TAKADA, J.; KUWAHARA, H. 1986. **Ion-nitriding behaviour of Fe-Ti alloys in the alpha region.** Journal of Materials Science. 1986, Vol. 21, pp. 2514-2518.

MOLINARI, A.; TESI, B.; BACCI, T. and PRADELLI, G. 1993. **Low temperature ion-nitriding of Fe-Mo-C sintered steels.** Journal de Physique IV. 1993, Vol. 3, pp. 949-954.

MOLINARI, A.; TESI, B.; BACCI, T.; MARCU, T. 2001. **Plasma Nitriding and nitrocarburising of sintered Fe-Cr-Mo and Fe-Cr-Mo-C alloys.** Surface and Coatings Technology. 2001, Vol. 140, pp. 251-255.

NAGAE, M.; YOSHIO, T.; TAKEMOTO, Y.; TAKADA, J. 2001. **Microstructure of a molybdenum nitride layer formed by nitriding molybdenum metal.** J. Am. Ceram. Soc. 2001, Vol. 84, pp. 1175-1177.

NARASIMHAN, K.S. 2001. **Sintering of powder mixtures and the growth ferrous powder metallurgy.** Material Chemistry and Physics. 2001, Vol. 67, pp. 56-65.

NITTA, H.; YAMAMOTO, T.; KANNO, R.; TAKASAWA, K.; IIDA T.; YAMAZAKI, Y.; OGU, S.; IJIMA, Y. 2002. **Diffusion of molybdenum in  $\alpha$ -iron.** Acta Materialia. 2002, Vol. 50, pp. 4117-4125.

OCHOA, E. A.; FIGUEROA, C.A. 2008. **Influence of the microstructure on steel hardening in pulsed plasma nitriding.** J. Vac. Sci. Technol. A. 2008, Vol. 26, pp. 328-332.

OUELDENNAOUA, A.; BAUER-GROSSE, E.; FOOS, M.; FRANTZ, C. 1985. **Formation d'un nitrure metastable FeN de structure NaCl par pulverisation cathodique.** Scripta Metallurgica. 1985, Vol. 19, pp. 1503-1506.

PAVANATI, H.C. 2005. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga**

**elétrica em regime anormal.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina - Depto. Eng. Mec., 2005. p. 190f.

PAVANATI, H.C.; LOURENÇO, J.M.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. 2007. **Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in abnormal glow discharge.** Applied Surface Science. 2007, Vol. 253, pp. 9105-9111.

PAVANATI, H.C.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. 2005. **Sintering unalloyed iron in abnormal glow discharge with superficial chromium enrichment.** Materials Science and Engineering A. 2005, Vol. 392, pp. 313-319.

PAVANATI, H.C.; STRAFFELINI, G.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N. 2008. **Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma.** Mat. Sci. Eng. A. 2008, Vol. 474, pp. 15-23.

PETITJEAN, L.; RICARD, A.; 1984. **Emission spectroscopy study of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge for metal surface nitriding.** Journal of Physics D: Applied Physics. 1984, Vol. 17, pp. 919-929.

PINASCPO, M.R.; PALOMBARINI, G.; IENCO, M.G.; BOCCHINI, G.F. 1995. **Composition and morphology of Fe-N off-equilibrium phases in a nitrided Fe- 1,5 wt.%Mo sintered alloy.** Journal of Alloys and Compounds. 1995, Vol. 220, pp. 217-224.

PIPKIN, N.J.; ROBERTS, W.; SPEIRS, D.L.; JACK, K.H. 1973. **Effect of substitutional alloying elements on activity coefficients and behavior of interstitial solutes in iron.** Chem. Metal. Iron and Steel. 1973, pp. 351-352.

REED-HILL, R.E. and ABBASCHIAN, R. 1994. **Physical Metallurgy Principles.** Boston : PWS - Publishing Company, 1994.

RISSANEN, L.; NEUBAUER, M.; LIEB, K.P.; SCHAAF, P. 1998. **The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering.** Journal Alloys and Compounds. 1998, Vol. 274, pp. 74-82.

ROZENDAAL, H.C.F.; MITTEMEIJER, E.J.; COLIJN, P.F. and VAN DER SCHAAF, P.J. 1983. **The development of nitrogen concentration on nitriding iron.** Metallurgical Transactions A. 1983, Vol. 14A, pp. 395-399.

SELG, H.; BISCHOFF, E.; SCHACHERL, R.; SCHWARZER, J.; MITTEMEIJER, E.J. 2011. **Microstructural and surface residual stress development during low-temperature gaseous nitriding of Fe-3,07 at.% Mo alloy.** HTM - Journal of Heat Treatment and Materials. 2011, Vol. 02, pp. 94-99.

SHARMA, M.K.; SAIKA, B.K.; PHUKAN, A.; GANGULI, B. 2006. **Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> DC pulsed discharge.** Surface and Coatings Technology. 2006, Vol. 201, pp. 2407-2413.

SINHA, A.K.; BUCKLEY, R.A. and HUME-ROTHERY, W. 1967. **Equilibrium diagram of the iron-molybdenum system.** Journal of The Iron and Steel Institute. 1967, pp. 191-195.

SMALLMAN, R.E. and BISHOP, R.J. 1999. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering.** 6 ed. Woburn : Butterworth-Heinemann, 1999.

SOMERS, M.A.J. and MITTEMEIJER, E.J. 1995. **Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides.** Metal. Mat. Trans. A. 1995, Vol. 26A, pp. 57-74.

SOMERS, M.A.J.; CHRISTIANSEN, T. 2005. **Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment.** Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005, Vol. 26, pp. 520-528.

SOMERS, M.A.J.; LANKREIJER, R.M. and MITTEMEIJER, E.J. 1989. **Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrated binary iron-based alloys.** Philosophical Magazine A. 1989, Vol. 59, pp. 353-378.

STADELMANN, P.A. 2012. JEMS - Java Version Electron Microscope Simulation. Software - v. 3.7624U2012. 2012.

SUZUKI, K.; MORITA, H.; KANEKO, T.; YOSHIDA, H. and FUJIMORI, H. 1993. **Crystal structure and magnetic properties of the compound Fe-N**. Journal of Alloys and Compounds. 1993, Vol. 201, pp. 11-16.

SZABO, A.; WILHELMI, H. 1984. **Mass spectrometric diagnosis of the surface nitriding mechanisms in a d.c. glow discharge**. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1984, pp. 89-105.

TIBBETTS, G.G. 1974. **Role of nitrogen atoms in ion-nitriding**. Journal of Applied Physics. 1974, Vol. 45, pp. 5072-5073.

UMA DEVI, M.; CHAKRABORTY, T.K.; MOHANTY, O.N. 1999. **Wear behavior of plasma nitrided tool steels**. Surface and Coatings Technology. 1999, Vols. 116-119, pp. 212-221.

UMA DEVI, M.; MOHANTY, O.N. 1998. **Plasma-nitriding of tool steels for combined percussive impact and rolling fatigue wear applications**. Surface and Coatings Technology. 1998, Vol. 107, pp. 55-64.

VAN STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GIBELS, R. 1995. **Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge**. Spectrochimica Acta. 1995, Vol. 50B, pp. 587-605.

VIVES-DÍAZ, N.E.; HOSMANI, S.S.; SCHACHERL, R.E.; MITTEMEIJER, E.J. 2008. **Nitride precipitation and coarsening in Fe-2.23 at.% V alloys: XRD and (HR)TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix**. Acta Materialia. 2008, Vol. 56, pp. 4137-4149.

WAGNER, R.; BRENNER, S.S. 1978. **Morphology and chemistry of internally nitrided Fe-3 at.% Mo**. Acta Metallurgica. 1978, Vol. 26, pp. 197-206.

WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. 2009. **Transmission Electron Microscopy**. New York : Springer Science, 2009. Vol. Part 1.

WRIEDT, H.A.; GOKCEN, N.A.; NAFZIGER, R.H. 1987. **The Fe-N (Iron-Nitrogen) System.** Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987, Vol. 8, pp. 355-377.

XIAOLEI, X.; LIANG, W.; ZHIWEI, X.; ZUKUN, H. 2005. **A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe.** Surface and Coatings Technology. 2005, Vol. 192, pp. 220-224.

ZHANG, Y.M.; EVANS, J.R.G.; YANG, S. 2010. **The Prediction of Solid Solubility of Alloys: Developments and Applications of Hume-Rothery's Rules.** The Journal of Crystalization and Chemistry. 2010, Vol. 1, pp. 81-97.





