

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO AÇO  
AISI H13 NITRETADO POR PLASMA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE  
DENSIDADE DE CORRENTE E TEMPERATURA**

**Saulo Davila Jacobsen**

**Tese de Doutorado**  
**Porto Alegre, Novembro de 2014**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TRIBOLÓGICA DO AÇO AISI H13  
NITRETADO POR PLÁSMAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE DENSIDADE DE  
CORRENTE E TEMPERATURA**

**Saulo Davila Jacobsen**

Defesa realizada sob orientação do Prof. Dr. Marcos Antonio Zen Vasconcellos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutor.

**Porto Alegre, Novembro de 2014**

## AGRADECIMENTOS

É muito grande meu sentimento de gratidão às pessoas que me ajudaram durante o tempo em que me dediquei a realizar essa tese. Tempo esse difícil, em que cresci muito profissionalmente, e também pessoalmente. O apoio e suporte dessas pessoas me levaram a obter um título escrito em um papel, mas mais importante do que isso foram os exemplos diários de dedicação e perseverança para a finalização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Marcos Antonio Zen Vasconcellos pela dedicação, seriedade, patrocínio (Fundações Vasconcellos), aprendizado e pelo acolhimento que tive ao ser recebido em seu laboratório, sempre me motivando e confiando em meu trabalho.

Agradeço a professora Ruth Hinrichs por ter trazido o sensor de temperatura infravermelho da Alemanha (peça fundamental para este trabalho), assim como as engrenagens do tribometro. Agradeço também à ajuda que tive na escrita deste trabalho.

Agradeço aos aprendizados que tive na oficina mecânica do Instituto de Física da UFRGS, berço de muitas teses e trabalhos que são publicados por essa instituição. Ao Paulinho, por se dedicar a pensar e fazer diversas peças fundamentais do sistema de nitretação usado neste trabalho, além das aulas de física aplicada, que poucas pessoas se dedicam a ensinar simplesmente pelo prazer de ensinar, sem ter algo em troca. Agradeço também ao Gervaldo e ao Ezequiel, pelo apoio e dedicação na produção das amostras desse trabalho.

Gratidão aos meus pais, Mário e Maria, à minha irmã, Alice, e aos meus avôs, Sérgio e Derci, por toda a minha criação e formação pessoal, sem vocês com certeza não teria se quer começado este trabalho.

Uma vez estive em uma ilha. No inicio desta tese tudo mudou em minha vida. Hábitos, pessoas, costumes, orientadores, amigos e filosofia, quando comecei essa tese, tudo mudou. Nesse caminho encontrei e conheci pessoas novas. Nesse novo caminho você chegou, me resgatou, e eu encontrei todos os desafios, e tudo mudou. Gratidão à minha esposa Aline de Mattia Lumertz Jacobsen por ter mudado minha visão de mundo, por ter-me dado a oportunidade de me misturar a você, gerando um novo ser e uma nova família.

Pra você guardei o amor  
Que nunca soube dar  
O amor que tive e vi sem me deixar  
Sentir sem conseguir provar  
Sem entregar  
E repartir...

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>III</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Nitretação</b> .....	<b>17</b>
2.1.1 Nitretação a Plasma	18
2.1.2 Mecanismos Associados ao Processo de Nitretação a Plasma	21
<b>2.2 Fases das Camadas Nitretadas</b> .....	<b>28</b>
2.2.1 Fases da Camada de Compostos e da Zona de Difusão	28
<b>2.3 Parâmetros de Nitretação e Formação de Estruturas</b> .....	<b>33</b>
2.3.1 Temperatura	33
2.3.2 Densidade de Corrente	34
2.3.3 Atmosfera N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	35
<b>2.4 Tribologia</b> .....	<b>36</b>
2.4.1 Desgaste Abrasivo	37
2.4.2 Medidas de Atrito e Desgaste por Deslizamento	38
2.4.3 Rugosidade	39
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1 Material de Substrato</b> .....	<b>41</b>
3.1.1 Aço AISI H13	41
3.1.2 Tratamento Térmico	42
3.1.3 Preparação e Limpeza das Amostras para Nitretação	42
<b>3.2 Nitretação</b> .....	<b>42</b>
3.2.1 Sistema de Nitretação	42
3.2.2 Nitretação das Amostras de Aço AISI H13	46
3.2.3 Preparação de Amostras Para Análises	48
<b>3.3 Caracterizações</b> .....	<b>50</b>
3.3.1 Difração de raios X por incidência rasante ( <i>GIXRD</i> )	50
3.3.2 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão ( <i>CEMS</i> )	51
3.3.3 Análise por Reação Nuclear ( <i>NRA</i> )	53
3.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente ( <i>GDOES</i> )	53
3.3.5 Microsonda Eletrônica com espectrômetro por dispersão em comprimento de onda ( <i>EPMA-WDS</i> )	54

3.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.3.7	Ensaio de Atrito e Desgaste	55
3.3.8	Testes Instrumentados de Dureza	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do substrato AISI H13</b>	<b>56</b>
4.1.1	Análise de Fases por <i>GIXRD</i> – Amostras STT e CTT	56
4.1.2	Análise de Fases Medida por <i>CEMS</i> – Amostras STT e CTT	57
4.1.3	Dureza do Aço AISI H13 Amostras STT e CTT	59
4.1.4	Tribologia do Aço AISI H13 – Amostra CTT	59
<b>4.2</b>	<b>Caracterização do aço AISI H13 nitretado em diferentes densidades de corrente e temperaturas</b>	<b>61</b>
4.2.1	Microestrutura das Seções Transversais (MEV)	61
4.2.2	Concentração de Nitrogênio e Composição Elementar ( <i>NRA</i> e <i>GDOES</i> )	63
4.2.3	Formação de Fases ( <i>CEMS</i> e <i>GIXRD</i> )	68
4.2.4	Dureza	77
4.2.5	Tribologia	78
<b>4.3</b>	<b>Caracterização do perfil de profundidade de fases do aço AISI H13 nitretado a plasma realizando desbastes sequenciais</b>	<b>83</b>
4.3.1	Perfis de concentração elementar ( <i>EPMA-WDS</i> ) e dureza	83
4.3.2	Distribuição de Fases em Perfil de Profundidade ( <i>GIXRD</i> e <i>CEMS</i> )	84
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO</b>	<b>90</b>
<b>5.1</b>	<b>Aço AISI H13 e estrutura martensítica ocupada por carbono</b>	<b>90</b>
5.1.1	Interpretação por <i>GIXRD</i>	90
5.1.2	Interpretação por <i>CEMS</i>	92
<b>5.2</b>	<b>Formação de fases na camada de compostos</b>	<b>93</b>
5.2.1	Distribuição de Fases na Camada de Compostos	94
<b>5.3</b>	<b>Tribologia</b>	<b>95</b>
5.3.1	Distribuição de fases e o coeficiente de atrito	95
5.3.2	Distribuição de Fases e o Desgaste	97
<b>5.4</b>	<b>Distribuição em profundidade das fases de nitretos e sua correlação com a dureza</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>102</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>105</b>
<b>6.1</b>	<b>1. Espectrometria de emissão óptica do plasma das diferentes condições de nitretação</b>	<b>105</b>
<b>6.2</b>	<b>2. Conversão de tempo de análise para escala de profundidade (<i>GDOES</i>)</b>	<b>107</b>
<b>6.3</b>	<b>3. Parâmetros dos ajustes Mössbauer</b>	<b>108</b>
<b>6.4</b>	<b>4. Fases em função da profundidade – Espectros com ajustes – <i>CEMS</i></b>	<b>110</b>
<b>6.5</b>	<b>5. Fases em função da profundidade – Tabelas de ajustes espectros <i>CEMS</i></b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Variação da intensidade de luminescência, potencial elétrico, campo elétrico, densidades de carga e densidades de corrente em um tubo de descarga luminescente com eletrodos. <sup>20,21</sup> .....	18
Figura 2.2: Comportamento da tensão em função da corrente elétrica: entre F e G ocorre a descarga luminosa anômala. <sup>20,21</sup> .....	20
Figura 2.3: Modelo dos mecanismos de nitretação. <sup>22</sup> .....	22
Figura 2.4: Dependência do teor de nitrogênio molecular $N_2$ , do teor de nitrogênio atômico $N$ e da razão $N/N_2$ com o percentual de $N_2$ contido na mistura da atmosfera gasosa ( $H_2+N_2$ ). <sup>22</sup> .....	24
Figura 2.5: Espectro típico do plasma da mistura gasosa 80% $N_2$ /20% $H_2$ . .....	27
Figura 2.6: Variação da intensidade de emissão do estado (0,1) das moléculas $N_2$ e dos estados (0,0), (0,1) e (0,2) dos íons $N_2^+$ . <sup>25</sup> .....	27
Figura 2.7: (a) esquema das fases formadas em aços martensíticos nitretados a plasma (observados neste trabalho); (b) formação de fases no aço 2.25Cr–1Mo nitretado a plasma, medido pela técnica de EBSD. <sup>26</sup> .....	28
Figura 2.8: (a) estrutura cristalina hcp da fase $\epsilon$ , e (b) estrutura cristalina cs da fase $\gamma'$ .....	29
Figura 2.9: (a) estrutura ccc da ferrita, $\alpha$ -Fe; e (b) estrutura tetragonal da martensita $\alpha'$ -Fe(N,C). <sup>29</sup> .....	30
Figura 2.10: Dimensões das células unitárias da martensita com átomos intersticiais de carbono ou nitrogênio. As retas são os dados da martensita com carbono, os círculos preenchidos são os resultados de Jack para a martensita preenchida por nitrogênio, e os círculos abertos os de Bell e Owen. <sup>28</sup> .....	31
Figura 2.11: Diagrama de fases do sistema Fe-N. <sup>29,30</sup> .....	32
Figura 2.12: Formação de fases para diferentes temperaturas de nitretação no aço AISI H13 nitretado a plasma, em (a) configuração <i>GIXRD</i> com incidência 0,5° e em (b) configuração Bragg Brentano. <sup>10</sup> .....	33
Figura 2.13: Difratogramas mostrando as fases formadas para diferentes densidade de corrente: em (a) 5,6 mA/cm <sup>2</sup> , e em (b) 3,7 mA/cm <sup>2</sup> . <sup>8</sup> .....	35
Figura 2.14: Desenho esquemático dos quatro modos de desgaste: (a) desgaste adesivo, (b) desgaste abrasivo, (c) desgaste por fadiga e (d) desgaste corrosivo. <sup>32</sup> .....	36
Figura 2.15: Esquema dos modos de desgaste abrasivo: (a) grãos abrasivos presos deslizam sobre a superfície menos dura, e (b) grãos abrasivos livres entre as superfícies dura e macia. <sup>33</sup> .....	38
Figura 2.16: Perfil topográfico típico do caminho de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco usando uma esfera como pino. <sup>34</sup> .....	38
Figura 3.1: Fotografia do sistema de nitretação a plasma: ① fonte de tensão DC; ② fonte de tensão RF; ③ entrada de gases; ④ câmara principal; ⑤ controladores de fluxo e medidores de pressão; e ⑥ válvulas. ....	43
Figura 3.2: (a) ① fluxímetros; ② válvulas solenóides; ③ parani; ④ pressostato; ⑤ válvula <i>bypass</i> ; ⑥ válvula principal; ⑦ grade proteção RF, ⑧ <i>shield</i> ; e ⑨ porta-amostra. Em (b): ① sistema de refrigeração; ② entrada termopar; ③ entrada fonte; ④ fonte RF; e ⑤ capacitor variável. Em (c) ① janela de quartzo e ② fibra óptica do espectrômetro óptico. ....	44
Figura 3.3: (a) diagrama do porta-amostras: A, B e C são as posições das amostras com diâmetro de 18 mm; a, b e c são as posições das amostras com diâmetros de 10 mm, (b) porta-amostras e termopar, (c) porta-amostras com plasma ligado. ....	45
Figura 3.4: Simulação campo elétrico para os porta-amostras DCI e DCS. ....	46
Figura 3.5: Densidades de corrente DCI e DCS, utilizadas nos processos de nitretação do conjunto (i). ....	47
Figura 3.6: Cortes para análises do conjunto (ii). ....	49
Figura 3.7: Controle dos desbastes usando indentações nas laterais da amostra. ....	49
Figura 3.8: Micrografia de MEV indicando as indentações e as medidas das laterais da amostra na profundidade (14±1) $\mu$ m. As inserções indicam imagens de microscopia óptica utilizada para o acompanhamento dos desbastes. ....	50

Figura 3.9. Geometria Seeman-Bohlin para difração de raios X por incidência rasante. <sup>40</sup> .....	51
Figura 3.10 Esquerda: Esquema de decaimento de <sup>57</sup> Co em <sup>57</sup> Fe (E.C indica a captura de um elétron pelo núcleo de cobalto). Direita: Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$ (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes. <sup>41,42</sup> .....	52
Figura 3.11: Desenho esquemático do ensaio pino-sobre-disco, mostrando (a) o raio e a carga utilizados, e em (b) os quatro pontos escolhidos para a medida da área removida da trilha. ....	55
Figura 4.1: Resultados de <i>GIXRD</i> comparando o aço AISI H13 antes (STT) e depois do tratamento térmico e revenimento (CTT). A inserção detalha o alargamento e deslocamento dos picos de menor intensidade.....	57
Figura 4.2: Espectros <i>CEMS</i> das amostras do aço AISI H13: em (a) STT, e em (b) CTT. ....	58
Figura 4.3: Testes instrumentados de dureza com ciclo de carga e descarga até 100 mN, para as amostras STT e CTT. ....	59
Figura 4.4: Perfil de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco por 30 minutos, em (a) região da trilha de desgaste, e em (b) área de material deslocado.....	60
Figura 4.5: Comportamento do coeficiente de atrito entre a esfera de alumina e a amostra CTT no ensaio de pino-sobre-disco. ....	61
Figura 4.6: Micrografias no modo de elétrons secundários das seções transversais das amostras nitretadas: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. As barras vermelhas indicam as espessuras das camadas de compostos. A escala de 50 $\mu\text{m}$ em (f) vale para as seis micrografias maiores, as inserções têm escalas indicadas individualmente.....	62
Figura 4.7: Perfis de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas com diferentes condições de temperatura e densidade de corrente, em (a), (b) e (c) medidos por <i>NRA</i> nos primeiros 50 nm, e em (d), (e) e (f) medidos por <i>GDOES</i> até 1600 nm.....	64
Figura 4.8: Perfis qualitativos de concentração dos elementos Fe, C, Cr, O e N medidas por <i>GDOES</i> . Os números indicam regiões com características semelhantes, discutidas no texto. ....	66
Figura 4.9: Espectros <i>CEMS</i> das amostras nitretadas na temperatura de 400°C, (a) densidade de corrente inferior DCI400 e (b) densidade de corrente superior DCS400. ....	68
Figura 4.10: Análises <i>GIXRD</i> com incidência 2° e 6° para as amostras DCI400, em (a), e DCS400 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os planos das fases presentes nas amostras. ..	70
Figura 4.11: Espectros <i>CEMS</i> das amostras nitretadas na temperatura de 430°C: (a) densidade de corrente inferior DCI430 e (b) densidade de corrente superior DCS430. ....	71
Figura 4.12: Análises <i>GIXRD</i> com incidência 2° e 6° para as amostras DCI430, em (a), e DCS430 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os picos que correspondem aos planos das fases presentes nas amostras.....	73
Figura 4.13: <i>GIXRD</i> com incidência de 0,5° (150 nm) da amostra DCI430, mostrando somente a formação da fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ nessa profundidade. ....	74
Figura 4.14: Espectros <i>CEMS</i> das amostras nitretadas na temperatura de 480 °C, (a) densidade de corrente inferior DCI480 e (b) densidade de corrente superior DCS480. ....	74
Figura 4.15: Análises <i>GIXRD</i> com incidência 2° e 6° para as amostras DCI430, em (a), e DCS430 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os planos das fases presentes nas amostras. ..	76
Figura 4.16: Dureza em função da profundidade das amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. ....	77
Figura 4.17: Rugosidade das amostras: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. ....	79
Figura 4.18: Comportamento dos coeficientes de atrito nos ensaios de pino-sobre-disco realizados durante 30 minutos das amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. ....	80
Figura 4.19: Perfis de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco durante 30 minutos, de (a) à (f), e em 60 minutos, de (g) à (l). ....	81

Figura 4.20: Área média de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco durante (a) 30 e (b) 60 minutos das amostras nitretadas nas temperaturas indicadas nas abscissas.....	82
Figura 4.21. Perfis da concentração de nitrogênio e da dureza ao longo da seção transversal.....	83
Figura 4.22: Fases formadas ao longo da camada de compostos e da zona de difusão do aço AISI H13 nitretado em 450 °C.....	85
Figura 4.23: Espectros Mössbauer em três regiões que correspondem ao agrupamento dos difratogramas da amostra nitretada: camada de compostos (a), e zona de difusão (b) e (c). ....	86
Figura 4.24: Perfil de fases formadas ao longo da camada de compostos e da zona de difusão do aço AISI H13 nitretado em 450°C.....	88
Figura 5.1: Ajuste Rietveld do difratograma da amostra CTT com os parâmetros da estrutura da martensita . ...	91
Figura 5.2: Em (a) proposta deste trabalho para ajuste dos espectros Mössbauer das amostras STT e CTT. Em (b), estrutura da martensita. <sup>46</sup> As setas apontam os três diferentes tipos de vizinhança dos átomos de Fe, referentes aos sítios mostrados em (a). ....	92
Figura 5.3: Relação das intensidades de emissão dos íons $N_2^+$ , e moléculas $N_2$ com as densidades de corrente aplicadas nas diversas condições de nitretação. ....	93
Figura 5.4: Relação entre as concentrações elementares e as fases formadas em função da profundidade nas amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. ....	94
Figura 5.5: Relação do coeficiente de atrito com as fases das camadas nitretadas em função da profundidade alcançada pelo pino: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. As amostras com comportamento semelhante estão agrupadas com o fundo cinza ou com fundo branco. ....	96
Figura 5.6: Distribuição em profundidade da concentração relativa de martensita ( $\alpha'$ -Fe(N)) e $\alpha'$ -Fe(C)) e dos valores de dureza na seção transversal. ....	98
Figura 5.7: Refinamentos Rietveld nas profundidades (a) 22 $\mu m$ e (b) 65 $\mu m$ .....	99
Figura 5.8: Comportamento da razão $c/a$ , sobreposta aos dados de área relativa das fases $\alpha'$ -Fe(N) e da concentração de nitrogênio em função da profundidade. ....	100
Figura 6.1: de (a) à (f), espectros de emissão óptica adquiridos <i>in situ</i> a partir do plasma das amostras nitretadas. As barras hachuradas indicam as intensidades do sinal de emissão das moléculas de $N_2$ e as barras pretas dos íons moleculares $N_2^+$ . ....	106
Figura 6.2: Perfis das profundidades finais de análise <i>GDOES</i> .....	107
Figura 6.3: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades: Superfície, (4 $\pm$ 3) $\mu m$ , (8 $\pm$ 1) $\mu m$ , (11 $\pm$ 2) $\mu m$ , (14 $\pm$ 1) $\mu m$ e (17 $\pm$ 0,5) $\mu m$ .....	110
Figura 6.4: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades: (22 $\pm$ 0,6) $\mu m$ , (28 $\pm$ 2) $\mu m$ , (34 $\pm$ 4) $\mu m$ , (45 $\pm$ 3) $\mu m$ (50 $\pm$ 2) $\mu m$ e (56 $\pm$ 2) $\mu m$ . ....	111
Figura 6.5: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades: (60 $\pm$ 2) $\mu m$ , (65 $\pm$ 1) $\mu m$ e (72 $\pm$ 1) $\mu m$ .....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Lista de comprimentos de onda e transições das espécies $N_2$ , $N_2^+$ , $N^+$ e $H$ . <sup>25</sup> .....	26
Tabela 2.2: Fases do sistema Fe-N. <sup>28</sup> .....	32
Tabela 2.3. Composição do plasma e fases de nitretos formadas. <sup>22</sup> .....	36
Tabela 3.1: Composição química nominal (% em massa) do aço AISI H13.....	42
Tabela 3.2: Parâmetros de nitretação do conjunto de amostras (i). .....	48
Tabela 4.1: Parâmetros de ajustes usados nos espectros Mössbauer para as amostras STT e CTT.....	58
Tabela 4.2: Área do perfil do material deslocado, área do perfil de desgaste, profundidade máxima do perfil, volume deslocado, volume de desgaste e a razão de desgaste dimensional $k$ medidos na trilha de desgaste da amostra CTT. ....	60
Tabela 4.3: Relação das temperaturas e densidades de corrente com as espessuras das camadas de compostos e das zonas de difusão. ....	63
Tabela 4.4: Relação das diferentes temperaturas e densidades de corrente com as concentrações de nitrogênio na superfície (medidas por <i>NRA</i> ). ....	65
Tabela 4.5: Parâmetros de ajustes usados nos espectros <i>CEMS</i> para as amostras nitretadas em 400 °C. ....	69
Tabela 4.6: Parâmetros de ajustes usados nos espectros <i>CEMS</i> para as amostras nitretadas a 430 °C.....	72
Tabela 4.7: Parâmetros de ajustes usados nos espectros <i>CEMS</i> para as amostras nitretadas a 480 °C.....	75
Tabela 4.8: Relação das temperaturas e densidades de corrente usadas no processo de nitretação com os valores de rugosidade $R_a$ , $R_q$ e $R_t$ da superfície das amostras. ....	79
Tabela 4.9: Relação da densidade de corrente com o volume removido e o coeficiente dimensional de desgaste para 30 e 60 minutos de ensaio de pino-sobre-disco. ....	82
Tabela 4.10: Fases, campos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (IS), deslocamentos quadripolar (QS), larguras de linha ( $\Gamma$ ), áreas relativas e as referências usadas nos ajustes. ....	87
Tabela 4.11: Fases, campos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (IS), deslocamentos quadripolar (QS), larguras de linha ( $\Gamma$ ), áreas relativas e as referências usadas nos ajustes. ....	88
Tabela 5.1: Relação das camadas de compostos com as densidades de corrente e as fases. ....	93
Tabela 5.2: Fases formadas até 1,6 $\mu m$ e coeficiente dimensional de desgaste.....	97
Tabela 5.3: Parâmetros Rietveld e as referências usados na zona de difusão relacionando as profundidades com as fases, os parâmetros de rede, os grupos espaciais e as simetrias.....	99
Tabela 6.1: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS400. ....	108
Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI400.....	108
Tabela 6.3: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS430. ....	108
Tabela 6.4: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI430.....	108
Tabela 6.5: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS480. ....	109
Tabela 6.6: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI480.....	109
Tabela 6.7: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da superfície da amostra de desbaste sucessivo. ....	113
Tabela 6.8: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (4 $\pm$ 3) $\mu m$ da amostra de desbaste sucessivo. ....	113
Tabela 6.9: Parâmetros de ajuste <i>CEMS</i> , profundidade (8 $\pm$ 1) $\mu m$ da amostra de desbaste sucessivo. ....	114
Tabela 6.10: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (11 $\pm$ 2) $\mu m$ da amostra de desbaste sucessivo. ....	114
Tabela 6.11: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (14 $\pm$ 1) $\mu m$ da amostra de desbaste sucessivo. ....	114

Tabela 6.12: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (17±0,5) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	115
Tabela 6.13: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (22±0,6) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	115
Tabela 6.14: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (28±2) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	115
Tabela 6.15: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (34±4) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	116
Tabela 6.16: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (45±3) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	116
Tabela 6.17: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (50±2) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	116
Tabela 6.18: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (56±2) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	117
Tabela 6.19: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (60±2) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	117
Tabela 6.20: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (65±1) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	117
Tabela 6.21: Parâmetros de ajuste da análise de <i>CEMS</i> da profundidade (72±1) µm da amostra de desbaste sucessivo. ....	118

## RESUMO

Amostras de aço AISI H13 foram nitretadas utilizando uma fonte DC por 5 horas, em atmosfera de 80%N<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>, em duas densidades de corrente (alta e baixa) e em diferentes temperaturas. As fases formadas nas amostras nitretadas foram correlacionadas com o comportamento do coeficiente de atrito, do desgaste e da dureza. As intensidades de emissão luminescente relacionadas aos íons N<sub>2</sub><sup>+</sup> e moléculas N<sub>2</sub> no plasma foram medidas e observou-se que são maiores nas condições em que as densidades de corrente também são maiores. Como esperado de resultados da literatura, quanto maior a temperatura de nitretação maior é a espessura das camadas nitretadas. Foi observado que em temperaturas iguais, maiores densidades de corrente provocam a formação de camadas de compostos mais espessas. As amostras foram analisadas usando difração de raios X por incidência rasante, espectroscopia Mössbauer de conversão de elétrons, análise por reação nuclear, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, microscopia eletrônica de varredura, análise por microsonda eletrônica e perfilometria. As amostras foram testadas em um ultramicrodurômetro e em um tribômetro do tipo pino-sobre-disco. Análises Rietveld foram aplicadas aos difratogramas do material massivo e da zona de difusão para discriminar entre as fases ferrita e martensita. A composição de fases das amostras nitretadas utilizando diferentes parâmetros mostraram a presença de diferentes fases contendo nitrogênio ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$  e martensita  $\alpha'$ -Fe(N)) e carbono (martensita  $\alpha'$ -Fe(C) e cementita). Na maior temperatura usada neste trabalho, a quantidade relativa das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  mostrou dependência da densidade de corrente. A correlação entre o conteúdo das fases e as propriedades mecânicas e tribológicas mostrou que nas amostras onde a segregação de carbono foi associada com a formação de cementita, o coeficiente de fricção foi menor do que nas regiões onde as fases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  e martensita foram observadas. Nas amostras com maior conteúdo de martensita e menos  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , o desgaste foi menor. A distribuição em profundidade da dureza e do conteúdo de martensita  $\alpha'$ -Fe(N) apresentaram o mesmo comportamento.

## ABSTRACT

AISI H13 steel samples were nitrided using a DC source for 5 hours, under 80% N<sub>2</sub>/20% H<sub>2</sub> atmosphere, at two current densities (high and low), and different temperatures. The phase content on the plasma nitrided samples was correlated to coefficient of friction, wear, and hardness. The plasma emissions were measured and it was observed that the intensity of N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions and N<sub>2</sub> molecules was higher at high current density. As expected from previous results in the literature, higher nitriding temperatures resulted in thicker layers. It was observed that at the same temperatures, higher current densities induced thicker compound layers as well. The samples were analysed with grazing incidence x-ray diffraction, conversion electron Mössbauer spectroscopy, nuclear reaction analysis, glow discharge optical emission spectroscopy, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis, and profilometry, and were tested in an ultramicrohardness tester and on a pin-on-disc tribometer. Rietveld analysis was applied to discriminate between ferrite and martensite in the diffraction patterns of the bulk samples and of the diffusion zone. The phase composition of the nitrided samples with different parameters showed the presence of different phases containing nitrogen ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , and martensite) and cementite. At the highest temperature used in this work, the relative amount of the phases  $\epsilon$  and  $\gamma'$  showed a dependency on the current density. The correlation of the phase content with the mechanical and tribological properties showed that in samples with carbon segregation and formation of cementite, the friction coefficient was lower than in regions where the phases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , and martensite were observed. In the samples with higher martensite content and less  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  the mechanical wear was lower. Hardness presented the same trend as the content of martensite  $\alpha'$ -Fe(N) in the depth profile.

# 1 INTRODUÇÃO

A nitretação a plasma é um processo de tratamento superficial bastante utilizado pela indústria metal-mecânica para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas de aços martensíticos, austeníticos e de outros materiais como o titânio e suas ligas.<sup>1-3</sup> Muitos trabalhos se dedicam a estudar as condições de nitretação que levam à formação de camadas de nitretos com características adequadas para cada tipo de aplicação.

O aço AISI H13 é o aço ferramenta mais tradicional para a fabricação de moldes e matrizes para trabalho a quente,<sup>4</sup> como na extrusão a quente de alumínio.<sup>5</sup> Nas últimas décadas aumentou o uso da nitretação a plasma em processos industriais direcionados para o tratamento em aços para trabalho a quente.<sup>3,6-12</sup>

Nos aços nitretados a plasma podem se formar dois tipos de camadas, essas são denominadas: camada de compostos (camada branca); e zona de difusão. A camada de compostos é formada principalmente pelas fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ou pela sua mistura.<sup>8,13</sup> Alguns autores descrevem a zona de difusão do aço AISI H13 nitretado como sendo formada pela ferrita,  $\alpha$ -Fe, onde os átomos de nitrogênio encontram-se em solução sólida, distribuídos nos interstícios da rede cristalográfica.<sup>14,15</sup> Outros autores referem-se a essa região como uma estrutura martensítica,  $\alpha'$ -Fe(N).<sup>13</sup> Essas divergências na caracterização estrutural da zona de difusão e da matriz estão entre as motivações do presente estudo.

A nitretação a plasma é particularmente atrativa para aplicações industriais, uma vez que proporciona a otimização das propriedades tribológicas e mecânicas do material a partir do controle das fases de nitretos formados na superfície. Ainda que as reações no interior do plasma e na superfície do aço durante a nitretação ainda não estejam completamente compreendidas, é sabido que através do manejo dos parâmetros de nitretação, tais como a mistura gasosa usada na câmara, o tempo de processo, a temperatura de substrato e a

densidade de corrente de íons do plasma, é possível modificar as fases formadas na camada de compostos e na zona de difusão.

No aço AISI H13, o tempo de nitretação influencia a espessura do revestimento obtido, mas em geral não induz a formação privilegiada de uma ou outra fase.<sup>12</sup> A temperatura do substrato é mais importante na espessura da região nitretada e nas fases que se formam.<sup>10</sup> A proporção da mistura gasosa  $N_2/H_2$  do plasma é um dos parâmetros que promove alterações nas fases que se formam. As atmosferas ricas em nitrogênio promovem a formação da camada de compostos e de precipitados, enquanto que as pobres podem produzir revestimentos sem a formação da camada de compostos.<sup>8</sup> A mudança na densidade de corrente também influencia na formação de fases e na profundidade da zona de difusão. Em revestimentos produzidos com alta densidade de corrente formam-se fases com baixa estequiometria de nitrogênio, mas este efeito foi estudado em apenas uma temperatura (380°C).<sup>8</sup> A análise de diferentes densidades de corrente em outras temperaturas ainda não foi reportada na literatura.

Alguns autores relatam a existência de uma relação linear entre a dureza e a concentração de nitrogênio contido nas camadas, quando estas são analisadas no perfil de profundidade,<sup>12,16</sup> porém essa relação linear não é verificada em toda a extensão dos revestimentos. Alguns autores<sup>17</sup> sugerem que a dureza possui uma relação direta com a formação de fases de nitretos, entretanto ainda não foi estudada a correlação da dureza com a distribuição de fases na zona de difusão.

Assim, o presente trabalho tem dois objetivos principais. O primeiro é estudar a formação de fases no aço AISI H13 nitretado a plasma, em diferentes densidades de corrente e temperaturas de nitretação, e relacionar essas fases com as suas propriedades tribológicas. O segundo é caracterizar a distribuição em profundidade das fases formadas no aço AISI H13 nitretado a plasma e verificar se existe alguma relação com a dureza.

A revisão bibliográfica no Capítulo 2 apresenta os principais conceitos relacionados ao fenômeno físico da nitretação a plasma e os seus efeitos na estrutura das camadas nitretadas de aços martensíticos. As características das camadas nitretadas são descritas quanto à concentração de nitrogênio e teor de fases formadas. O final desta seção descreve os resultados encontrados na literatura sobre a influência dos parâmetros de nitretação na formação de fases e nas propriedades tribológicas das regiões nitretadas.

Os materiais e métodos empregados na investigação são descritos no Capítulo 3, que apresenta as características do aço AISI H13, que foi usado como substrato, e a sua preparação para o processamento a plasma. Neste capítulo é descrito o equipamento de nitretação, os detalhes dos procedimentos experimentais utilizados e a preparação das

amostras nitretadas para as caracterizações com as diferentes técnicas analíticas. São ainda descritos os ensaios do tipo pino-sobre-disco e os princípios físicos das técnicas de caracterização.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados das caracterizações da morfologia e das fases, dos ensaios tribológicos e das propriedades de dureza do aço AISI H13 como-recebido e nitretado. A identificação de fases presentes nas amostras antes e depois de nitretadas foi feita utilizando as técnicas de difração de raios X por incidência rasante (*GIXRD* do inglês, *grazing incidence X-ray diffraction*) e espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (*CEMS* do inglês, *conversion electrons Mössbauer spectroscopy*). A concentração dos elementos em função da profundidade (a partir da superfície) foi determinada por três técnicas: i) análise por reação nuclear (*NRA* do inglês, *nuclear reaction analysis*), que é limitada a uma região dezenas ou centenas de nanômetros próximos da superfície (dependendo da energia) e permite a quantificação do nitrogênio; ii) espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (*GDOES* do inglês, *glow discharge optical emission spectrometry*), que permite amostrar qualitativamente a distribuição em profundidade de vários elementos em uma escala de dezenas de micrômetros; e iii) microsonda eletrônica com espectrômetros por dispersão em comprimento de onda (*EPMA-WDS* do inglês, *electron probe micro-analysis with wavelength dispersive spectrometer*) analisando a seção transversal das camadas nitretadas. A morfologia da seção transversal das amostras nitretadas foi obtida de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos modos de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. O comportamento tribológico das amostras foi avaliado utilizando-se um sistema do tipo pino-sobre-disco. O equipamento fornece dados do coeficiente de atrito durante o tempo de realização do ensaio. O desgaste provocado nestes ensaios foi quantificado com medidas de perfilometria nas trilhas formadas. O perfil de dureza das amostras foi quantificado através de testes instrumentados de dureza.

Na discussão, Capítulo 5, são apresentados os argumentos para a interpretação da estrutura do aço AISI H13 como martensítica. São discutidos os efeitos da utilização de diferentes densidades de corrente e temperaturas do substrato nas fases formadas e as relações destas fases com as propriedades de dureza, atrito e desgaste do material nitretado.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do presente trabalho. Seguem-se as referências bibliográficas e anexos contendo resultados adicionais: i) de emissão óptica do plasma; ii) de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (*GDOES*) e iii) tabelas contendo parâmetros utilizados no ajuste dos espectros Mössbauer em diferentes condições de nitretação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica enfatiza diferentes aspectos relevantes para este trabalho, e está organizada em seções. Inicialmente são revisados os conceitos relacionados à nitretação a plasma, os mecanismos de nitretação e seus efeitos na estrutura das camadas nitretadas no aço martensítico. São apresentados estudos dos tipos de camadas e das fases formadas no processo de nitretação, dos dados de dureza dos aços martensíticos nitretados a plasma e a sua relação com a concentração de nitrogênio. Ao final, destaca-se a influência dos parâmetros de nitretação na formação das camadas nitretadas.

### 2.1 NITRETAÇÃO

A nitretação é um processo de tratamento superficial utilizado pela indústria para melhorar o desempenho de ferramentas de corte, de instrumentos cirúrgicos e de matrizes de estampagem para trabalho a quente.<sup>14,18</sup> Esse processo consiste na difusão do nitrogênio a partir da superfície do material, modificando as fases presentes. A nitretação pode ser concebida em diferentes meios tais como: (i) *líquido*, (banho salino); (ii) *gasoso*, (misturas de  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ); ou (iii) *plasma*.<sup>19</sup>

Embora conhecido desde a década de 30, o processo de nitretação a plasma teve pouca utilização no setor industrial no início de sua descoberta. Atualmente este processo tem se tornado cada vez mais empregado na indústria, devido à redução de custos operacionais, otimização dos equipamentos e manejo mais adequado dos parâmetros do processo de nitretação. Esta seção apresenta o funcionamento do processo de nitretação a plasma.

### 2.1.1 Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma é um processo termo-físico-químico que possibilita a inserção de nitrogênio no interior de um substrato pelo aporte de íons acelerados por um campo elétrico em direção a sua superfície, gerando seu aquecimento e facilitando a difusão dos íons para o interior da peça.

#### Descargas Luminescentes

A descrição fornecida por William Crookes (1832-1919) das descargas luminescentes em tubos contendo gases em baixa pressão é utilizada até hoje para identificar as zonas distintas dentro de uma câmara de nitretação a plasma. A Figura 2.1 mostra o esquema destas zonas no interior de um tubo de descarga luminescente, que contém dois eletrodos, entre os quais é aplicada uma diferença de potencial.<sup>20</sup>

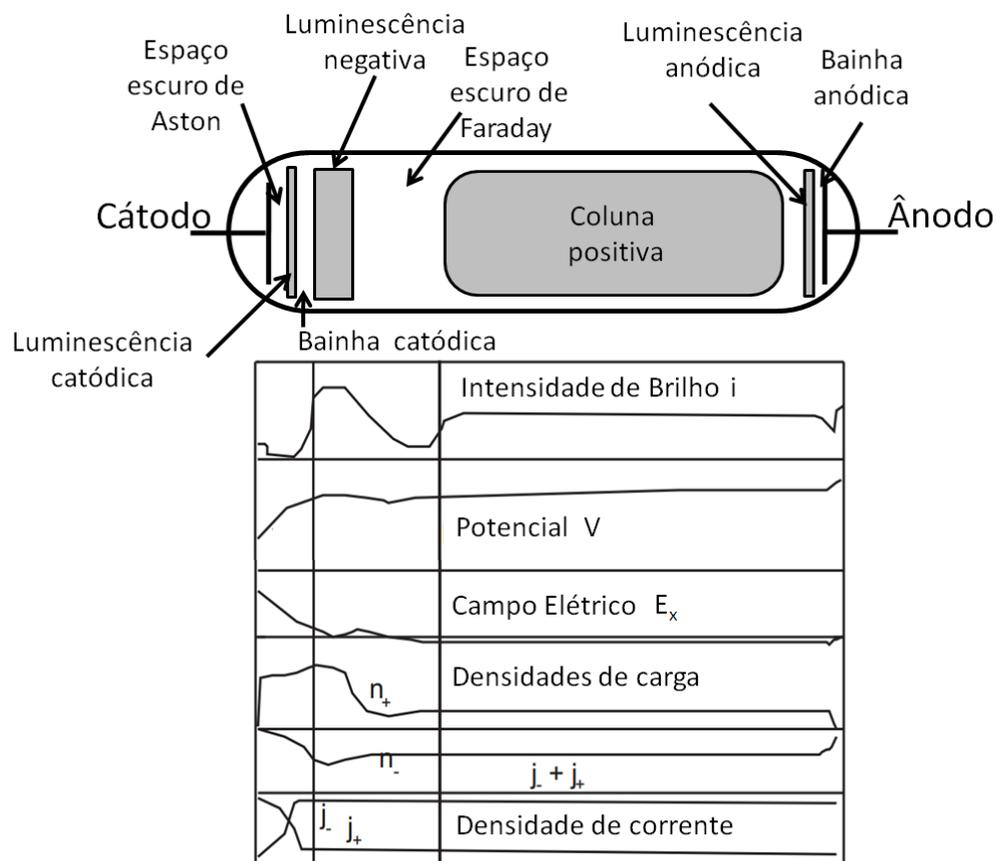


Figura 2.1: Variação da intensidade de luminescência, potencial elétrico, campo elétrico, densidades de carga e densidades de corrente em um tubo de descarga luminescente com eletrodos.<sup>20,21</sup>

A aplicação do campo elétrico promove a ionização e a aceleração das partículas carregadas. Os elétrons são atraídos ao ânodo e os íons positivos são atraídos pelo cátodo, ou seja, a amostra a ser nitretada. Na região do plasma, a interação das partículas carregadas e neutras, movendo-se aleatoriamente e interagindo por colisões, gera uma região eletricamente neutra na média. As cargas no plasma (elétrons livres, íons atômicos e moléculas ionizadas) apresentam um comportamento coletivo, e são responsáveis pela condução da corrente elétrica.

Entre os eletrodos observam-se regiões luminescentes e zonas escuras. O brilho é criado por meio de processos eletrônicos de relaxação dos átomos que foram excitados em colisões inelásticas. Como essas colisões não acontecem com a mesma frequência em toda extensão do sistema, as zonas luminescentes apresentam diferentes intensidades e são denominadas luminescência catódica, luminescência negativa, coluna positiva e luminescência anódica. As zonas escuras são chamadas: espaço escuro de Aston, bainha catódica (ou espaço de Crookes), espaço de Faraday e bainha anódica. As dimensões destas zonas dependem da pressão, da tensão e do tipo de gás. As diferentes intensidades de brilho (i), são apresentadas na Figura 2.1.<sup>20,21</sup>

O potencial (V) não varia linearmente com a distância entre os eletrodos devido às diferentes mobilidades dos elétrons e íons. Entre o cátodo e a bainha catódica há um aumento acentuado de potencial. Em seguida há uma região de potencial constante, na luminescência negativa. Na coluna positiva, o potencial cresce lentamente. Na zona anódica é exibido um aumento de potencial, que é um pouco mais acentuada do que na coluna positiva.

A região escura entre o cátodo e a luminescência catódica é chamada de espaço escuro de Aston. O campo elétrico ( $E_x$ ) tem seu valor máximo nessa região, diminui na bainha catódica e tem valores baixos até a região anódica.

A densidade de portadores de carga positivos (íons,  $n^+$ ) é máxima na região da bainha catódica e em parte da região de luminescência negativa, apresentando baixos valores (constantes) até a região do ânodo. A densidade de portadores negativos é máxima junto ao cátodo devido à presença dos elétrons secundários gerados pelo impacto dos íons. Essa densidade se reduz até a região de luminescência negativa mantendo-se constante até o ânodo. A densidade de corrente (positiva ou negativa) só apresenta variações relevantes na bainha catódica, mantendo-se constante em todas as outras regiões.

## Tipos de Descargas

Dependendo da corrente entre os eletrodos de um tubo de Crookes (ou de uma câmara de plasma), se obtém diferentes tipos de descargas luminescentes. A Figura 2.2 mostra o comportamento das mesmas em um gráfico de tensão versus intensidade de corrente elétrica. As letras na Figura 2.2 indicam as diferentes regiões de aplicação. De A-B fica a faixa de utilização do tubo contador *Geiger*, em que pulsos de corrente apenas ocorrem quando da passagem de radiação ionizante pelo tubo. De B-C fica a faixa de utilização dos contadores proporcionais (descarga proporcional por avalanche de elétrons ou avalanche de *Townsend*), C-D e D-E a corrente cai com o aumento de tensão, enquanto que entre E-F ocorrem as chamadas “*descargas luminescentes normais*” que se mantêm estáveis em baixas tensões, e são utilizadas em lâmpadas fluorescentes.

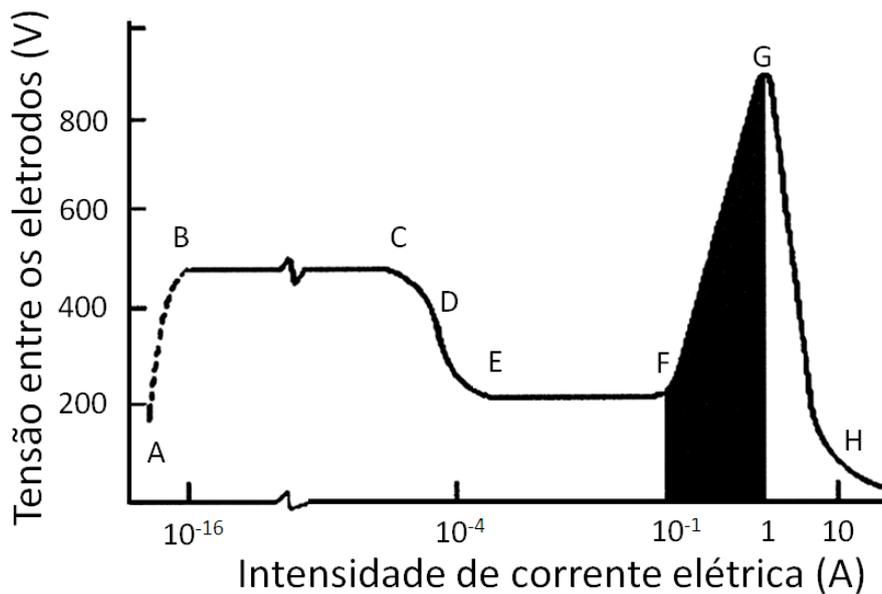


Figura 2.2: Comportamento da tensão em função da corrente elétrica: entre F e G ocorre a descarga luminosa anômala.<sup>20,21</sup>

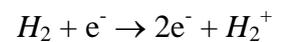
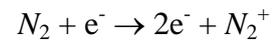
O processo de nitretação a plasma é associado à alta intensidade de corrente elétrica, sendo realizado em uma região chamada de *descarga luminescente anômala* e acontece nas tensões mais elevadas (região F-G).

A elevação da corrente além do limite da descarga anômala faz com que a temperatura suba demasiadamente, o que causa uma alta emissão termoiônica, levando o plasma ao estado de arco elétrico, que gera alta corrente elétrica com baixa tensão (região G-H).

### 2.1.2 Mecanismos Associados ao Processo de Nitretação a Plasma

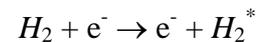
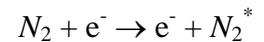
No processo de nitretação a plasma, a peça (substrato) a ser nitretada é usada como um cátodo. Nas condições de descarga anômala, praticamente toda a queda de potencial ocorre dentro de poucos milímetros da superfície do substrato (bainha catódica), onde ocorrem as reações mais importantes desse processo.

O processo de nitretação a plasma envolve diversos fenômenos que podem ocorrer simultaneamente. A formação do plasma inicia com a ionização do gás pelo campo elétrico. No caso de uma atmosfera de nitrogênio e hidrogênio ocorrem as seguintes reações:



onde  $N_2^+$  e  $H_2^+$  correspondem aos íons moleculares de nitrogênio, e de hidrogênio, respectivamente.

Como mencionado anteriormente, a desexcitação das partículas produz o brilho característico do plasma da mistura gasosa de nitretação, e os íons em seus estados excitados são:



onde as espécies  $N_2^*$  e  $H_2^*$  representam as moléculas de nitrogênio e hidrogênio nos seus estados excitados.

A descrição dos principais eventos do processo que acontecem com os íons de nitrogênio é resumida na Figura 2.3.<sup>22</sup>

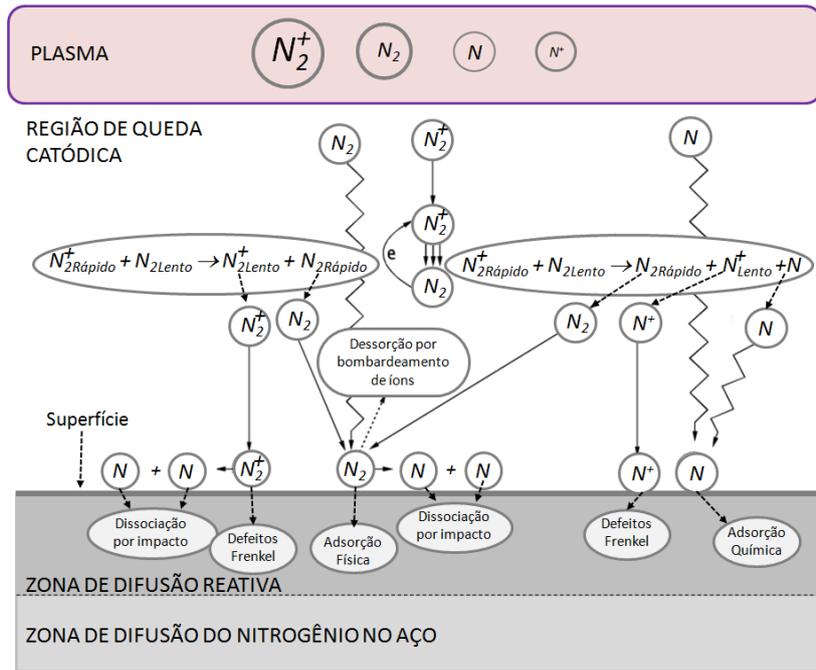
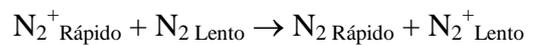


Figura 2.3: Modelo dos mecanismos de nitretação.<sup>22</sup>

Os íons moleculares de nitrogênio são acelerados para energias da ordem de dezenas de eV ( $N_2^+$  rápido), até colidirem provocando a formação de novos íons através da dissociação de moléculas ou troca de carga.<sup>23</sup> A Figura 2.3 mostra dois tipos de colisões de transferência de carga que determinam a energia dos íons que vão atingir o substrato.<sup>22</sup>



Como resultado desses fenômenos são geradas moléculas (neutras) de nitrogênio rápidas ( $N_{2\text{rápido}}$ ), íons atômicos lentos ( $N^+ \text{ lento}$ ) e átomos de nitrogênio lentos ( $N \text{ lento}$ ).

O processo de transporte de nitrogênio do volume do plasma para o substrato é executado tanto por partículas ionizadas ( $N_2^+$ ,  $N^+$ ) como por partículas neutras ( $N_2$ ,  $N$ ), sendo realizado principalmente por íons  $N_2^+$ . Uma vez que o grau de dissociação de nitrogênio molecular é baixo, as concentrações de  $N$  e  $N^+$  são baixas.

Os átomos de nitrogênio  $N$  que atingem o substrato vindos da região do plasma, bem como os gerados na superfície do substrato por dissociação das espécies moleculares, sofrem adsorção química.

Leyland e colaboradores afirmam que a superfície do substrato pode ser aquecida por espécies neutras rápidas.<sup>9</sup> Entretanto, Walkowicz conclui que o substrato é aquecido essencialmente pelos íons  $N_2^+ \text{ rápido}$  e  $N^+ \text{ rápido}$ , tendo em vista que as partículas ionizadas, mesmo depois da perda de energia cinética nas colisões que ocorrem na bainha catódica, são

novamente aceleradas pelo campo elétrico em direção ao substrato.<sup>22</sup> Este processo não ocorre com as partículas neutras  $N_2$  e  $N$ , que depois da colisão na bainha catódica não sofrem mais aceleração. Como a direção de movimento após as colisões é aleatório e sua energia cinética é baixa, seu impacto no substrato contribui pouco para o aquecimento.

Os mecanismos de interação entre as espécies de nitrogênio com a superfície do substrato nitretado são determinados por dois fatores: a energia cinética e a reatividade com o material de substrato. O limiar de energia para a criação de defeitos de Frenkel no substrato de ferro é de 23,59 eV para o  $N_2^+$ , e 32,81 eV para  $N^+$ . A desordem Frenkel é um tipo de defeito pontual criada na estrutura cristalina do material. Esse defeito ocorre quando um íon que foi acelerado provoca uma vacância na estrutura, deslocando um átomo que pertencia à estrutura para um interstício vizinho. Assim, a energia de 190 eV alcançada no processo (à pressão de 3 mbar e temperatura de 570 °C) permite a formação de defeitos de Frenkel, abaixo da superfície nitretada. Íons de  $N_2^+$  e  $N^+$  com 190 eV penetram até a profundidade de 0,9 nm e 1,8 nm no substrato de ferro.<sup>22</sup>

Dependendo da concentração dos gases na mistura, da pressão e dos parâmetros elétricos, é possível controlar a formação de íons que mantêm o plasma e a espessura da bainha catódica,<sup>9</sup> que influenciam na formação das fases de nitretos na superfície da amostra.

A presença de nitrogênio molecular  $N_2$  e a formação de nitrogênio atômico  $N$  no plasma dependem significativamente da composição da mistura gasosa ( $N_2+H_2$ ).<sup>22</sup> A presença de  $H_2$  na mistura atua na estabilidade do plasma, na absorção de oxigênio (reagindo e formando  $H_2O$ ). A Figura 2.4 apresenta o teor dessas moléculas em relação ao conteúdo de  $N_2$  presente na mistura gasosa ( $N_2+H_2$ ). Com o aumento de  $N_2$  na mistura gasosa, tanto  $N$  como  $N_2$  aumentam, como esperado. Porém a fração de  $N/N_2$  não é constante, apresentando um valor máximo (8,7%) quando a mistura é de 75% $N_2$  + 25% $H_2$ .

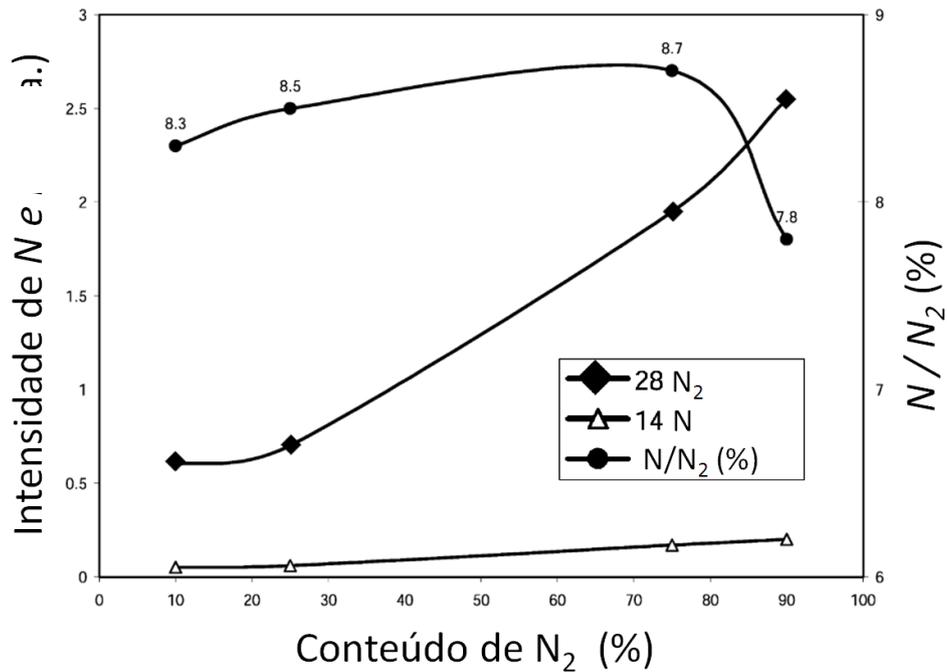


Figura 2.4: Dependência do teor de nitrogênio molecular  $N_2$ , do teor de nitrogênio atômico  $N$  e da razão  $N/N_2$  com o percentual de  $N_2$  contido na mistura da atmosfera gasosa ( $H_2+N_2$ ).<sup>22</sup>

A presença de diferentes teores de  $N/N_2$  controla a espessura das camadas, e é proporcional a formação de fases de nitretos ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) na superfície do aço. Quando a razão  $N/N_2$  é igual a 8,7% ocorre uma maior produção da fase  $\epsilon$ .<sup>22</sup> Na seção 2.3 é mostrada a relação entre a composição da atmosfera de nitretação e a formação de fases.

### Emissão Óptica

Átomos livres podem ser excitados, através de colisões entre si ou com elétrons, como em descargas em gases. Ao retornarem ao estado fundamental, eles emitem radiação com comprimentos discretos, e cuja energia é sempre um múltiplo da constante de Planck  $h$ .

$$\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_q = h\nu_{pq} = h \frac{c}{\lambda_{pq}} \quad (2.1)$$

onde  $\nu_{pq}$  é a frequência do fóton emitido associado à transição do estado  $p$  para o  $q$ , e  $\mathcal{E}_p$ ,  $\mathcal{E}_q$  são as energias dos níveis  $p$  e  $q$  respectivamente,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda_{pq}$  é o comprimento de onda dessa emissão.<sup>24</sup>

É possível identificar os átomos e íons atômicos através do espectro de emissão, devido às diferentes séries de estrutura eletrônica de cada elemento. No caso das moléculas e

íons moleculares os espectros de emissão são constituídos por bandas espectrais ao invés de linhas espectrais.

### **Espectroscopia de Emissão Óptica**

A espectroscopia de emissão óptica permite caracterizar as espécies atômicas e moleculares do plasma a partir dos vários comprimentos de onda emitidos. Um espectrômetro é normalmente constituído por um monocromador e um sistema de detecção e conversão do sinal. O sinal luminoso com informações do plasma, pode ser trazido para o espectrômetro com um cabo de fibra óptica. A luz é dispersada por uma grade de difração e incide sobre uma matriz de dispositivos de acoplamento de carga (câmara CCD). O espectro coletado na câmara é arquivado no computador e pode ser visualizado durante a aquisição. A espectrometria de emissão óptica foi utilizada tanto na aquisição de dados do plasma durante o processo de nitretação, quanto na caracterização do teor dos elementos na camada nitretada.

### **Emissão Óptica do Plasma da Mistura de Nitrogênio e Hidrogênio**

A Tabela 2.1 mostra uma lista de comprimentos de onda e as transições das espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N^+$  e H, que foram utilizadas como referência para identificar as espécies presentes durante o processo de nitretação.

Tabela 2.1: Lista de comprimentos de onda e transições das espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N^+$  e H.<sup>25</sup>

Espécies	Comprimento de Onda (nm)	Transição
$N_2$	337,13 ( $v'=0, v''=0$ )	$C^3\pi \rightarrow B^3\pi$
	353,67 ( $v'=1, v''=2$ )	
	357,69 ( $v'=0, v''=1$ )	
	371,05 ( $v'=2, v''=4$ )	
	380,49 ( $v'=0, v''=2$ )	
	394,30 ( $v'=2, v''=5$ )	
	399,84 ( $v'=1, v''=4$ )	
	405,94 ( $v'=0, v''=3$ )	
$N_2^+$	391,44 ( $v'=0, v''=0$ )	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
	388,43 ( $v'=1, v''=1$ )	
	470,92 ( $v'=0, v''=2$ )	
	419,91 ( $v'=3, v''=3$ )	
	423,65 ( $v'=1, v''=2$ )	
$N^+$	427,81 ( $v'=0, v''=1$ )	
$N^+$	568,00	$2p3p \rightarrow 2p3s$
H $\alpha$ , H $\beta$	656,62 ; 486,13	( $n=3 \rightarrow n=2$ ),

A Figura 2.5 mostra um espectro típico do plasma da mistura gasosa: 80% $N_2$ /20% $H_2$ , na temperatura de 480 °C e na pressão 866 Pa. As barras abaixo de cada pico identificam as emissões de  $N_2$ ,  $N_2^+$  e do H $\alpha$ . No intervalo 325-384 nm e nos comprimentos de onda 394,30, 399,84 e 405,94 nm, são observadas as emissões das bandas moleculares de nitrogênio  $N_2$ . As bandas de maior emissão óptica dos íons de nitrogênio molecular,  $N_2^+$ , são detectadas nos comprimentos de onda 391,44 e 388,43 nm, seguido de três intensidades menores em 419,91, 423,65 e 427,81 nm. A intensidade do pico de H $\alpha$  em 656,62 nm, foi suficiente para observação, enquanto que H $\beta$  (em 486,13 nm) teve um valor próximo ao *background*.

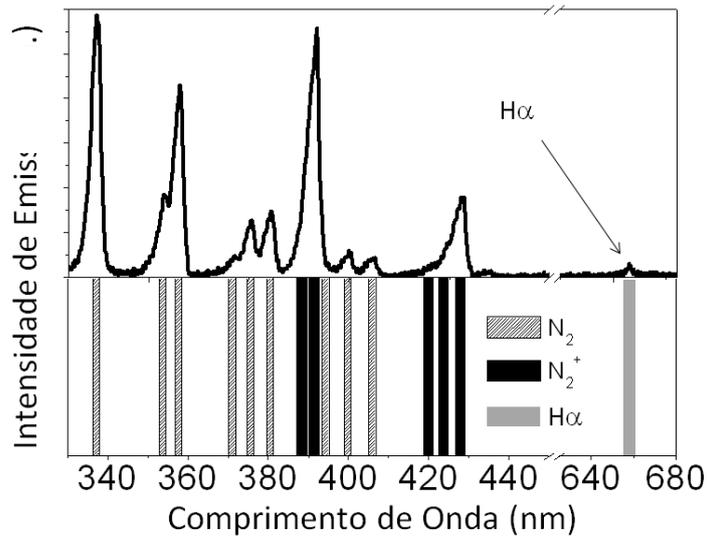


Figura 2.5: Espectro típico do plasma da mistura gasosa 80%N<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>.

A Figura 2.6 mostra a intensidade de emissão do estado (0,1) da molécula de N<sub>2</sub> e os estados (0,0), (0,1) e (0,2) do N<sub>2</sub><sup>+</sup> em função da quantidade de H<sub>2</sub> na mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

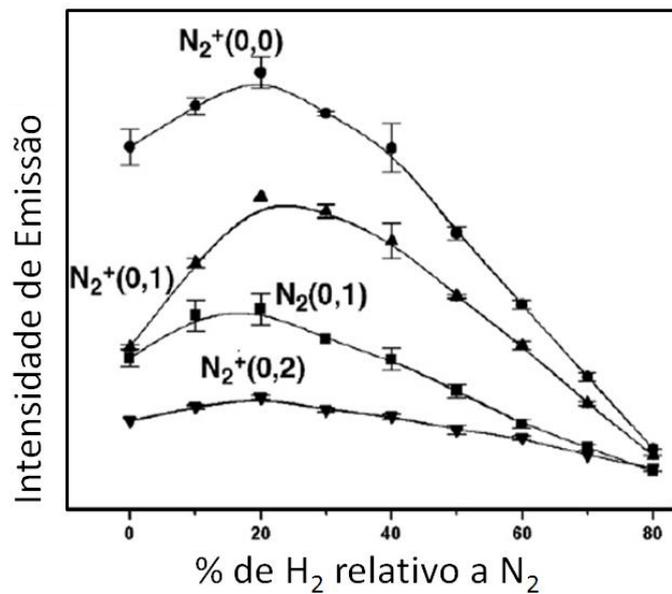


Figura 2.6: Variação da intensidade de emissão do estado (0,1) das moléculas N<sub>2</sub> e dos estados (0,0), (0,1) e (0,2) dos íons N<sub>2</sub><sup>+</sup>.<sup>25</sup>

A emissão do estado (0,1) das moléculas N<sub>2</sub> e os estados (0,0), (0,1) (0,2) dos íons N<sub>2</sub><sup>+</sup> apresentam maiores emissões quando na mistura gasosa contém 80%N<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>. Essa condição de mistura gasosa foi escolhida para a produção das amostras deste trabalho.

## 2.2 FASES DAS CAMADAS NITRETADAS

Nesta seção são apresentadas as camadas formadas no processo de nitretação a plasma (camada de compostos e a zona de difusão), mostrando as fases e os precipitados presentes nas camadas, e também são apresentadas as características estruturais dos nitretos encontrados no diagrama de fases Fe-N.

### 2.2.1 Fases da Camada de Compostos e da Zona de Difusão

A nitretação de aços possibilita a formação de dois tipos de camadas nitretadas, próximo da superfície forma-se a camada de compostos, abaixo forma-se a zona de difusão, em certas condições de nitretação pode-se privilegiar a formação apenas da zona de difusão, sobre o material massivo (*bulk*). A Figura 2.7 (a) apresenta um esquema com as principais fases formadas nas camadas nitretadas.

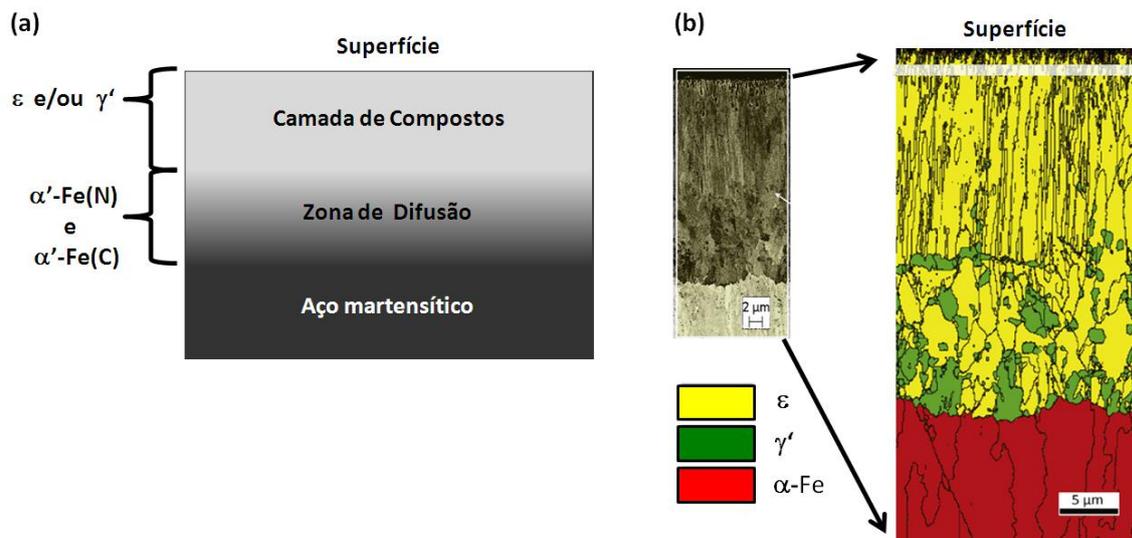


Figura 2.7: (a) esquema das fases formadas em aços martensíticos nitretados a plasma (observados neste trabalho); (b) formação de fases no aço 2.25Cr-1Mo nitretado a plasma, medido pela técnica de EBSD.<sup>26</sup>

A camada de compostos é formada principalmente pela fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, ou pela fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, ou pela mistura destas. A Figura 2.7 (b) salienta as posições das fases da camada de compostos no aço martensítico 2.25Cr-1Mo nitretado a plasma, medido pela técnica de EBSD.<sup>26</sup> O diagrama mostra que a fase  $\epsilon$  é encontrada na superfície, e na região mais próxima da zona de difusão é encontrada uma mistura entre as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ .

No aço H13 nitretado a fase  $\epsilon$  e  $\gamma'$  podem ser encontradas na camada de compostos, ou na zona de difusão em precipitados junto dos contornos de grão. A Figura 2.8 mostra as estruturas das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ .

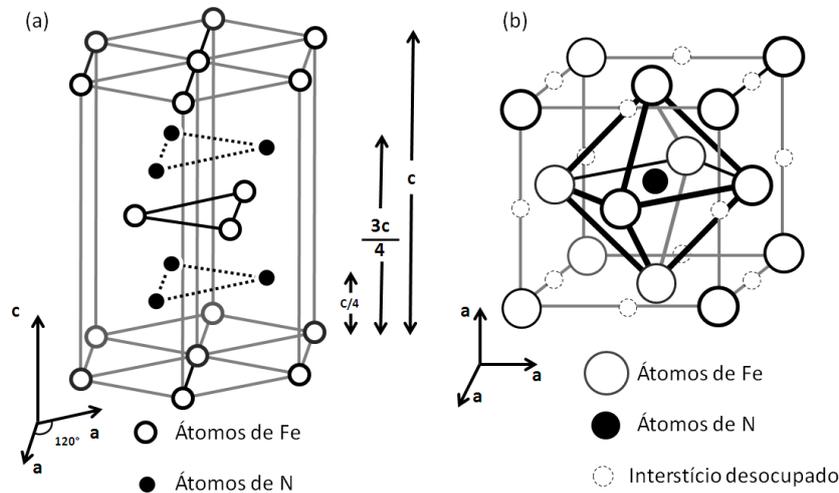


Figura 2.8: (a) estrutura cristalina hcp da fase  $\epsilon$ , e (b) estrutura cristalina cs da fase  $\gamma'$ .

A fase  $\epsilon$ , Figura 2.8 (a), possui estrutura hexagonal compacta, hcp, pertence ao grupo espacial  $P6_322$ , e tem uma solubilidade de nitrogênio entre 18 e 33 at.% de N.<sup>27</sup> Tem parâmetro de rede  $a = 2,764 \text{ \AA}$  e a razão  $c/a$  igual a 1.599 (em 33 at.%).<sup>28</sup>

A fase  $\gamma'$ , Figura 2.8 (b), pertence ao grupo espacial  $Pm-3m$ , estrutura cúbica primitiva, parâmetro de rede igual a  $3,795 \text{ \AA}$ . É uma fase estequiométrica com concentração de 20 at.% de N. A célula unitária, que aparenta ser cfc dos átomos de Fe é cs, pelo fato de ter apenas uma posição equivalente do octaedro ocupada por um átomo de nitrogênio.

No aço AISI H13, além das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  nos contornos de grão, na zona de difusão podem se formar precipitados (nitretos e carbeto) dos elementos de liga da matriz (Cr, V e Mo).<sup>8,10</sup>

A zona de difusão pode apresentar duas regiões: uma com a concentração de nitrogênio constante e outra em que a concentração de nitrogênio decresce gradualmente.<sup>26</sup> Algumas referências descrevem a zona de difusão do aço AISI H13 como sendo composta por ferrita,  $\alpha\text{-Fe}$ , em que o nitrogênio se encontra em solução sólida, dissolvidos na forma intersticial.<sup>14</sup> Outros autores referenciam a zona de difusão desse aço composta pela martensita,  $\alpha'\text{-Fe(N)}$ .<sup>13</sup> A Figura 2.9 mostra as estruturas da ferrita (a) e da martensita (b).

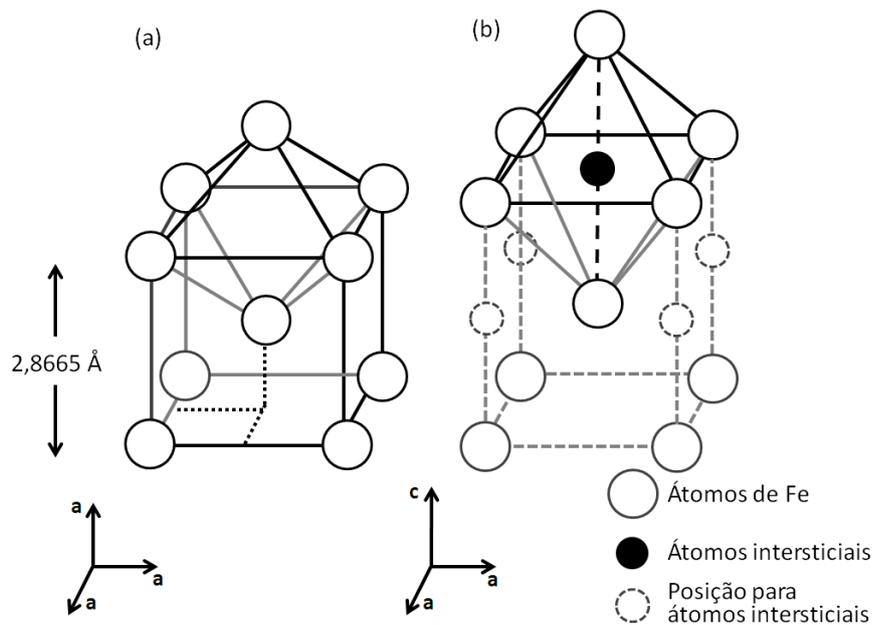


Figura 2.9: (a) estrutura ccc da ferrita,  $\alpha$ -Fe; e (b) estrutura tetragonal da martensita  $\alpha'$ -Fe(N,C).<sup>29</sup>

A ferrita,  $\alpha$ -Fe, pertence ao grupo espacial  $Im\bar{3}m$ , com estrutura cúbica de corpo centrado, ccc, e parâmetro de rede igual a 2,8665 Å.<sup>29</sup> Apresenta baixa solubilidade intersticial, ficando saturada com 0,42 at.% (N) em 600 °C. A Figura 2.9 (a) apresenta a estrutura da ferrita, mostrando a cavidade octaédrica vazia, onde podem ser alojados átomos intersticiais (C e N).

A martensita,  $\alpha'$ -Fe(N,C), pertence ao grupo espacial  $I4/mmm$ , possui estrutura tetragonal e solubilidade entre 2,8 e 10 at.% de nitrogênio. A Figura 2.9 (b) mostra essa estrutura com o octaedro preenchido pelo átomo intersticial, e as posições vazias que os átomos intersticiais também podem ocupar.<sup>29</sup>

As posições dos octaedros da martensita se apresentam parcialmente preenchidos por átomos intersticiais, dependendo do teor de nitrogênio ou carbono. O aumento do teor desses átomos provoca uma expansão na direção do eixo  $c$ , e uma compressão (em menor proporção) em  $a$ . A descrição da estrutura da martensita apresentada por Jack<sup>29</sup> compara os valores das células unitárias identificados em seu trabalho com os de outros autores, como mostra a Figura 2.10.

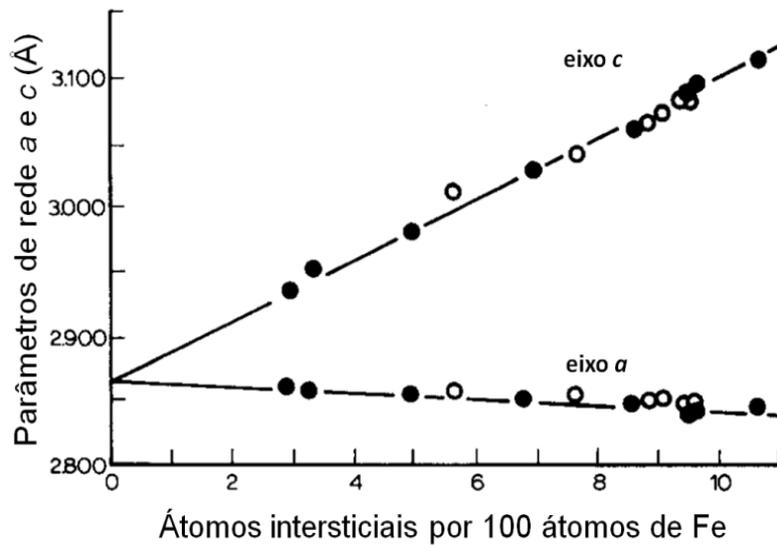


Figura 2.10: Dimensões das células unitárias da martensita com átomos intersticiais de carbono ou nitrogênio. As retas são os dados da martensita com carbono, os círculos preenchidos são os resultados de Jack para a martensita preenchida por nitrogênio, e os círculos abertos os de Bell e Owen.<sup>28</sup>

A expansão no eixo  $c$  é proporcional à quantidade de carbono ou nitrogênio presente na matriz. A expansão provocada pela inserção de átomos de nitrogênio na estrutura da martensita é equivalente à inserção de carbono.

As estruturas descritas acima serão utilizadas na interpretação das fases presentes na matriz e na zona de difusão do aço AISI H13. Os resultados favorecem a interpretação da estrutura desse aço como martensítica.

### Diagrama de fases Fe-N

Dependendo da temperatura de tratamento e da concentração de nitrogênio se formam diferentes estruturas de nitretos. O diagrama de fases do sistema Fe-N, Figura 2.11, apresenta as fases de equilíbrio que se formam em diferentes temperaturas em função do teor de nitrogênio presente.

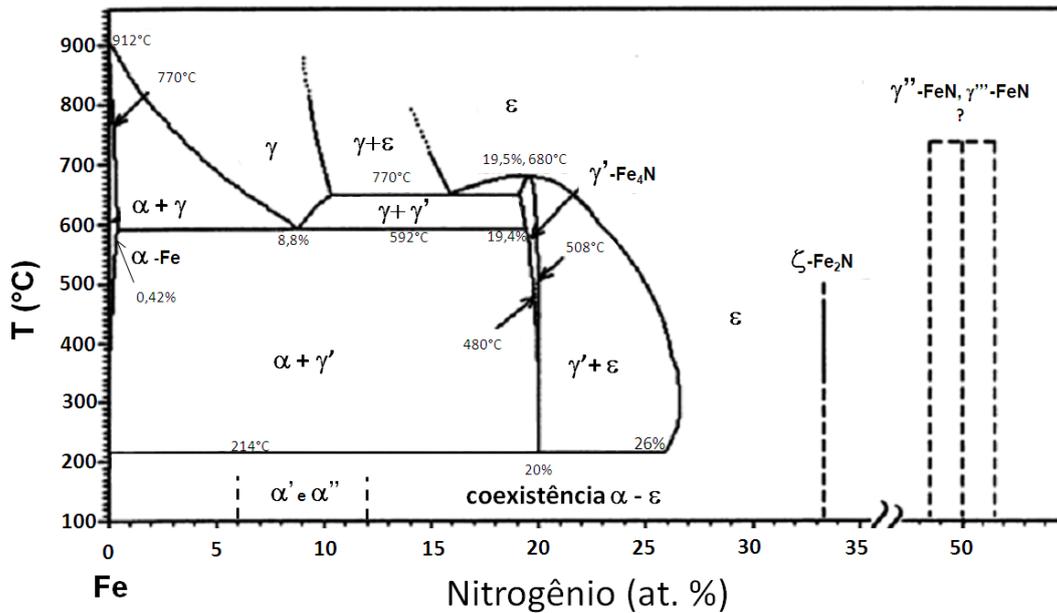


Figura 2.11: Diagrama de fases do sistema Fe-N.<sup>29,30</sup>

As características estruturais destas fases são resumidas na Tabela 2.2, onde são apresentadas as composições nominais, percentagens em peso e em átomos de nitrogênio, parâmetros de rede e as estruturas cristalográficas.<sup>28</sup>

Tabela 2.2: Fases do sistema Fe-N.<sup>28</sup>

Fase	Composição Nominal	Faixa de composição de N		Parâmetros de rede (Å)	célula unitária
		% atômica	% massa		
Ferrita $\alpha$ -Fe	Fe	0,4	0,10	$a = 2,866$	ccc
Austenita $\gamma$ -Fe	Fe	>10,6	2,8	$a = 3,572$	cfc
Martensita $\alpha'$ -Fe(N)	$\text{Fe}_8\text{N}$	2,8-10	0,7 – 2,6 (200°C)	$a = 2,859$ $c = 3,016$	tcc
$\alpha''$ -Fe(N)	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	11,1 (200°C)	2,8 (200°C)	$a = 5,720$ $c = 6,293$	tcc
$\gamma'$	$\text{Fe}_4\text{N}$	20	5,65,9	$a = 3,795$	cs
$\epsilon$	$\text{Fe}_{2-3}\text{N}$	18-33	7,4-11	$a = 2,764$ $c = 4,419$	hcp

## 2.3 PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO E FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS

A nitretação a plasma oferece o controle sobre a microestrutura da camada nitretada através do manejo dos parâmetros de nitretação. Os principais parâmetros que podem ser controlados no processo de nitretação a plasma são: temperatura da amostra, densidade de corrente, tensão, tipo de atmosfera de nitretação (razão de  $N_2/H_2$ ) e tempo de nitretação. Como os parâmetros são relacionados entre si, é grande o número de possibilidades para a formação de uma dada estrutura. Esta seção apresenta uma revisão da literatura sobre a influência dos parâmetros de nitretação na formação de fases e precipitados para o aço AISI H13.

### 2.3.1 Temperatura

A temperatura é o parâmetro mais importante no controle da difusão de nitrogênio. A temperatura atua diretamente na espessura da camada nitretada e nas fases que se formam.<sup>10</sup> A Figura 2.12 mostra as análises de fases encontradas na superfície das amostras do aço AISI H13 em nitretações em que a temperatura foi variada entre 260 e 510 °C, em uma atmosfera de nitretação,  $N_2/H_2$ , de 30/70.<sup>10</sup> A Figura 2.12 (a) mostra os resultados de difração de raios X configuração *GIXRD* com ângulo de incidência de 0,5° e a Figura 2.12 (b) com configuração Bragg-Brentano.

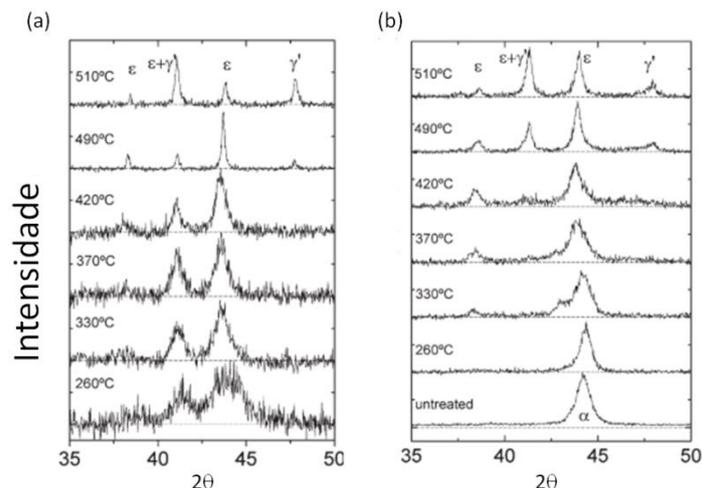


Figura 2.12: Formação de fases para diferentes temperaturas de nitretação no aço AISI H13 nitretado a plasma, em (a) configuração *GIXRD* com incidência 0,5° e em (b) configuração Bragg Brentano.<sup>10</sup>

De acordo com os autores,<sup>10</sup> a partir de 260 °C por 4 horas já ocorre a formação da camada de compostos com espessura de 0,03 μm contendo uma mistura das fases ε + α. Na temperatura de 330 °C a camada de compostos contendo a fase ε é formada, e tem a espessura de 0,5 μm, mas ainda seguida da camada de difusão com a fase α. Nas temperaturas 370 e 420 °C a formação da fase ε se consolida. Nas temperaturas mais altas (490 e 510 °C), a difusão do nitrogênio é rápida suficiente para causar o esgotamento de sua concentração, e então começa a formar a fase γ'.

### 2.3.2 Densidade de Corrente

A mudança da densidade de corrente influencia na formação de fases sobre a superfície da camada nitretada. O trabalho de Cruz e colaboradores<sup>8</sup> mostrou a influência da densidade de corrente sobre a formação da camada de compostos e da profundidade da zona de difusão no aço AISI H13 nitretado a plasma pulsado. A temperatura de tratamento foi de 380 °C, a pressão foi de 400 Pa, com duas condições de mistura de gases 75% N<sub>2</sub> e 25% N<sub>2</sub> (balanço com H<sub>2</sub>), por 3 e 10 horas, em duas áreas de catódicas diferentes, resultando em duas densidades de corrente diferentes. Em suas conclusões mostraram que quanto menor a densidade de corrente maior é a difusão, ou seja, mais espessa é a camada de compostos, e a zona de difusão. Quando a densidade de corrente é alta, Figura 2.13 (a), privilegia-se a formação de estruturas com concentração de N maiores (ε), e quando a densidade de corrente é baixa, Figura 2.13 (b), formam-se estruturas com concentração de N menores (soma das fases ε-Fe<sub>3</sub>N, e γ'-Fe<sub>4</sub>N).

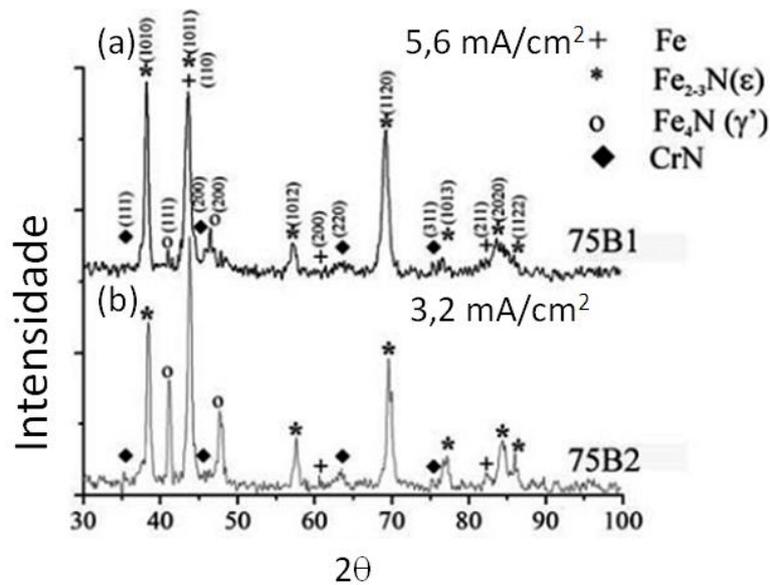


Figura 2.13: Difratomogramas mostrando as fases formadas para diferentes densidade de corrente: em (a)  $5,6 \text{ mA/cm}^2$ , e em (b)  $3,7 \text{ mA/cm}^2$ .<sup>8</sup>

Esta metodologia foi motivadora para a produção de um dos focos do presente trabalho. Neste foi possível investigar as mudanças nas estruturas formadas no processo de nitretação em diferentes densidades de corrente para diversas regiões de temperatura, uma vez que em diferentes temperaturas se formam diferentes fases.

### 2.3.3 Atmosfera $\text{N}_2/\text{H}_2$

A razão  $\text{N}_2/\text{H}_2$  na atmosfera de nitretação é um dos parâmetros que afeta as fases formadas na camada nitretada. Atmosferas ricas em nitrogênio promovem a formação da camada de compostos e de precipitados.<sup>8</sup> O plasma rico em nitrogênio privilegia a produção de revestimentos com camada de compostos contendo as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , enquanto que o pobre em nitrogênio produz camadas de compostos mais finas.<sup>8</sup> A Tabela 2.3 mostra fases formadas e as espessuras de camada em relação à atmosfera de nitretação.<sup>22</sup>

Tabela 2.3. Composição do plasma e fases de nitretos formadas.<sup>22</sup>

Atmosfera	Composição de fase da camada nitretada	$\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon+\gamma'$ prec. ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma'$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec. ( $\mu\text{m}$ )
10% N <sub>2</sub> +90%H <sub>2</sub>	$\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec.	-	-	Localmente	0,40
25% N <sub>2</sub> +70%H <sub>2</sub>	$\gamma'+(\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec.)	-	-	3-5	0,35
50% N <sub>2</sub> +50%H <sub>2</sub>	( $\epsilon+\gamma'$ prec.)+ $\gamma'+(\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec.)	-	Localmente	3-5	0,30
75% N <sub>2</sub> +25%H <sub>2</sub>	$\epsilon+(\epsilon+\gamma'$ prec.)+ $\gamma'+(\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec.)	2	5-6	4-5	0,20
90% N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	( $\epsilon+\gamma'$ prec.)+ $\gamma'+(\alpha\text{-Fe(N)}+\gamma'$ prec.)	-	3-4	3-4	0,25

## 2.4 TRIBOLOGIA

As três grandes áreas estudadas na tribologia dos materiais são: o desgaste, o atrito e a rugosidade.<sup>31</sup> O desgaste pode ser definido como o dano a uma superfície sólida causado pela remoção ou alteração do material pela ação mecânica de um sólido, líquido ou gás. Em sistemas de desgaste por deslizamento são descritos quatro modos de desgaste: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por fadiga e desgaste corrosivo.<sup>32</sup> A Figura 2.14 ilustra os quatro modos de desgaste.

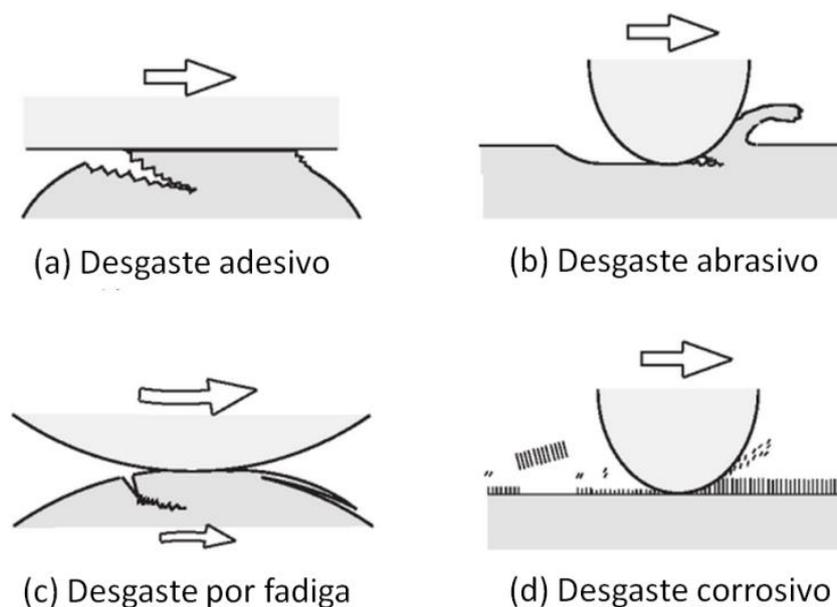


Figura 2.14: Desenho esquemático dos quatro modos de desgaste: (a) desgaste adesivo, (b) desgaste abrasivo, (c) desgaste por fadiga e (d) desgaste corrosivo.<sup>32</sup>

A Figura 2.14 (a) exibe o mecanismo de desgaste adesivo. Esse processo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento. Como resultado dessa adesão, uma deformação plástica é causada na região de contato, gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e à uma transferência completa de material. O desgaste abrasivo, como é mostrado no esquema da Figura 2.14 (b), ocorre em função do formato e da diferença de dureza dos dois materiais em contato. A Figura 2.14 (c) mostra o processo de desgaste por fadiga, que ocorre por alto número de repetições do movimento. A Figura 2.14 (d) mostra o desgaste corrosivo, que pode ocorrer em meios líquidos ou gasosos. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como reações triboquímicas e produzem uma intercamada na superfície.

Em geral, o desgaste pode ocorrer através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste se torna importante.<sup>32</sup> Neste trabalho os testes de desgaste foram realizados por ensaios de pino-sobre-disco e o desgaste abrasivo foi o mais observado, e será por isso detalhado na seção a seguir.

#### **2.4.1 Desgaste Abrasivo**

O desgaste abrasivo é provocado por partículas ou protuberâncias duras que se movimentam enquanto são forçadas contra uma superfície. Este tipo de desgaste em metais é mais frequentemente causado por materiais não-metálicos, mas partículas metálicas também podem desencadear o processo. Porém, um material só é severamente danificado ou arranhado por um outro material que tenha dureza maior.

De modo geral há dois modos para o desgaste abrasivo, como está mostrado na Figura 2.15. No primeiro caso, Figura 2.15 (a), a superfície dura é o agente de abrasão das duas superfícies de fricção (abrasão de dois corpos), como por exemplo, em processos de lixamento e usinagem. No segundo caso, Figura 2.15 (b), o agente de abrasão é um terceiro corpo (abrasão de três corpos), e consiste geralmente de partículas abrasivas pequenas, soltas entre as duas superfícies, suficientemente duras para desgastar uma das superfícies ou ambas (p.ex. polimento com pasta diamantada). Em muitos casos de abrasão com terceiro corpo, o debris foi gerado inicialmente por desgaste adesivo, e passa a servir posteriormente como agente de desgaste abrasivo.<sup>33</sup>

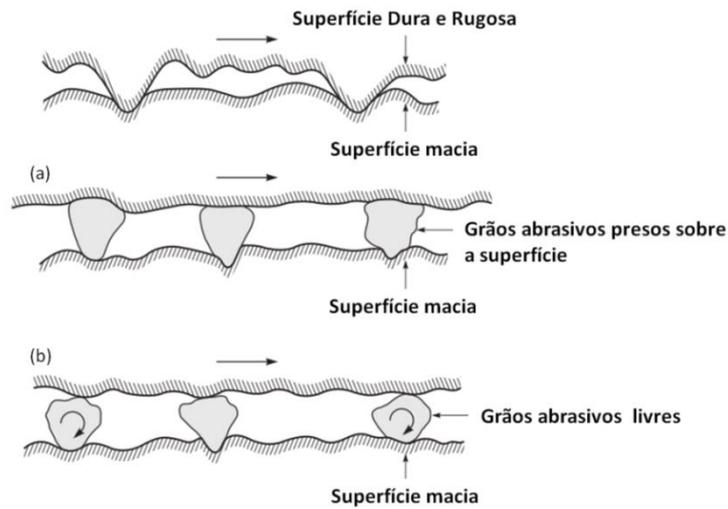


Figura 2.15: Esquema dos modos de desgaste abrasivo: (a) grãos abrasivos presos deslizam sobre a superfície menos dura, e (b) grãos abrasivos livres entre as superfícies dura e macia.<sup>33</sup>

### 2.4.2 Medidas de Atrito e Desgaste por Deslizamento

Em ensaios de atrito e desgaste com o equipamento de pino-sobre-disco, o atrito do pino com a superfície do material é medido durante o ensaio e o desgaste é calculado a partir do volume da trilha deixada pelo pino na amostra ao final do ensaio. A Figura 2.16 mostra um perfil topográfico típico da trilha de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco, usando uma esfera como pino.<sup>34</sup>

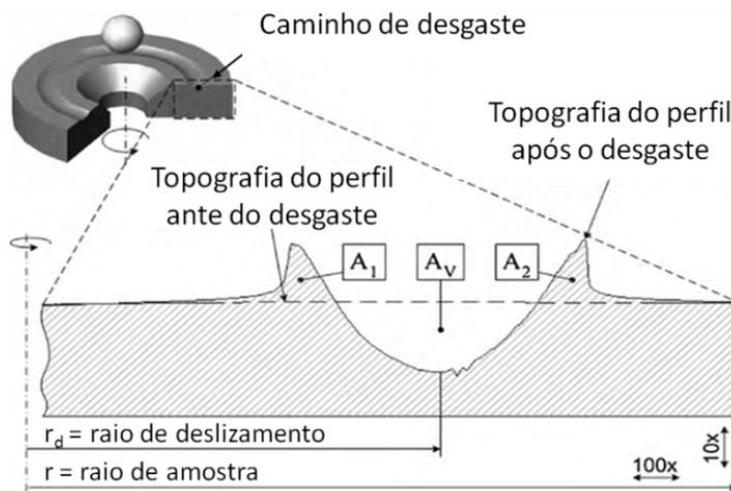


Figura 2.16: Perfil topográfico típico do caminho de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco usando uma esfera como pino.<sup>34</sup>

Nestes ensaios o coeficiente de atrito varia com os diferentes parâmetros como carga, velocidade e temperatura de contato, que influenciam diretamente no desgaste dos materiais

em contato. No equipamento pino-sobre-disco um sensor de carga mede a força de atrito durante o ensaio e o coeficiente de atrito pode ser calculado a partir da carga aplicada.

O material removido pelo desgaste é medido pelo volume do sulco ( $A_v$ ), e o material deslocado pelo desgaste (comportamento plástico) pela área de *pile-up* ( $A_1$  e  $A_2$ ).

A equação de desgaste proposto por Holm e Archard destacam as principais variáveis envolvidas no desgaste abrasivo por deslizamento. Conhecida como equação de Archard ou Lei de Archard, ela fornece um meio de descrever a severidade do desgaste, e permite a comparação entre diferentes sistemas de desgaste:

$$Q = \frac{K W}{H} \quad (2.2)$$

Onde:

$Q$  = o volume desgastado por unidade de deslizamento;

$W$  = carga normal;

$K$  = o coeficiente de desgaste;

$H$  = dureza do material mais macio do par.

Utiliza-se também o coeficiente dimensional de desgaste  $k$ , que corresponde a  $K/H$ . Este coeficiente é dado em  $\text{mm}^3/\text{Nm}$ , e representa o volume de material removido por unidade de comprimento e por unidade de força normal. O coeficiente dimensional  $k$ , equação (2.3), permite a comparação entre diferentes sistemas e diferentes classes de materiais para avaliar a resistência ao desgaste.<sup>14,35</sup>

$$k = \frac{Q\left(\frac{\text{mm}^3}{\text{m}}\right)}{W(N)} = \frac{\Delta V(\text{mm}^3)}{W(N)L(\text{m})} \quad (2.3)$$

### 2.4.3 Rugosidade

A rugosidade média,  $R_a$ , é definida<sup>33</sup> como a distância média dos pontos da superfície ( $z$ ) até sua linha média ( $m$ ), ao longo de um comprimento  $L$ . Matematicamente, a expressão é:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z - m| dx \quad (2.4)$$

Onde a altura da linha média  $m$  é obtida pela equação:

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z dx \quad (2.5)$$

A rugosidade  $R_q$  corresponde ao desvio quadrático médio do perfil avaliado, sendo calculada a partir da raiz quadrada da média dos valores das ordenadas,  $z$ , no comprimento de amostragem.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z^2) dx} \quad (2.7)$$

A rugosidade total,  $R_t$ , corresponde à soma dos maiores valores em  $z$  (pico mais alto e o vale mais profundo) do perfil no comprimento de avaliação.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesta seção são apresentados os materiais e os procedimentos experimentais usados neste trabalho. Inicialmente é descrito o aço AISI H13, utilizado como substrato, seguido do detalhamento do sistema de nitretação, da descrição do procedimento para a mudança de densidade de corrente e dos parâmetros de nitretação aplicados durante os processos. Em seguida são apresentados os procedimentos de preparação das amostras para as análises e ao final são descritas as técnicas de caracterização.

#### **3.1 MATERIAL DE SUBSTRATO**

##### **3.1.1 Aço AISI H13**

O substrato usado foi o aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13. Esse aço é um dos mais utilizados como material de moldes e matrizes, uma vez que possui alta tenacidade, alta temperabilidade, grande resistência à perda de dureza por aquecimento e choque térmico. Também apresenta boa resistência ao desgaste em temperaturas elevadas e ótima usinabilidade.<sup>36</sup> A Tabela 3.1 mostra a composição química do material utilizado, conforme informações da empresa fornecedora *FavoritAços Especiais* (Cachoerinha, RS, [www.favorit.com.br](http://www.favorit.com.br)).

Tabela 3.1: Composição química nominal (% em massa) do aço AISI H13.

Elemento químico	C	Mn	Si	P	Mo	Cr	V	Fe
Aço AISI H13	0,4	0,35	1,0	1,0	1,4	5,15	-	Dif.

Uma barra cilíndrica com diâmetro de 32 mm do aço AISI H13, fornecida pela empresa no estado como extrudada (sem tratamento térmico STT), foi cortada e usinada em discos com diâmetro de 18 mm e espessura de 5 mm. As amostras foram retificadas, numeradas em baixo relevo e submetidas ao tratamento térmico descrito a seguir.

### 3.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado pela empresa Metaltécnica (Cachoerinha, RS, [www.metaltecnica.com.br](http://www.metaltecnica.com.br)). As amostras foram austenitizadas a 1020 °C por 30 minutos e temperadas por resfriamento em óleo. Após foram revenidas a 600 °C por duas horas e resfriadas em ar.

Uma amostra STT e uma amostra com o tratamento térmico (CTT) foram separadas e caracterizadas a fim de estabelecer as suas propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas.

### 3.1.3 Preparação e Limpeza das Amostras para Nitretação

Após o tratamento térmico e o revenimento, as amostras foram novamente retificadas, lixadas com granulometrias sucessivamente mais finas até grana 2000 e então polidas com pasta de diamante, com grãos de 9, 4 e 1 µm. Depois de cada passo de polimento foi realizada limpeza com banho de ultrassom em acetona por 5 minutos. A limpeza final foi feita em banho de ultrassom com acetona, seguido por banho com éter durante 10 minutos cada. A secagem foi realizada em estufa a 60 °C, para a subsequente nitretação.

## 3.2 NITRETAÇÃO

### 3.2.1 Sistema de Nitretação

O sistema de nitretação foi desenvolvido no Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS. A Figura 3.1 mostra o sistema de nitretação composto por uma câmara com volume interno de 11 litros, conectada a uma bomba de vácuo mecânica. Duas fontes de

potência, DC e RF, são utilizadas na geração do plasma. O sistema de alimentação de gases para o interior da câmara possui três entradas. Uma para  $N_2$ , outra para  $(N_2+H_2)$  e a última para argônio.

A câmara é dividida em quatro partes: tampa, corpo principal, anel com passadores e base, vedados entre si por gaxetas de Viton<sup>®</sup>. Na tampa estão localizadas a válvula de alívio e, internamente, a haste do ânodo. Entre a placa do ânodo e o porta-amostras (cátodo) foi ajustado um espaçamento de 4 cm. O corpo principal da câmara é formado por um cilindro oco com 30 cm de altura, 20 cm de diâmetro interno.



Figura 3.1: Fotografia do sistema de nitretação a plasma: ① fonte de tensão DC; ② fonte de tensão RF; ③ entrada de gases; ④ câmara principal; ⑤ controladores de fluxo e medidores de pressão; e ⑥ válvulas.

Os controladores de fluxo e de pressão estão fixados no anel de passadores, que possui 6 cm de altura e diâmetro igual ao do corpo principal, sendo refrigerado com água. A eletrônica de controle e de medida, associada a estes sensores, está localizada em um *rack* auxiliar.

A Figura 3.2 (a) mostra a câmara aberta, com o anel de passadores montado na base. Podem ser vistas as quatro entradas para gases, sendo duas de baixo fluxo, controladas por fluxímetros (marca MKS, modelo 1179), e duas de alto fluxo, chaveadas por válvulas magnéticas com solenóide (marca Asca). Estão instalados dois medidores de pressão, um do

tipo Pirani (marca Edwards) e um do tipo pressostato capacitivo (marca MKS, modelo 722A). No anel ainda se localizam a válvula de ajuste fino (*bypass*) e a válvula principal do sistema de bombeamento. Uma grade foi fixada no *shield* para proteção desses medidores contra a radio-frequência. Acima da grade é mostrado o porta-amostras.

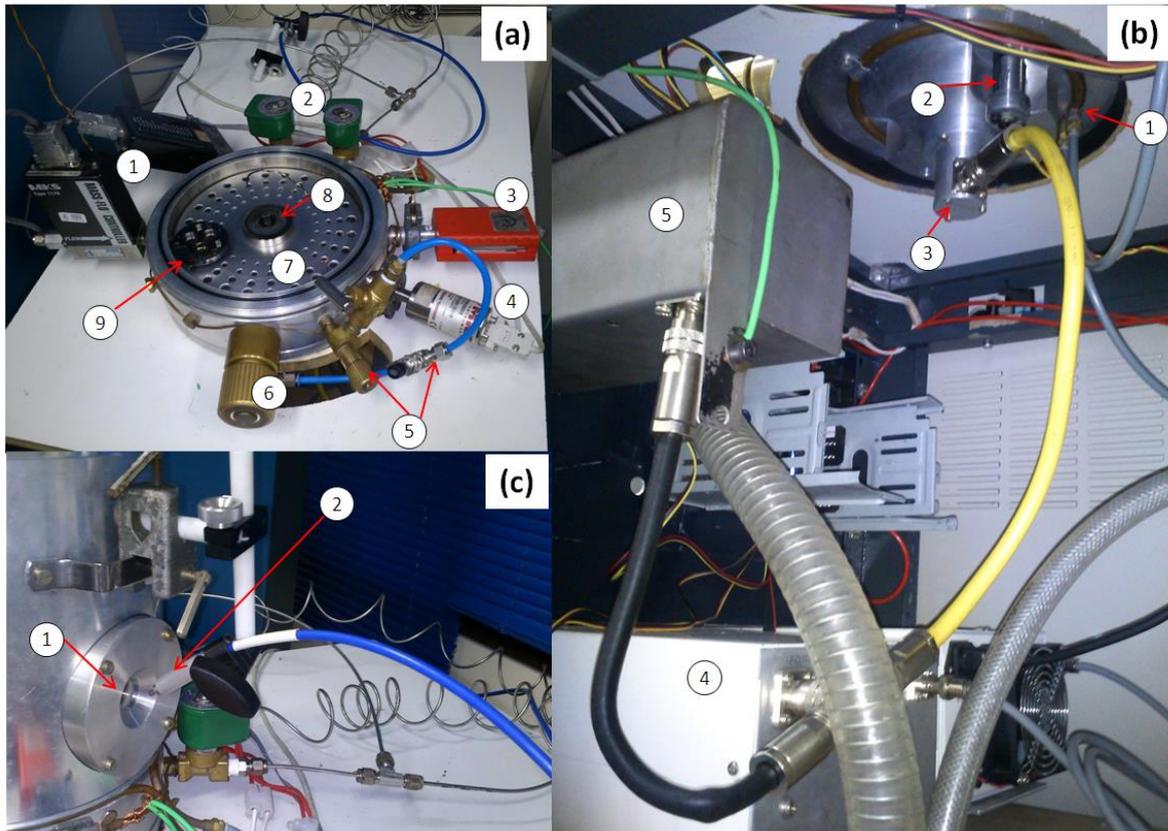


Figura 3.2: (a) ① fluxímetros; ② válvulas solenóides; ③ parani; ④ pressostato; ⑤ válvula *bypass*; ⑥ válvula principal; ⑦ grade proteção RF, ⑧ *shield*; e ⑨ porta-amostra. Em (b): ① sistema de refrigeração; ② entrada termopar; ③ entrada fonte; ④ fonte RF; e ⑤ capacitor variável. Em (c) ① janela de quartzo e ② fibra óptica do espectrômetro óptico.

A Figura 3.2 (b) apresenta a vista inferior da câmara, também refrigerada com água, em que se localiza a entrada do termopar do tipo K (Cromel/Alumel). Inicialmente o sistema era equipado somente com este termopar, mas no decorrer do trabalho foi instalado um medidor de temperatura por detecção no infravermelho (marca *Raytec*), que permite registrar a variação de temperatura durante o processo de nitretação. Na Figura 3.2 (b) observa-se a conexão externa do cátodo, neste caso, conectada à fonte de RF e ao capacitor externo.

Na Figura 3.2 (c), observa-se a fibra óptica acoplada ao espectrômetro (marca *Ocean Optics*), direcionada para a janela de quartzo de forma a permitir a aquisição das linhas de emissão do plasma nas diferentes condições de mistura dos gases utilizados para a nitretação.

## Porta-amostras Minimização do Efeito de Bordas

A nitretação a plasma depende das geometrias do porta-amostras e das amostras. Como o plasma acopla melhor em pontas, devido ao campo elétrico mais intenso nestes locais, obtém-se um indesejado *efeito de bordas* no processo de nitretação, causando inhomogeneidades na espessura das áreas nitretadas devido a presença de irregularidades, bordas e pontas finas nas amostras.<sup>37</sup>

Para minimizar este efeito e obter recobrimento regular da superfície, foi confeccionado um porta-amostras com rebaixos, ajustados às dimensões das amostras, de forma que sua superfície ficasse alinhada com a do porta-amostras. A Figura 3.3 (a) mostra o diagrama do porta-amostras produzido. A Figura 3.3 (b) mostra uma fotografia do porta-amostras com a posição do termopar e a Figura 3.3 (c) ilustra o plasma ligado sobre o porta-amostras vazio.

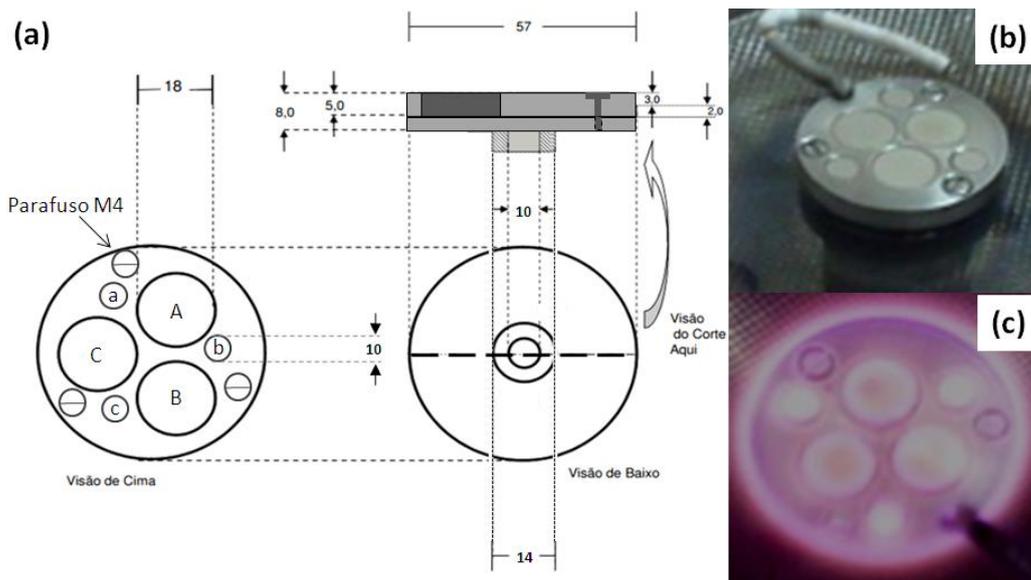


Figura 3.3: (a) diagrama do porta-amostras: A, B e C são as posições das amostras com diâmetro de 18 mm; a, b e c são as posições das amostras com diâmetros de 10 mm, (b) porta-amostras e termopar, (c) porta-amostras com plasma ligado.

## Variação da densidade de corrente elétrica

Para que haja formação de plasma, é necessário que as distâncias entre partes condutoras no interior da câmara do sistema sejam muito maiores que o comprimento de Debye,  $\lambda_{De}$ .<sup>38</sup> O  $\lambda_{De}$  é a distância máxima em que um espécime carregado pode influenciar outro espécime dentro do plasma. Seu valor típico de interesse na nitretação a plasma é da ordem de  $10^{-4}$  m.

A fim de se obter duas densidades de corrente elétrica diferentes para cada temperatura de nitretação, foram produzidos dois porta-amostras com áreas de nitretação diferentes. Um porta-amostras foi projetado para permitir a produção de plasma em sua superfície e entre sua parte inferior e o *shield*, de modo que a densidade de corrente na superfície ficasse reduzida. O outro porta-amostras foi projetado para permitir a produção de plasma somente em sua superfície. As amostras produzidas na primeira geometria foram denominadas DCI (*densidade de corrente inferior*) e as produzidas na segunda configuração, DCS (*densidade de corrente superior*).

A Figura 3.4 mostra a intensidade do campo elétrico em torno dos dois porta-amostras, obtida por simulação com o programa FEMM 4.2.<sup>39</sup> A Figura 3.4 (a) mostra a simulação feita para o porta amostra com plasma na região inferior, e a Figura 3.4 (b) mostra a simulação para o porta amostra em que foi minimizado (ou anulado) o plasma na região inferior. A escala de cores indica as intensidades do campo nas diferentes regiões, quando a tensão aplicada é de 200 V. A área sobre a qual estabiliza o plasma no porta-amostras DCI foi de 70 cm<sup>2</sup> e a área no DCS foi de 38 cm<sup>2</sup>.

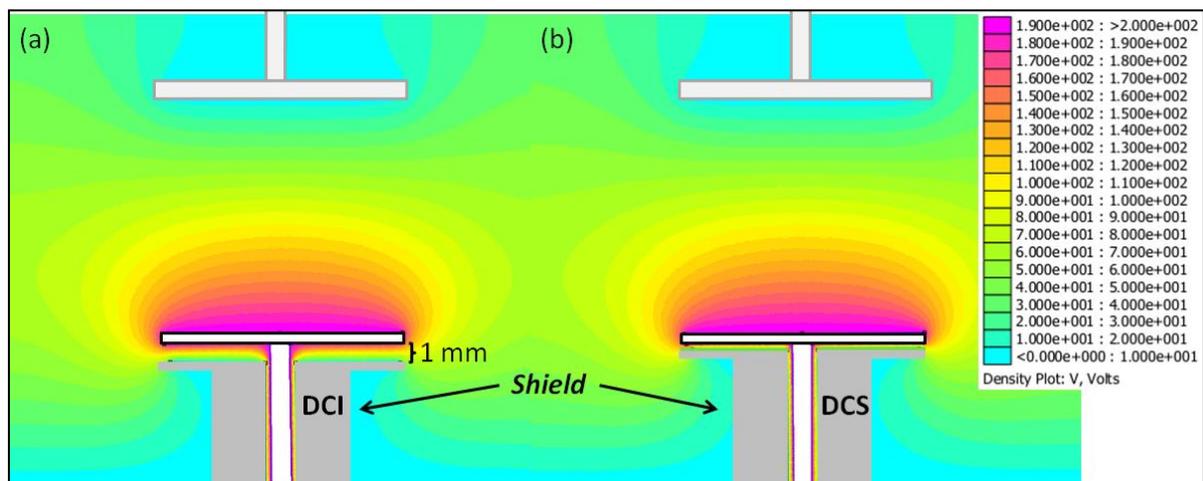


Figura 3.4: Simulação campo elétrico para os porta-amostras DCI e DCS.

### 3.2.2 Nitretação das Amostras de Aço AISI H13

Foram produzidos dois conjuntos de amostras: (i) seis lotes de três amostras para nitretação utilizando temperaturas e densidades de corrente diferentes, e (ii) um lote de três amostras, utilizado para os desbastes sequenciais, que permitiram a identificação das fases em função da profundidade da camada nitretada.

Antes de cada nitretação a câmara foi bombeada durante uma noite, para atingir a pressão de base de 2,7 Pa ( $2 \cdot 10^{-2}$  Torr) e limpeza catódica com argônio (*etching*) em 350°C, durante 30 minutos, com pressão estática de 800 Pa (6 Torr). Após novo bombeamento sem quebra de vácuo, foi introduzida a mistura 80% de N<sub>2</sub> e 20% de H<sub>2</sub>, até atingir a pressão de 866 Pa (6,5 Torr). A pressão de trabalho era ajustada com a válvula *bypass*, mantendo a soma dos fluxos de entrada dos gases estável em 20 sccm. As amostras dos conjuntos (i) e (ii) foram submetidas à nitretação por 5 horas, mudando-se apenas as temperaturas e as densidades de corrente, conforme descrito a seguir.

As amostras do conjunto (i) foram nitretadas nas temperaturas de 400, 430 e 480 °C (medidas com emissão no infravermelho). As amostras do conjunto ii) foram nitretadas a 450 °C (medida com termopar).

A Figura 3.5 mostra os valores das densidades de corrente associadas com as temperaturas de nitretação

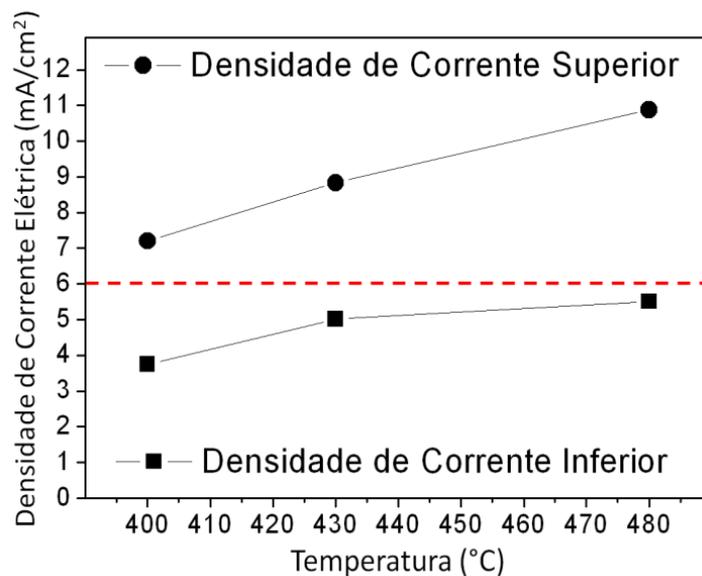


Figura 3.5: Densidades de corrente DCI e DCS, utilizadas nos processos de nitretação do conjunto (i).

Na Figura 3.5 a linha vermelha tracejada indica a condição adotada neste trabalho para separar as nitretações utilizando densidades de corrente inferior (DCI) e densidades de corrente superior (DCS). A Tabela 3.2 indica as temperaturas, as intensidades de corrente elétrica, as densidades de corrente e as tensões em cada uma das condições de nitretação do conjunto de amostras (i). As amostras do conjunto (ii) foram nitretadas com densidade de corrente de 4,1 mA/cm<sup>2</sup> e tensão de 347 V.

Tabela 3.2: Parâmetros de nitretação do conjunto de amostras (i).

Amostras	Temperatura (°C)	Intensidade de corrente elétrica (mA)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tensão (V)
DCI400	400	262	3,7	309
DCS400		274	7,2	332
DCI430	430	351	5,0	330
DCS430		336	8,8	361
DCI480	480	385	5,5	372
DCS480		414	10,9	372

### 3.2.3 Preparação de Amostras Para Análises

As amostras do conjunto (i) e do conjunto (ii) foram preparadas de modo diferentes para as análises, e serão apresentadas individualmente.

#### Conjunto (i)

Neste conjunto as amostras foram caracterizadas inicialmente por análises não destrutivas, e depois sofreram os ensaios destrutivos. Um grupo foi usado para a caracterização da superfície nitretada por *GIXRD*, *CEMS* e *NRA* enquanto o outro foi usado para as análises de *GDOES*. Após as caracterizações, as amostras foram submetidas a ensaios em tribômetro para avaliação de coeficiente de atrito e desgaste mecânico e medidas de perfilometria. As amostras foram então cortadas, embutidas para expor a seção transversal, lixadas e polidas para as medidas de dureza instrumentada. Após ataque com Nital foi caracterizada a textura das camadas visíveis na seção transversal com auxílio do MEV.

#### Conjunto (ii)

Uma das amostras do conjunto (ii) foi cortada conforme a geometria indicada na Figura 3.6.

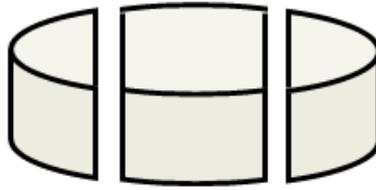


Figura 3.6: Cortes para análises do conjunto (ii).

O perfil de distribuição de fases em profundidade foi obtido na peça central. As peças laterais foram embutidas com a seção transversal voltada para cima, lixadas e polidas, e então usadas para caracterizar a textura da seção transversal, o perfil de concentração elementar e a dureza.

Para obter o perfil de distribuição de fases em função da profundidade, foram necessários passos de desbastes sequenciais, revelando, a cada passo, uma nova superfície para a análise de fases por *CEMS* e *GIXRD*. A fim de garantir o paralelismo da superfície nos desbastes, foram feitas marcas de indentação nas laterais da amostra, utilizando uma ponteira de diamante (Berkovich) e o porta-amostras de precisão micrométrica do ultramicrodurômetro (Shimadzu, modelo DUH211S). As marcas de referência foram feitas de 10 em 10  $\mu\text{m}$  a partir da superfície até a profundidade de 100  $\mu\text{m}$ , em 3 posições no perímetro da amostra. Para obter a espessura da camada desbastada, as marcas de indentação foram medidas em um microscópio óptico (Zeiss AxioTech) e a profundidade de desbaste foi calculada como a média das medidas nas laterais, corrigidas geometricamente, conforme indicado na Figura 3.7.

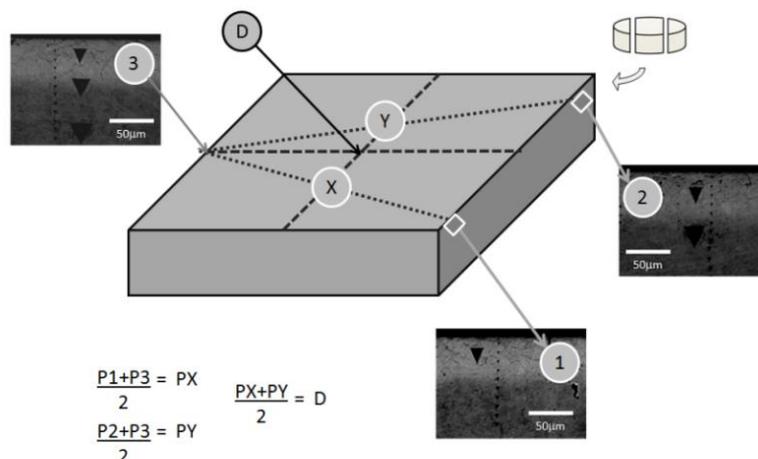


Figura 3.7: Controle dos desbastes usando indentações nas laterais da amostra.

O desvio padrão das medidas de profundidade permitiu estimar o desvio do paralelismo e a incerteza na espessura das camadas removidas. Um exemplo do registro das medidas no microscópio óptico está mostrado na Figura 3.8. Os desbastes foram feitos com lixa grana 1000, e quando se chegava à profundidade desejada era usada lixa grana 2000. As micrografias foram comparadas com as imagens das laterais feitas antes do desbaste e quantificadas utilizando o programa *ImageJ*®. Foram caracterizadas as profundidades de  $4\pm 3\mu\text{m}$ ,  $8\pm 1\mu\text{m}$ ,  $11\pm 2\mu\text{m}$ ,  $14\pm 1\mu\text{m}$ ,  $18\pm 0,1\mu\text{m}$ ,  $22\pm 0,6\mu\text{m}$ ,  $28\pm 2\mu\text{m}$ ,  $34\pm 4\mu\text{m}$ ,  $45\pm 3\mu\text{m}$ ,  $50\pm 2\mu\text{m}$ ,  $56\pm 2\mu\text{m}$ ,  $60\pm 2\mu\text{m}$ ,  $65\pm 1\mu\text{m}$ ,  $72\pm 1\mu\text{m}$ .

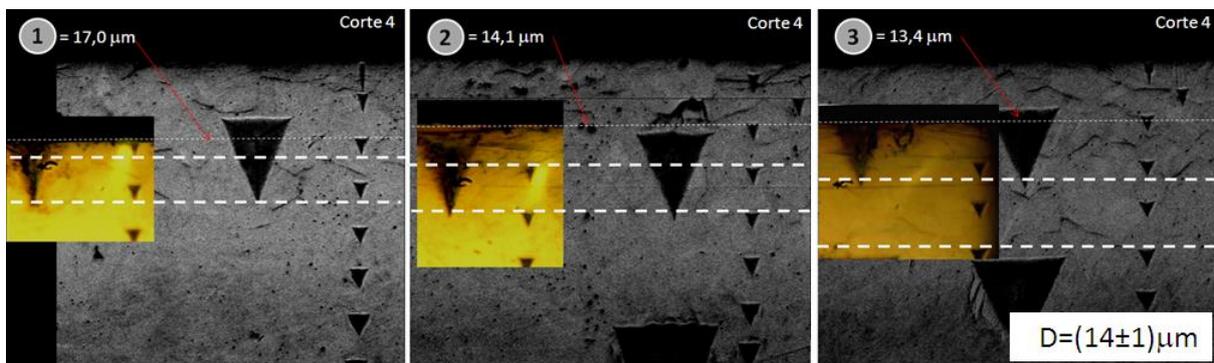


Figura 3.8: Micrografia de MEV indicando as indentações e as medidas das laterais da amostra na profundidade  $(14\pm 1)\mu\text{m}$ . As inserções indicam imagens de microscopia óptica utilizada para o acompanhamento dos desbastes.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

Esta seção apresenta a descrição resumida de cada uma das técnicas analíticas utilizadas na caracterização das amostras.

#### 3.3.1 Difração de raios X por incidência rasante (*GIXRD*)

A difração de raios X é uma das técnicas mais antigas para caracterização de materiais cristalinos. A geometria de incidência rasante (Seeman-Bohlin ou *GIXRD*) é mais adequada para análises de revestimentos finos, porque privilegia a difração em fases próximas da superfície. O feixe de raios X é ajustado em um ângulo rasante ( $\alpha$ ) em relação à superfície da amostra, obtendo-se a difração com o detector em  $(2\theta - \alpha)$ , o que corresponde a grãos subsuperficiais com planos cristalográficos alinhados na condição de Bragg, conforme indicado na Figura 3.9. Neste trabalho os ângulos entre o feixe incidente e a superfície da

amostra foram de  $2^\circ$  e  $6^\circ$ , alcançando as profundidades aproximadas de  $0,6$  e  $1,6 \mu\text{m}$ , respectivamente, calculados para amostras de ferro.<sup>40</sup>

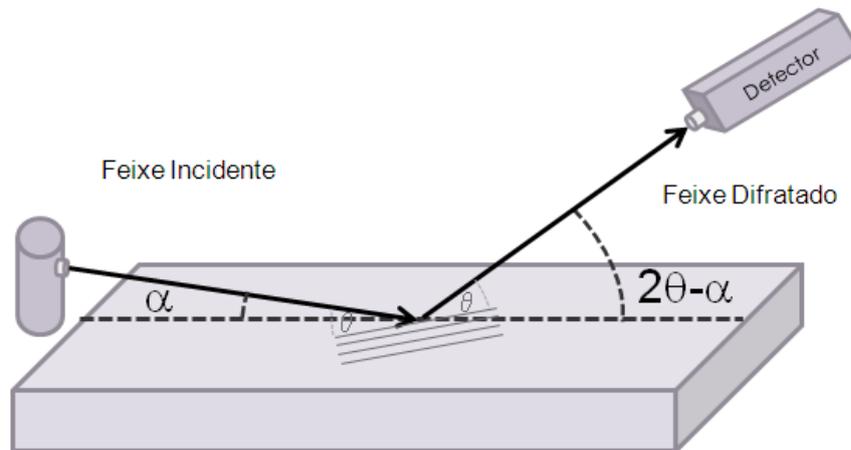


Figura 3.9. Geometria Seeman-Bohlin para difração de raios X por incidência rasante.<sup>40</sup>

Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000) equipado com acessório para medida de filmes finos. A radiação utilizada foi  $\text{Cu-K}\alpha$ , o passo foi de  $0,05^\circ$  e o tempo por passo de 5 segundos, a tensão no tubo de raios X foi de 40 kV e a corrente elétrica de 35 mA.

### 3.3.2 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS)

A espectroscopia Mössbauer é usada para análise de fases contendo ferro. O sistema de espectroscopia consiste de uma fonte radioativa que é movimentada para frente e para trás, de forma a modificar a energia dos raios  $\gamma$  para que possam ser absorvidos ressonantemente pelos núcleos dos átomos de ferro da amostra.

O efeito Mössbauer é baseado na absorção de radiação ressonante de raios  $\gamma$  sem recuo do núcleo. Nas emissões nucleares de fótons  $\gamma$  com energias entre 10 – 100 keV, a energia do recuo é relativamente pequena, e em geral insuficiente para criar um fônon.<sup>41</sup> Desta forma, ocorre uma emissão sem recuo, ou fluorescência nuclear ressonante (efeito Mössbauer).<sup>42</sup>

Essa radiação emitida pelos núcleos de ferro contém as características da sua vizinhança, permitindo identificar as fases que contém este elemento em sua estrutura.

Na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , o estado excitado ( $I=3/2$ ) é populado a partir do decaimento de  $^{57}\text{Co}$  de acordo com a Figura 3.10. Quando o núcleo absorvedor retorna ao

estado fundamental, a energia adquirida quando passou para o estado excitado pode ser perdida através da emissão de um fóton  $\gamma$  ou através da emissão de um elétron de conversão. A desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$  e os processos subsequentes como a emissão de elétrons Auger, de elétrons de conversão, de raios  $\gamma$  e de raios X, são mostrados na Figura 3.10. Quando elétrons de conversão são medidos, a técnica é denominada CEMS (Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão).

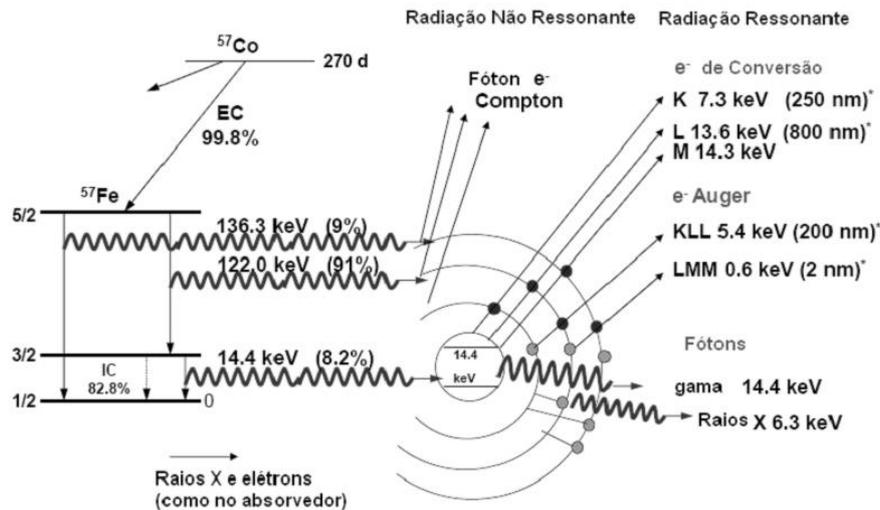


Figura 3.10 Esquerda: Esquema de decaimento de  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$  (E.C indica a captura de um elétron pelo núcleo de cobalto). Direita: Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$  (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes.<sup>41,42</sup>

Os parâmetros hiperfinos que podem ser extraídos do espectro (campo hiperfino, desdobramento quadripolar e deslocamento isomérico) são específicos de uma dada fase. Detalhes do significado destes parâmetros encontram-se nas referências.<sup>41,42</sup>

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada na configuração de retroespalhamento detectando elétrons de conversão para caracterizar as regiões próximas da superfície (*CEMS*). Os elétrons de conversão de 7,3 keV são provenientes de uma profundidade máxima de 0,2  $\mu\text{m}$ .<sup>43</sup> Neste trabalho foi utilizada uma fonte de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  para emitir os raios  $\gamma$  de 14,4 keV resultantes do decaimento de  $^{57}\text{Fe}$  e investigar as fases de ferro. Os espectros foram ajustados utilizando o programa *WinNormos* sob a plataforma *IGOR*<sup>®</sup>.

### 3.3.3 Análise por Reação Nuclear (NRA)

A técnica de análise por reação nuclear possibilita medir a concentração atômica de camadas superficiais contendo elementos leves acelerando-se íons com energia na faixa de 0,1 – 10 MeV.

Quando um íon,  $a$ , atinge um átomo,  $A$ , com uma energia ressonante específica,  $E_R$ , pode ocorrer uma reação nuclear. Um núcleo excitado intermediário,  $I^*$ , é formado e decai para um estado fundamental,  $B$ , emitindo uma partícula,  $b$ , que pode ser um fóton  $\gamma$  e/ou um íon ( $H^+$ ,  $He^{2+}$ ) com energias específicas. Essa reação é escrita na forma abreviada  $A(a,b)B$ .<sup>44</sup>

Aumentando progressivamente a energia dos íons incidentes acima de  $E_R$ , a perda de energia faz com que a condição ressonante seja satisfeita em camadas localizadas sucessivamente mais abaixo da superfície do material. Assim, os produtos da reação detectados para energias de incidência mais altas são originadas em profundidades progressivamente maiores.

As medidas de reação nuclear foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, utilizando o acelerador *High Voltage Engineering Europa* de 500 keV.

A reação utilizada para obtenção dos perfis em profundidade do nitrogênio nas amostras foi  $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ , cuja energia de ressonância é de 278 keV, com  $\gamma$  detectada de 6,82 MeV. A máxima energia de aceleração utilizada foi de 288 keV, a profundidade máxima medida foi 50 nm.

Para quantificar o teor de nitrogênio, foi feita a calibração com um padrão de  $Si_3N_4$  sob as mesmas condições experimentais das amostras.

Utilizando o programa SRIM, foram obtidas as seções de choque nuclear de prótons interagindo com átomos de nitrogênio, ferro e do silício (padrão), assim como o poder de frenagem. A partir desses dados foi feita uma interpolação, propiciando a determinação dos valores desses parâmetros para as energias de interesse, que é de 278 keV para a secção de choque nuclear e o poder de frenagem na faixa de energia entre 274 a 284 keV.

### 3.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES)

A análise de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) permitiu avaliar qualitativamente a concentração de vários elementos em profundidade até algumas dezenas de micrômetros. Essa técnica utiliza o fenômeno de desbaste por plasma

(*sputtering*) e os átomos removidos da região a ser analisada migram para o plasma, onde são excitados por colisões com elétrons ou com átomos do gás (Ar).

O espectro luminescente permite identificar os átomos de acordo com a energia de suas linhas de emissão óptica. À medida que ocorre o desbaste, o sistema de detecção adquire de tempos em tempos o espectro de emissão óptica. Como as intensidades das linhas de emissão estão relacionadas com a concentração dos elementos, as intensidades graficadas em função do tempo de desbaste correspondem a um perfil de concentração dos materiais que constituem a amostra em função da profundidade. A profundidade final da trincheira produzida durante o *sputtering* é medida por perfilometria.

O resultado final é um gráfico de intensidade da linha de emissão em função do tempo de desbaste da amostra. Duas conversões são realizadas nos dados. A primeira consiste em medir com perfilometria (anexo 6.2) a profundidade da cavidade formada e, supondo que a taxa de desbaste seja constante, transforma-se a escala de tempo em escala de profundidade. A segunda consiste em transformar a intensidade das linhas de emissão óptica em concentração do elemento desejado. Como não havia padrões disponíveis para os elementos medidos, apenas o teor de nitrogênio foi quantificado posteriormente, calibrando o início da curva com os resultados obtidos por reação nuclear (profundidade de análise 50 nm).

### **3.3.5 Microsonda Eletrônica com espectrômetro por dispersão em comprimento de onda (EPMA-WDS)**

Perfis quantitativos da concentração de nitrogênio nas seções transversais foram obtidos em uma microsonda eletrônica da marca JEOL modelo JXA 8230, equipada com espectrômetros por dispersão em comprimento de onda do tipo *EPMA-WDS* (do inglês *electron probe microanalysis/wavelength dispersive spectrometer*). Estes resultados foram obtidos no Laboratório de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X da Universidade Nacional de Córdoba durante missão de estudos (Capes-Mercosul, Projeto PCPP n°14/2011) em Córdoba, Argentina.

### **3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no microscópio JEOL modelo LV5800 do Laboratório de Microanálise. As estruturas da camada de compostos e das zonas de difusão foram identificadas por imagens de elétrons secundários

após aplicar uma solução reveladora de Nital 2 %. Os contrastes nas imagens de elétrons retroespalhados permitiram identificar precipitados e carbeto de metais na seção transversal dos revestimentos.

### 3.3.7 Ensaios de Atrito e Desgaste

Os ensaios de atrito e desgaste foram realizados em um tribômetro do tipo pino-sobre-disco, marca Plint modelo TE 79 multiaxis, atendendo a norma técnica ASTM G99.<sup>45</sup> Neste ensaio uma esfera de alumina (com dureza nominal de 27,2 GPa) foi utilizada como pino e a carga foi de 20 N. O disco foi rotacionado a 267 rpm. O coeficiente de atrito foi monitorado entre o pino e a superfície da amostra, utilizando uma célula de carga. O raio das trilhas foi de 5,5 mm, e os tempos de ensaio foram de 30 e 60 minutos. A Figura 3.11 (a) mostra a configuração dos ensaios de pino-sobre-disco.

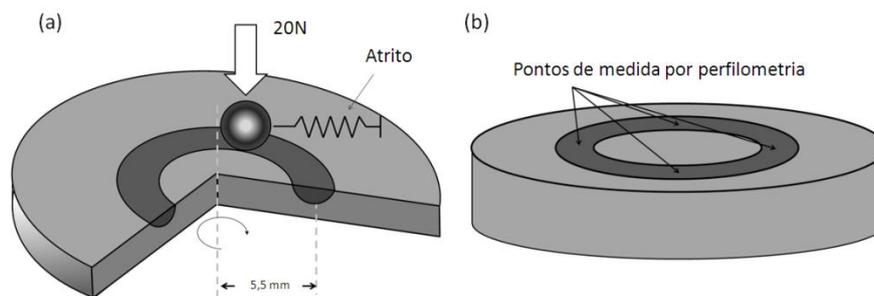


Figura 3.11: Desenho esquemático do ensaio pino-sobre-disco, mostrando (a) o raio e a carga utilizados, e em (b) os quatro pontos escolhidos para a medida da área removida da trilha.

Os perfis de desgaste foram medidos em um perfilômetro (marca Ambios XP2). Foram realizadas quatro medidas por trilha a fim de se obter uma média da área do material removido, como mostra a Figura 3.11 (b).

### 3.3.8 Testes Instrumentados de Dureza

O perfil de dureza das amostras foi obtido de ensaios instrumentados de dureza (ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-211S) em seção transversal das amostras. O ciclo de carga foi de um minuto, o de relaxamento de 5 s e o ciclo de descarga de um minuto, com carga máxima de 100 mN. O indentador de diamante utilizado foi do tipo Berkovich. Foram realizadas 6 medidas em cada profundidade, aumentando o número de medidas para 10 em regiões que apresentavam maior dispersão na dureza obtida.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do aço AISI H13 nitretado a plasma utilizando diferentes condições de temperaturas de substrato e densidades de corrente no processamento. As caracterizações apresentam dados da distribuição de elementos e de fases em função da profundidade, propriedades mecânicas e tribológicas. O capítulo está dividido em três seções, contendo as caracterizações: i) do substrato, ii) das amostras nitretadas nas diferentes condições de processamento e iii) da amostra que foi submetida a desbastes sequenciais para avaliar a distribuição de fases em função da profundidade e sua correlação com a dureza.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO AISI H13

A composição de fases do aço AISI H13 sem tratamento térmico (*como-recebida* STT) e com tratamento térmico e revenimento (CTT) foi identificada em medidas de *GIXRD* e *CEMS*.

#### 4.1.1 Análise de Fases por *GIXRD* – Amostras STT e CTT

A Figura 4.1 mostra os difratogramas do aço AISI H13, no modo *GIXRD*, antes e depois do tratamento térmico. A linha cinza refere-se à medida da amostra STT e a linha preta à amostra da condição de tratamento CTT. A inserção detalha os deslocamentos dos picos de baixa intensidade na região entre os ângulos  $63^\circ$  e  $85^\circ$ .

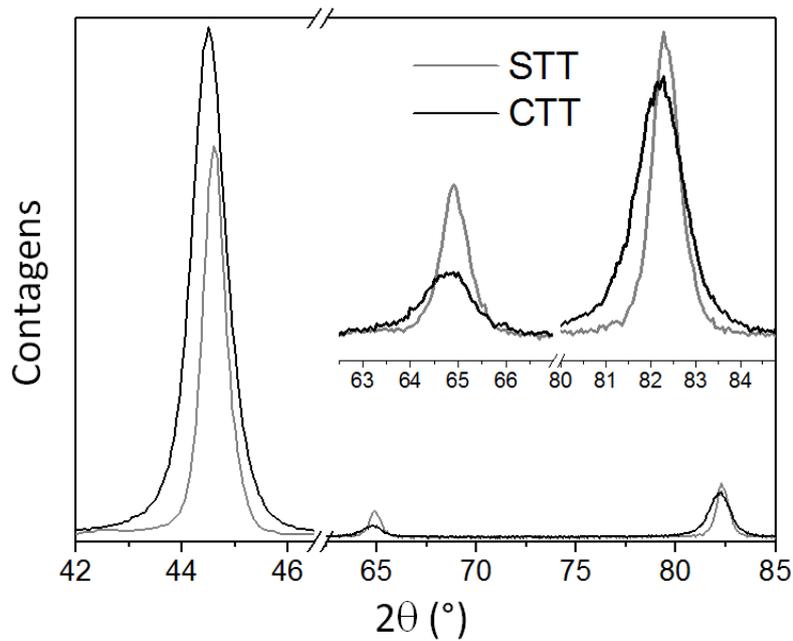


Figura 4.1: Resultados de *GIXRD* comparando o aço AISI H13 antes (STT) e depois do tratamento térmico e revenimento (CTT). A inserção detalha o alargamento e deslocamento dos picos de menor intensidade.

A comparação entre os difratogramas das amostras STT e CTT mostra que após o tratamento térmico houve um deslocamento para a esquerda nos picos que representam os planos da martensita. Segundo a literatura,<sup>28</sup> na têmpera ocorre um aumento da rede cristalina na direção do eixo *c* (transformação martensítica), resultando em uma rede tetragonal e não cúbica. Os resultados de *GIXRD* evidenciam que na amostra CTT ocorreu a transformação para martensita. O difratograma da amostra STT pode ser interpretado como ferrita, embora as análises por *CEMS* mostram resultados compatíveis com a estrutura da martensita também para a amostra STT, como é apresentado a seguir.

#### 4.1.2 Análise de Fases Medida por *CEMS* – Amostras STT e CTT

Os resultados *CEMS* das amostras STT e CTT são mostrados na Figura 4.2, (a) e (b), respectivamente.

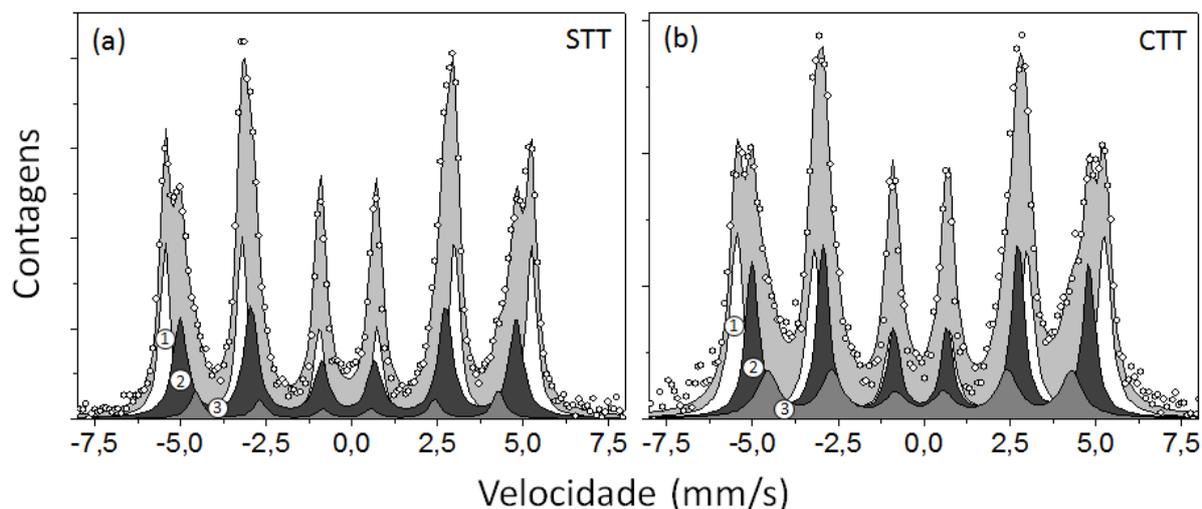


Figura 4.2: Espectros *CEMS* das amostras do aço AISI H13: em (a) STT, e em (b) CTT.

Nos espectros *CEMS* apresentados, os dados experimentais são representados por símbolos abertos e a linha contínua superposta a estes pontos é o resultado dos ajustes por soma dos espectros parciais, indicados pelos símbolos ①, ② e ③, que mostram os diferentes sítios do ferro na martensita. Os resultados *CEMS* mostram que, tanto a amostra CTT como a STT só podem ser ajustadas com três sextetos conforme sugerido por Ron,<sup>46</sup> não admitindo o ajuste com o único sexteto da ferrita.

A Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados no ajuste (campos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (IS), deslocamentos quadripolares (QS), larguras de linha ( $\Gamma$ ) e áreas relativas) junto com a referência bibliográfica, de onde foram obtidos os valores iniciais dos parâmetros para ajuste da martensita.<sup>46</sup> Os valores de deslocamento isomérico são referentes ao  $\alpha$ -Fe.

Tabela 4.1: Parâmetros de ajustes usados nos espectros Mössbauer para as amostras STT e CTT.

Amostra	Sítio	Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
STT	①	$\alpha'$ Fe	33,2	0,00	0	0,35	43
	②	$\alpha'$ Fe	30,4	0,00	0	0,50	50
	③	$\alpha'$ Fe	27,4	-0,03	0	0,42	7
CTT	①	$\alpha'$ Fe	33,2	0,01	0	0,48	41
	②	$\alpha'$ Fe	30,4	0,00	0	0,45	34
	③	$\alpha'$ Fe	27,5	-0,03	0	0,65	25
Referência/46	①	$\alpha'$ Fe	33,0	0,00	-	-	-
	②	$\alpha'$ Fe	30,4	0,14	-	-	-
	③	$\alpha'$ Fe	27,5	0,14	-	-	-

### 4.1.3 Dureza do Aço AISI H13 Amostras STT e CTT

As medidas dos ciclos de carga e descarga dos testes instrumentados de dureza realizados na superfície das amostras STT e CTT mostraram os resultados apresentados na Figura 4.3.

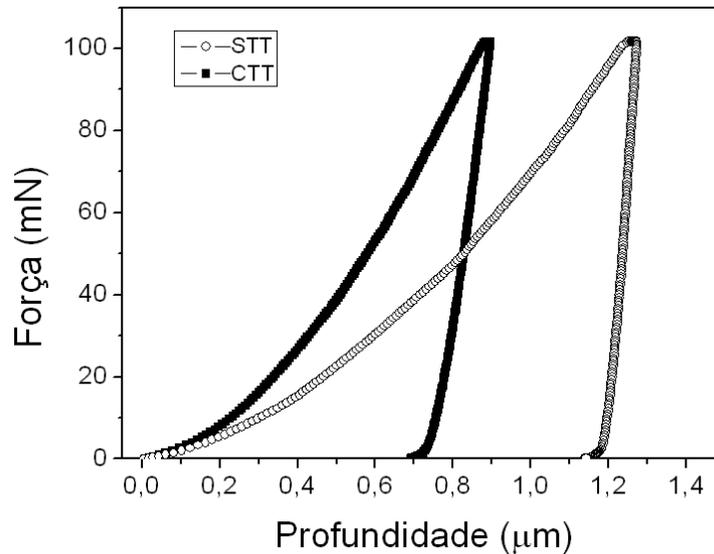


Figura 4.3: Testes instrumentados de dureza com ciclo de carga e descarga até 100 mN, para as amostras STT e CTT.

Sob a aplicação de uma carga máxima de 100 mN, o indentador atingiu uma profundidade de 1,2 μm na amostra STT enquanto que na amostra CTT, o indentador penetrou 0,9 μm. Os valores da deformação plástica residual (que indicam qualitativamente a dureza, quanto menor a deformação residual maior a dureza) mostram que a amostra CTT é mais dura que a amostras STT. A dureza da amostra STT foi  $2,5 \pm 0,1$  GPa e da amostra CTT foi  $6,2 \pm 0,2$  GPa.

### 4.1.4 Tribologia do Aço AISI H13 – Amostra CTT

Como o aço foi nitretado na condição CTT, uma amostra CTT foi submetida ao ensaio pino-sobre-disco para fins de comparação com as amostras nitretadas. O ensaio do tipo pino-sobre-disco permitiu determinar o desgaste da amostra e o coeficiente de atrito entre uma esfera de alumina e a amostra.

## Desgaste do aço AISI H13

O volume de desgaste foi calculado a partir da área da seção transversal da trilha de desgaste, que foi medida em quatro posições ao longo da trilha, cruzando os sulcos na amostra. A Figura 4.4 (a) mostra o perfil provocada pelo pino em uma das posições da trilha. Estão indicados os valores da área integrada e a profundidade máxima atingida para essa medida.

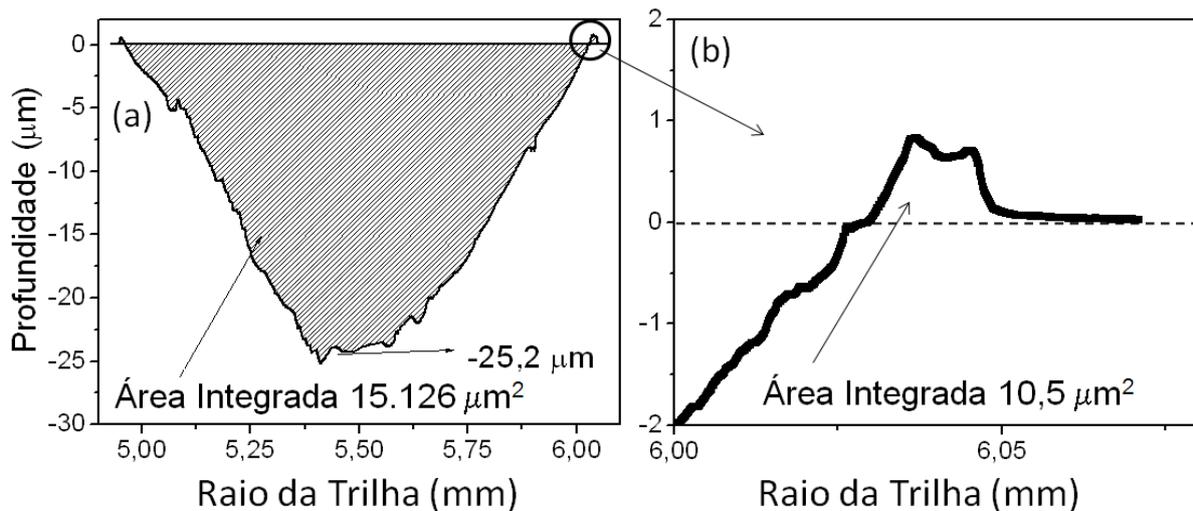


Figura 4.4: Perfil de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco por 30 minutos, em (a) região da trilha de desgaste, e em (b) área de material deslocado.

A área do material deslocado (*pile-up*) é mostrada na Figura 4.4 (b). A relação entre volume de material removido  $509 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  com o volume de material deslocado  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , mostra que o mecanismo abrasivo foi dominante no processo de desgaste, como também nas demais amostras submetidas a ensaios pino-sobre-disco neste trabalho.

A Tabela 4.2 mostra os resultados da área de desgaste médio, profundidade média, volume removido, a razão de desgaste  $k$ , os valores de área de material deslocado e volume de material deslocado da amostra CTT.

Tabela 4.2: Área do perfil do material deslocado, área do perfil de desgaste, profundidade máxima do perfil, volume deslocado, volume de desgaste e a razão de desgaste dimensional  $k$  medidos na trilha de desgaste da amostra CTT.

Área deslocada ( $\mu\text{m}^2$ )	Área de desgaste $\times 10^3$ ( $\mu\text{m}^2$ )	Profundidade máxima ( $\mu\text{m}$ )	Volume deslocado $\times 10^{-3}$ ( $\text{mm}^3$ )	Volume de desgaste $\times 10^{-3}$ ( $\text{mm}^3$ )	$k$ $10^{-5}$ ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )
$5 \pm 3$	$14,7 \pm 0,2$	$24 \pm 1$	$0,2 \pm 0,1$	$509 \pm 8$	$9,2 \pm 0,1$

## Coeficiente de atrito do aço AISI H13

A Figura 4.5 mostra o comportamento do coeficiente de atrito no ensaio de pino-sobre-disco. Inicialmente ocorre um período de acomodação do pino na trilha (*bedding-in*). Após este período o coeficiente de atrito estabiliza em um valor médio de 0,69.

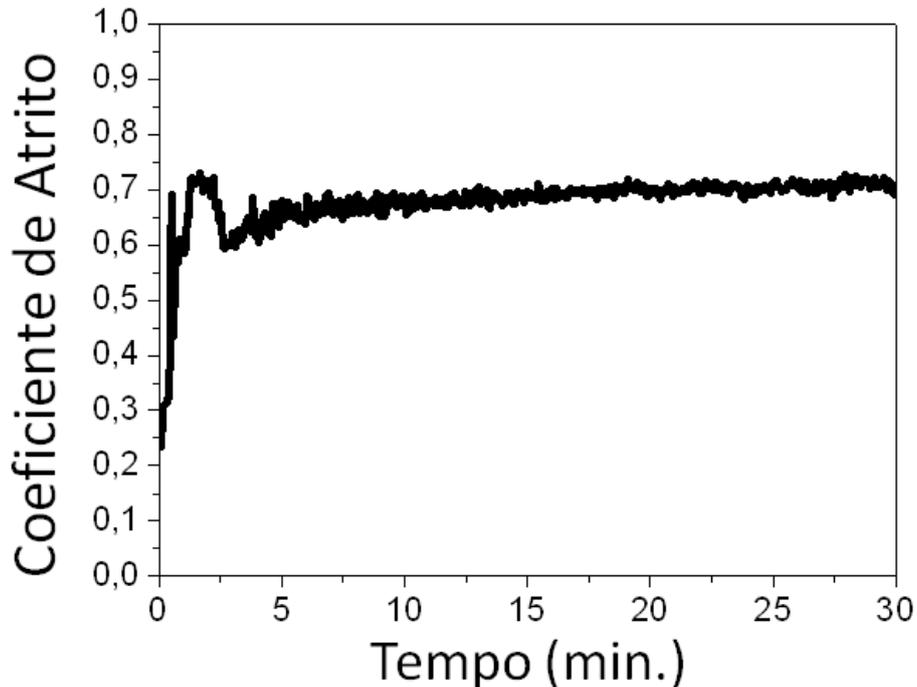


Figura 4.5: Comportamento do coeficiente de atrito entre a esfera de alumina e a amostra CTT no ensaio de pino-sobre-disco.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO AISI H13 NITRETADO EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE E TEMPERATURAS

### 4.2.1 Microestrutura das Seções Transversais (MEV)

A Figura 4.6 apresenta imagens de MEV, em modo de elétrons secundários, das seções transversais das amostras nitretadas nas temperaturas de 400, 430 e 480°C e com densidade de corrente superior (DCS) e inferior (DCI). As inserções mostram ampliações maiores, em vermelho são destacadas as espessuras das camadas de compostos, a direita dessa região encontra-se a zona de difusão.

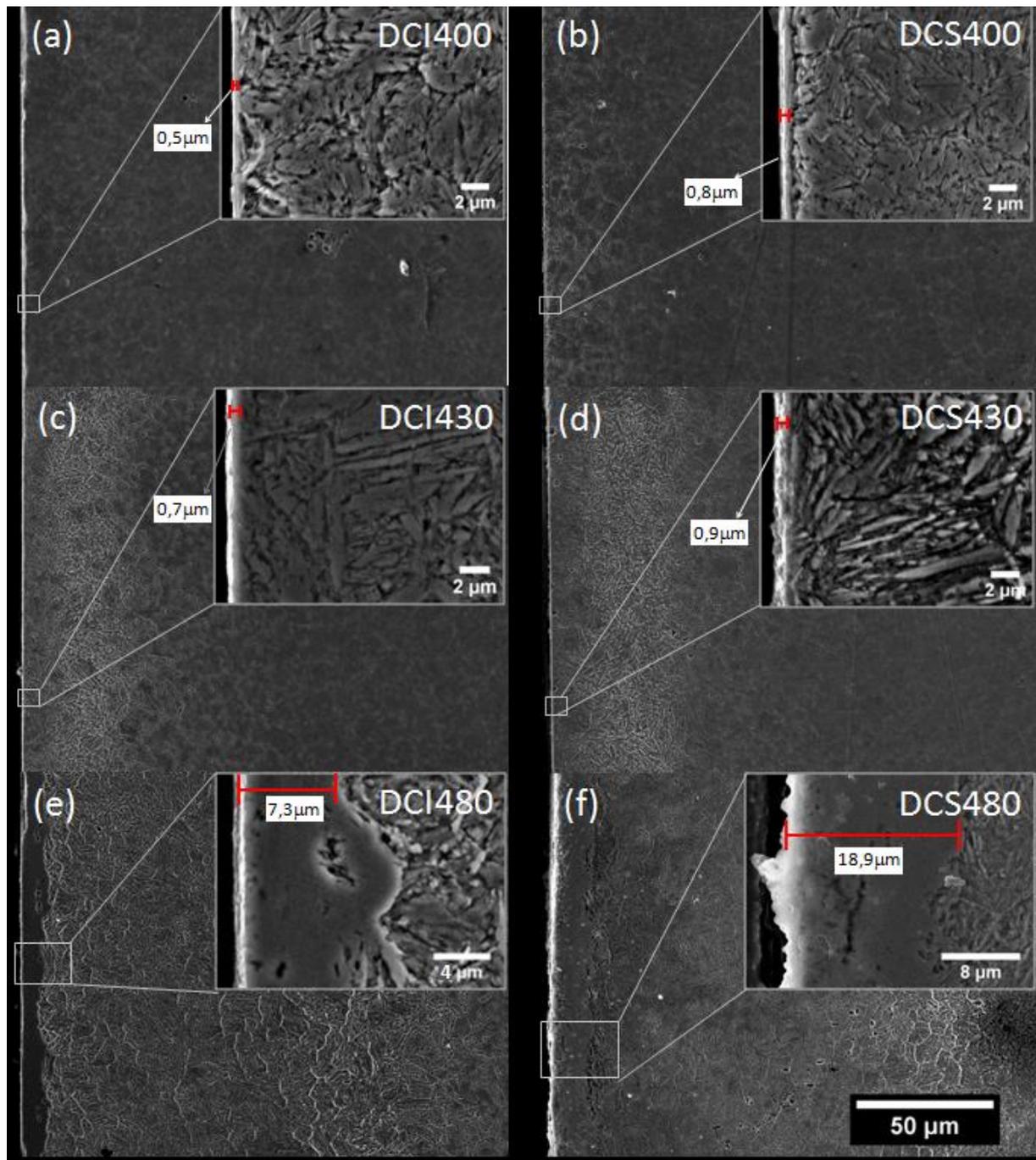


Figura 4.6: Micrografias no modo de elétrons secundários das seções transversais das amostras nitretadas: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. As barras vermelhas indicam as espessuras das camadas de compostos. A escala de 50  $\mu\text{m}$  em (f) vale para as seis micrografias maiores, as inserções têm escalas indicadas individualmente.

O ataque químico com Nital 2% permitiu observar que os diferentes processos de nitretação formaram camadas de compostos com diferentes espessuras. Em todas as amostras esta camada é seguida de uma zona de difusão. A Tabela 4.3 enumera as diferentes condições

de densidade de corrente e de temperaturas correlacionando-as com as espessuras das camadas de compostos e das zonas de difusão.

Tabela 4.3: Relação das temperaturas e densidades de corrente com as espessuras das camadas de compostos e das zonas de difusão.

Amostra	Temperatura (°C)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Espessura da camada de compostos (µm)	Espessura da zona de difusão (µm)
DCI400	400	3,7	0,5	40
DCS400		7,2	0,8	33
DCI430	430	5,0	0,7	79
DCS430		8,8	0,9	50
DCI480	480	5,5	7,3	213
DCS480		10,9	18,9	171

#### 4.2.2 Concentração de Nitrogênio e Composição Elementar (*NRA* e *GDOES*)

##### Concentração de Nitrogênio

A técnica de reação nuclear foi usada para se obter a concentração de nitrogênio dos primeiros 50 nm das amostras nitretadas, enquanto que a técnica *GDOES* mediu a concentração de nitrogênio até 1600 nm.

Na Figura 4.7, em (a), (b) e (c), são exibidos os resultados de concentração de nitrogênio em função da profundidade obtidos por *NRA* para as amostras nitretadas nas temperaturas 400, 430 e 480°C, respectivamente. Na Figura 4.7, em (d), (e) e (f), são apresentadas as curvas de intensidade de emissão óptica relativas ao nitrogênio em profundidades maiores. As setas indicam os valores das concentrações de nitrogênio das medidas de *NRA*. As linhas tracejadas verticais na Figura 4.7, em (d), (e) e (f) indicam as profundidades de 200 e 600 nm, que correspondem às profundidades típicas de amostragem com técnicas *CEMS* e *GIXRD*, cujos resultados são apresentados na próxima seção.

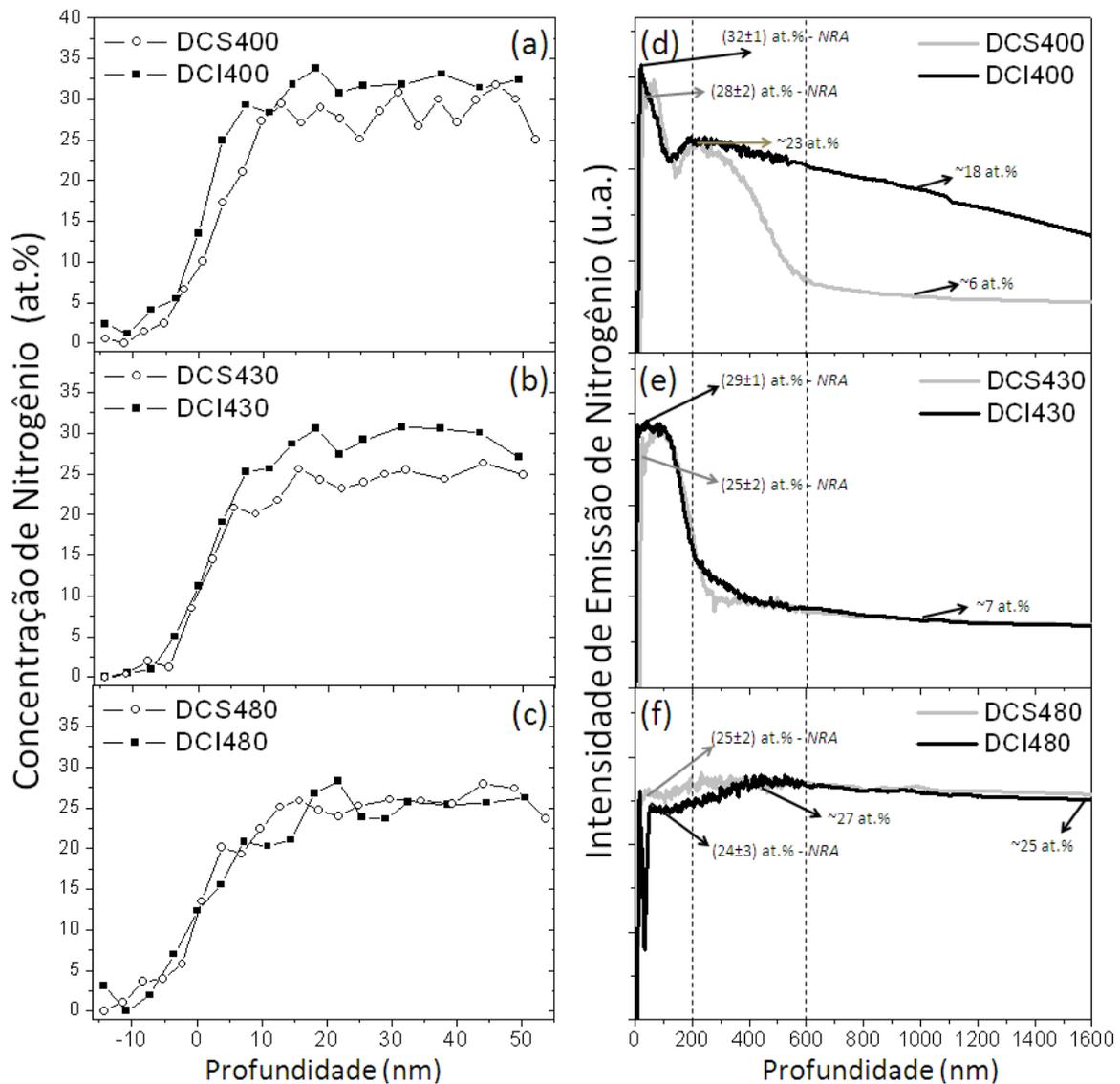


Figura 4.7: Perfis de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas com diferentes condições de temperatura e densidade de corrente, em (a), (b) e (c) medidos por *NRA* nos primeiros 50 nm, e em (d), (e) e (f) medidos por *GDOES* até 1600 nm.

Conforme observado nas medidas de *NRA*, as amostras nitretadas na menor temperatura apresentaram concentração de nitrogênio um pouco maior na camada mais próxima da superfície. A mudança na densidade de corrente não provocou diferenças nas concentrações de nitrogênio na superfície.

A Figura 4.7 (d) mostra os resultados de concentração de nitrogênio em profundidades maiores. Até 200 nm a concentração de nitrogênio se comporta de forma similar nas amostras DCI400 e DCS400 (23 at.%), mas em profundidades maiores a concentração cai para patamares diferentes. Na amostra DCS400, a concentração de nitrogênio diminuiu para 6 at.% na profundidade de 1000 nm, enquanto que na amostra DCI400 a concentração de nitrogênio diminuiu para 18 at.%.

Os perfis de concentração de nitrogênio das amostras DCS430 e DCI430, na Figura 4.7 (e), mostram um comportamento semelhante para ambas as condições de densidade de corrente aplicadas. Observa-se um patamar próximo a 30 at.% de nitrogênio na superfície que, a partir de 170 nm, decai rapidamente para a concentração de 7 at.%, típica da região da zona de difusão.

A Figura 4.7 (f) exibe os perfis de concentração de nitrogênio para as amostras DCS480 e DCI480. No momento da medida *GDOES* da amostra DCI480 o processo de desbaste (*sputtering*) apresentou uma descarga elétrica no plasma no início da análise, gerando uma diminuição da intensidade de sinal, simultânea com a redução no desbaste da amostra. Desta forma houve um deslocamento de 40 nm na medida de profundidade, permitindo supor que as intensidades de sinal de nitrogênio de ambas as amostras DCS480 e DCI480 são sobrepostas. Ambas as amostras apresentaram concentração de nitrogênio próxima de 25 at.% na superfície permanecendo aproximadamente estável em toda profundidade amostrada.

Entre as temperaturas estudadas, as amostras nitretadas na menor temperatura (400°C) apresentaram a maior influência das diferentes densidades de corrente em relação à concentração de nitrogênio desde a superfície até os 1600 nm analisados. As amostras nitretadas em 430 e 480 °C apresentaram pouca (ou nenhuma) influência da densidade de corrente na concentração de nitrogênio até a profundidade de 1600 nm.

A Tabela 4.4 resume a relação das diferentes densidades de corrente e temperaturas com as concentrações de nitrogênio das amostras nitretadas. As médias e desvios padrão das concentrações medidas por *NRA* foram calculados a partir dos valores encontrados entre 7 e 50 nm.

Tabela 4.4: Relação das diferentes temperaturas e densidades de corrente com as concentrações de nitrogênio na superfície (medidas por *NRA*).

Amostra	Temperatura (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Concentração de N (at. %) na superfície
DCI400	400	3,7	(32 ±1)
DCS400		7,2	(28 ±2)
DCI430	430	5,0	(29 ±1)
DCS430		8,8	(25 ±2)
DCI480	480	5,5	(24±3)
DCS480		10,9	(25±2)

### Perfis de Fe, C, Cr, O e N qualitativos, medidos por GDOES

As medidas de GDOES amostraram a distribuição elementar de Fe, C, Cr, O e N nos primeiros 4  $\mu\text{m}$  das amostras nitretadas. Entretanto, aqui serão apresentados apenas os resultados qualitativos até 800 nm, profundidade equivalente às espessuras das camadas de compostos.

A Figura 4.8 apresenta os perfis de distribuição elementar em função da profundidade para as amostras nitretadas nas temperaturas 400, 430 e 480  $^{\circ}\text{C}$ , nas duas faixas de densidade de corrente (DCS e DCI). A legenda indica as cores das curvas de cada um dos elementos analisados.

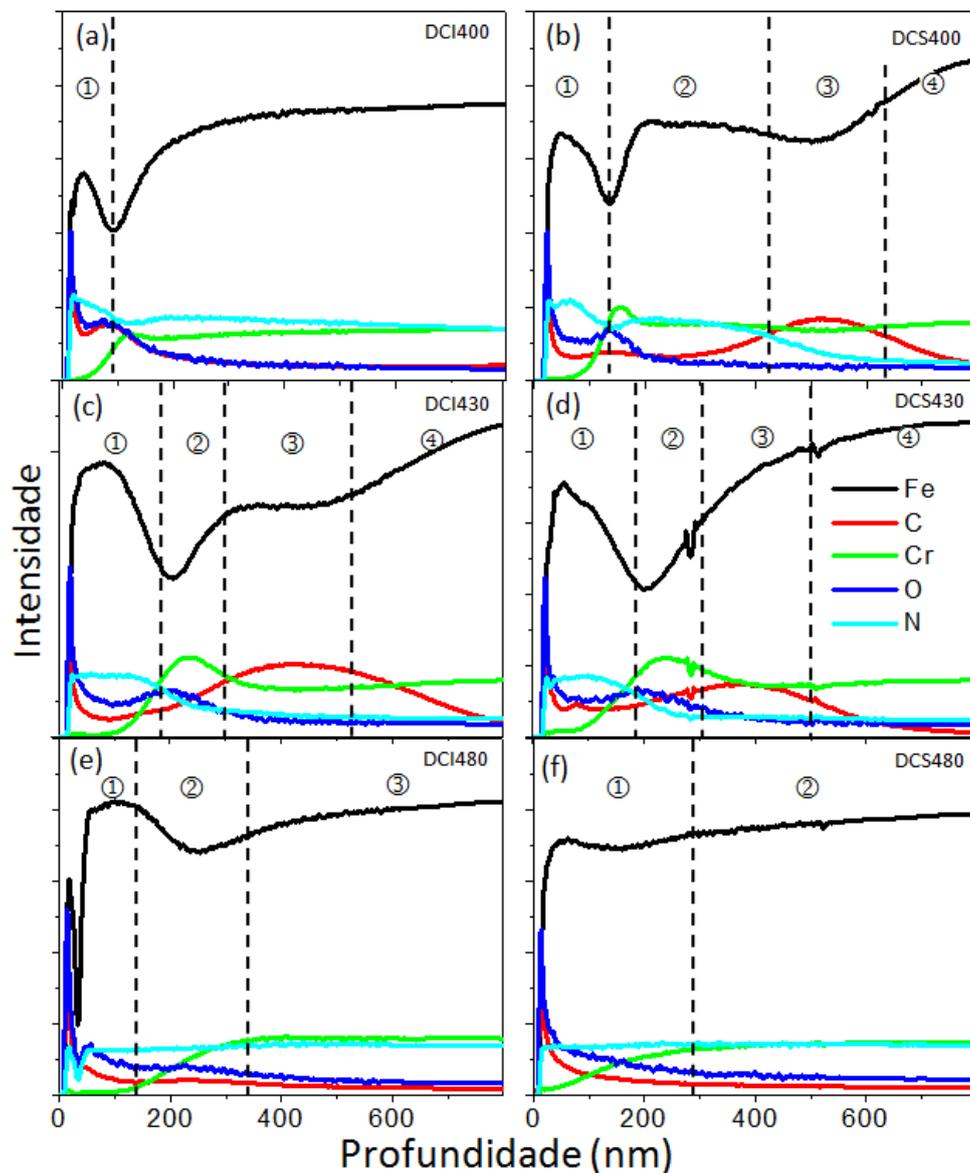


Figura 4.8: Perfis qualitativos de concentração dos elementos Fe, C, Cr, O e N medidas por GDOES. Os números indicam regiões com características semelhantes, discutidas no texto.

A Figura 4.8 (a) exibe a concentração dos elementos Fe, C, Cr, O e N na amostra DCI400. A concentração do elemento ferro apresenta um máximo na região ①, um mínimo ao redor de 100 nm e cresce de intensidade até um patamar. Perto da superfície, na região ①, a concentração de nitrogênio é maior do que nas outras regiões da amostra, apresentando um mínimo ao redor de 100 nm e decrescendo lentamente com o aumento da profundidade. O carbono e o oxigênio apresentam um máximo de concentração na superfície e em 100 nm, ambos seguem a mesma tendência decrescente no interior da amostra. A concentração de cromo aumenta a partir de 100 nm, atinge um máximo nesta região e segue um patamar. A correlação positiva entre ferro e nitrogênio na região ① é compatível com a presença de fases de nitretos na região próxima da superfície da amostra. O perfil de carbono, oxigênio e cromo indica a difusão destes elementos para o interior da amostra como consequência do processo de nitretação.

A amostra nitretada na temperatura de 400 °C com densidade de corrente superior, Figura 4.8 (b), mostra algumas diferenças com relação ao comportamento da concentração dos elementos da amostra anterior. O ferro e o nitrogênio apresentam dois patamares de alturas diferentes nas regiões ① e ②, separados por um mínimo na região ao redor de 150 nm. A partir da região ③, a concentração de nitrogênio decresce e a de ferro cresce. Os máximos para carbono e oxigênio, observados na condição DCI, são deslocados para profundidades maiores. O máximo do oxigênio deslocou-se de 100 para 150 nm, e o do carbono sofreu um deslocamento maior, passou de 100 nm para 550 nm. O mesmo deslocamento também foi observado para o cromo. Todos os deslocamentos são compatíveis com uma difusão destes elementos induzida pela formação dos nitretos. O mínimo observado na região ao redor de 150 nm para os elementos ferro e nitrogênio é acompanhado de um máximo dos elementos cromo e oxigênio, sugerindo a formação de fases contendo estes elementos. O mesmo argumento pode ser aplicado ao caso do carbono que mostra um enriquecimento na região de 550 nm.

As medidas de *GDOES* das amostras nitretadas na temperatura de 430 °C nas duas densidades de corrente (Figura 4.8 (c) e (d)) apresentam comportamentos semelhantes aos descritos para as amostras nitretadas na temperatura de 400°C. As principais diferenças são na espessura maior da camada rica em nitrogênio e ferro, na maior espessura das camadas ricas em cromo, oxigênio e carbono, e nas posições dos máximos destes elementos que são observados em posições diferentes. O máximo da concentração de cromo e oxigênio aumentou para 200 nm nas duas condições de nitretação nesta temperatura. A posição de máxima concentração de carbono diminuiu para 400 nm nos dois casos.

Na maior temperatura de nitretação, Figura 4.8 (e) e (f), a concentração de nitrogênio foi constante em toda a profundidade observada. Na amostra nitretada na densidade de corrente inferior, a concentração de ferro apresenta um mínimo ao redor de 250 nm, a mesma posição a partir da qual o cromo inicia o crescimento de sua concentração para atingir um patamar. O comportamento de carbono e oxigênio é similar e decrescente com o aumento da profundidade. A diferença para o caso da amostra nitretada na maior densidade de corrente nesta temperatura é a posição do crescimento da concentração de cromo que ocorre mais próxima da superfície. De maneira similar às nitretações anteriores, a formação dos nitretos parece induzir a segregação de cromo da região da superfície.

### 4.2.3 Formação de Fases (CEMS e GIXRD)

As análises utilizando *CEMS* identificaram as fases contidas na profundidade de 200 nm abaixo da superfície. A técnica de *GIXRD* permitiu amostrar profundidades de 600 nm e 1600 nm, nas incidências rasantes de  $2^\circ$  e  $6^\circ$ , respectivamente. As fases foram identificadas por comparação com as fichas do banco de dados PDF (do inglês *Powder Diffraction File*) administrado pelo *ICDD* (do inglês *International Center for Diffraction Data*).

#### Amostras DCI400 e DCS400

A Figura 4.9 exibe os espectros Mössbauer das amostras nitretadas na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , com densidade de corrente inferior em (a) (amostra DCI400) e densidade de corrente superior em (b) (amostra DCS400).

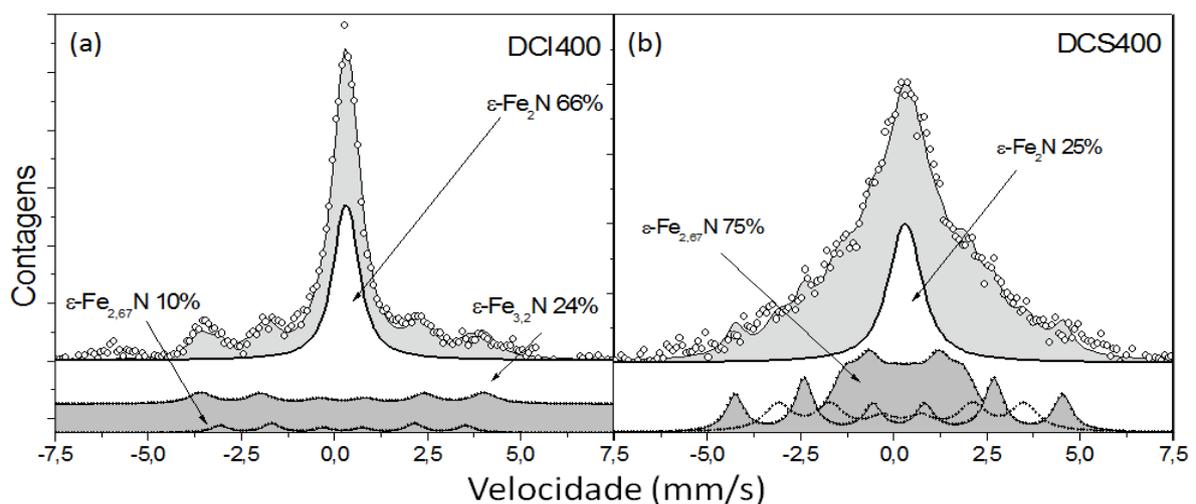


Figura 4.9: Espectros *CEMS* das amostras nitretadas na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , (a) densidade de corrente inferior DCI400 e (b) densidade de corrente superior DCS400.

Nos ajustes dos dados experimentais foram usados os parâmetros hiperfinos de Kopcewicz e colaboradores,<sup>47</sup> que caracterizaram diversas composições da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3,2</sub>N. Os espectros Mössbauer nestas condições de nitretação indicam a presença da fase  $\epsilon$  na camada de compostos de ambas as amostras. As diferenças observadas nos dois espectros são devidas a diferentes composições desta fase que são formadas em diferentes densidades de corrente. As composições e os parâmetros usados nos ajustes são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros de ajustes usados nos espectros *CEMS* para as amostras nitretadas em 400 °C.

400°C	Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área relativa (%)	Referência
DCI	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	-	0,42	0,31	0,70	66,8	
	$\epsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	20,5	0,35	0	0,55	9,7	
	$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	23,6	0,33	0	0,77	23,5	
DCS	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	-	0,42	0,31	0,90	25,4	47
		20,5	0,35	0	0,55	19,4	
	$\epsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	9,95	0,4	0	0,95	39,9	
		27,3	0,26	0	0,60	15,3	

Na Figura 4.10 (a) e (b) são apresentados os difratogramas das amostras DCI400 e DCS400, respectivamente, adquiridos nas incidências rasantes de 2° e 6°. Os gráficos de barras indicam a localização dos planos nos padrões do *PDF* das fases encontradas nas amostras.

A estrutura formada na amostra DCI400, observada no difratograma com incidência de 2°, foi atribuída à presença da fase  $\epsilon$ . As setas vermelhas na Figura 4.10 (a) enfatizam um alargamento nos picos que representam os planos (110) e (111), próximo à 38° e 43°, identificando a formação de mais de uma composição da fase  $\epsilon$ , Fe<sub>2</sub>N (PDF 73-2102) e Fe<sub>3</sub>N (PDF 73-2101). No difratograma medido com incidência de 6° (e, portanto amostrando uma profundidade maior), observa-se um aumento na contribuição dos picos correspondentes a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e uma diminuição na composição  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N. Este resultado indica a formação de fases mais pobres em nitrogênio em maiores profundidades, compatível com a diminuição da concentração de nitrogênio observada por *GDOES* nessa região.

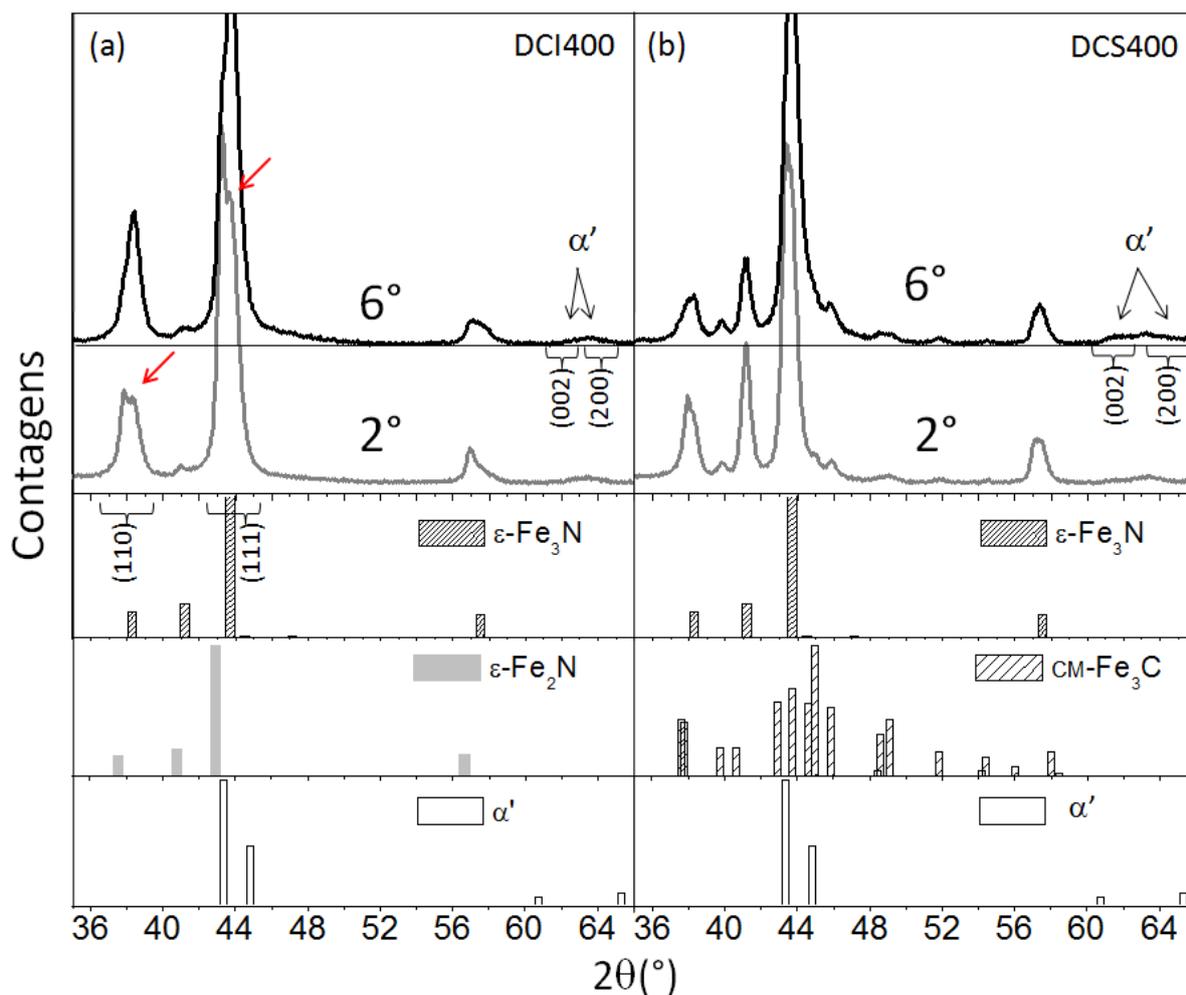


Figura 4.10: Análises *GIXRD* com incidência 2° e 6° para as amostras DCI400, em (a), e DCS400 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os planos das fases presentes nas amostras.

Na amostra nitretada com densidade de corrente maior, DCS400, observou-se no difratograma medido com incidência de 2° a presença das fases  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e cementita (CM-Fe<sub>3</sub>C -PDF 72-1110). A observação da cementita é justificada pela presença dos picos que representam os planos (002), (131) e (221), nos ângulos 39,79, 48,58 e 49,11°, respectivamente, que aparecem sem interferências, e no difratograma medido com incidência de 6°, a intensidade relativa dos picos da cementita aumenta.

Em ambas as densidades de corrente observa-se a contribuição adicional da fase martensítica,  $\alpha'$ -Fe(N) (PDF 75-2138) da zona de difusão. Os picos dos planos principais da martensita (101) e (110) localizados nos ângulos 43,39 e 44,84°, se sobrepõe aos planos da fase  $\epsilon$  e aos da cementita. Assim, a identificação dessa fase foi feita pelos picos localizados nos ângulos 60,74° e 65,28° associados aos planos (002) e (200), indicados na Figura 4.10 (a) e (b). A posição desses planos depende do parâmetro de rede  $c$ , que depende da concentração

intersticial de nitrogênio e/ou carbono, contida nos sítios octaédricos da martensita. Assim, os picos de baixa intensidade na amostra DCI400, e os picos largos da amostra DCS400, na região dos planos (002) e (200) indicam uma família de planos da martensita com diferentes concentrações de nitrogênio.

### Amostras DCI430 e DCS430

A Figura 4.11 exibe os espectros Mössbauer das amostras nitretadas na temperatura de 430°C: em (a) utilizando baixa densidade de corrente, DCI430 e em (b) com alta densidade de corrente, DCS430.

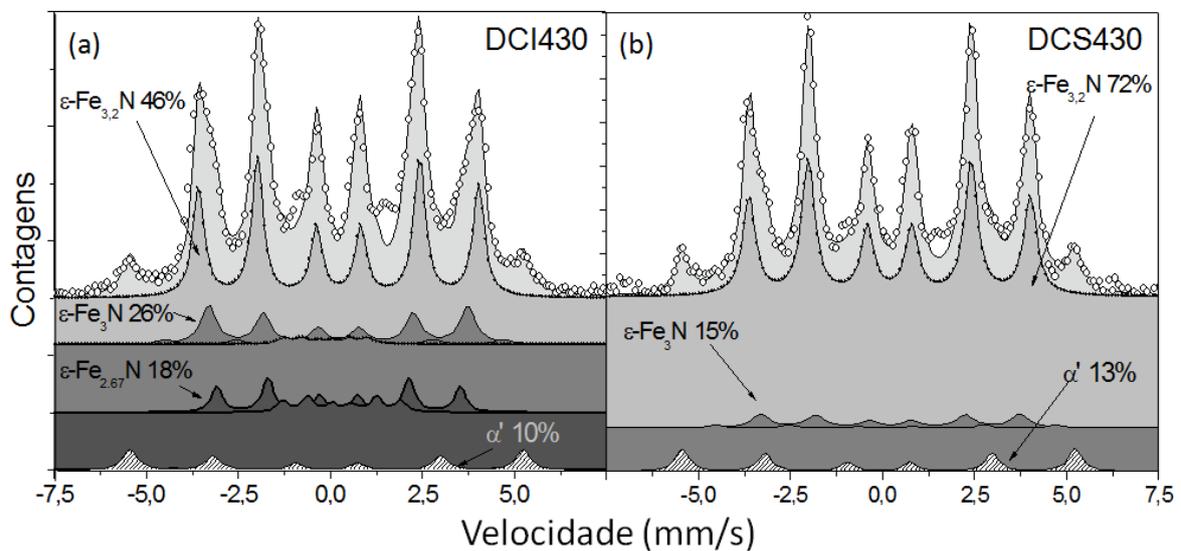


Figura 4.11: Espectros *CEMS* das amostras nitretadas na temperatura de 430°C: (a) densidade de corrente inferior DCI430 e (b) densidade de corrente superior DCS430.

Os espectros *CEMS* foram ajustados considerando a presença da fase  $\epsilon$  e da fase  $\alpha'$ -Fe(N) nos 200 nm abaixo da superfície. O uso de diferentes densidades de corrente afetou as concentrações relativas da fase  $\epsilon$  presentes na camada de compostos, conforme pode ser observado na Tabela 4.6.

O espectro Mössbauer, neste caso, não pode diferenciar a ferrita,  $\alpha$ -Fe, da martensita  $\alpha'$ -Fe(N), devido à baixa intensidade da contribuição destas fases no espectro. Os campos hiperfinos de  $\alpha'$ -Fe(N) estão sobrepostos à fase  $\epsilon$ . A inclusão da martensita para o ajuste é justificada pelos resultados de *GIXRD* que são apresentados a seguir.

Tabela 4.6: Parâmetros de ajustes usados nos espectros *CEMS* para as amostras nitretadas a 430 °C.

430°C	Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área relativa (%)	Referência	
DCI	$\varepsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	23,6	0,33	-	0,38	46,4	47	
		29,7	0,24	-	0,6			
		28,57	0,21	-	0,5			
	$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	21,83	0,33	-	0,5	26,2		
		7	-0,02	-	0,4			
	$\varepsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	27,3	0,26	-	0,4	17,4		
		9,95	0,22	-	0,38			
		20,5	0,35	-	0,38			
	$\alpha'$ -Fe(N)	33,1	-0,04	-	0,49	10,0		48,49
	DCS	$\varepsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	23,6	0,33	-	0,38		69,1
29,7			0,24	-	0,6			
28,57			0,21	-	0,5			
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N		21,83	0,33	-	0,5	18,2		
		7	-0,02	-	0,4			
$\alpha'$ -Fe(N)		33,1	-0,04	-	0,49	12,5	48,49	

A Figura 4.12 apresenta os difratogramas das amostras nitretadas na temperatura de 430 °C em diferentes densidades de corrente (DCI430 e DCS430) adquiridas com as incidências rasantes de 2° e 6°, respectivamente. Os gráficos de barras indicam a localização dos planos dos padrões do *PDF*, das fases encontradas nas amostras. Nesta temperatura, foram identificadas as fases  $\alpha'$ -Fe(N), cementita e  $\varepsilon$ -Fe<sub>(2≤x≤3,2)</sub>N, nas duas condições de densidade de corrente utilizadas.

A presença da fase  $\alpha'$ -Fe(N) é indicada pelo pico largo localizado entre  $62^\circ \leq 2\theta \leq 66^\circ$ . A observação da martensita a partir do ângulo de incidência de 2° justifica que o campo hiperfino de 33,1 T, observado nos ajustes *CEMS* para as condições de nitretação DCI430 e DCS430, corresponde à martensita e não à ferrita.

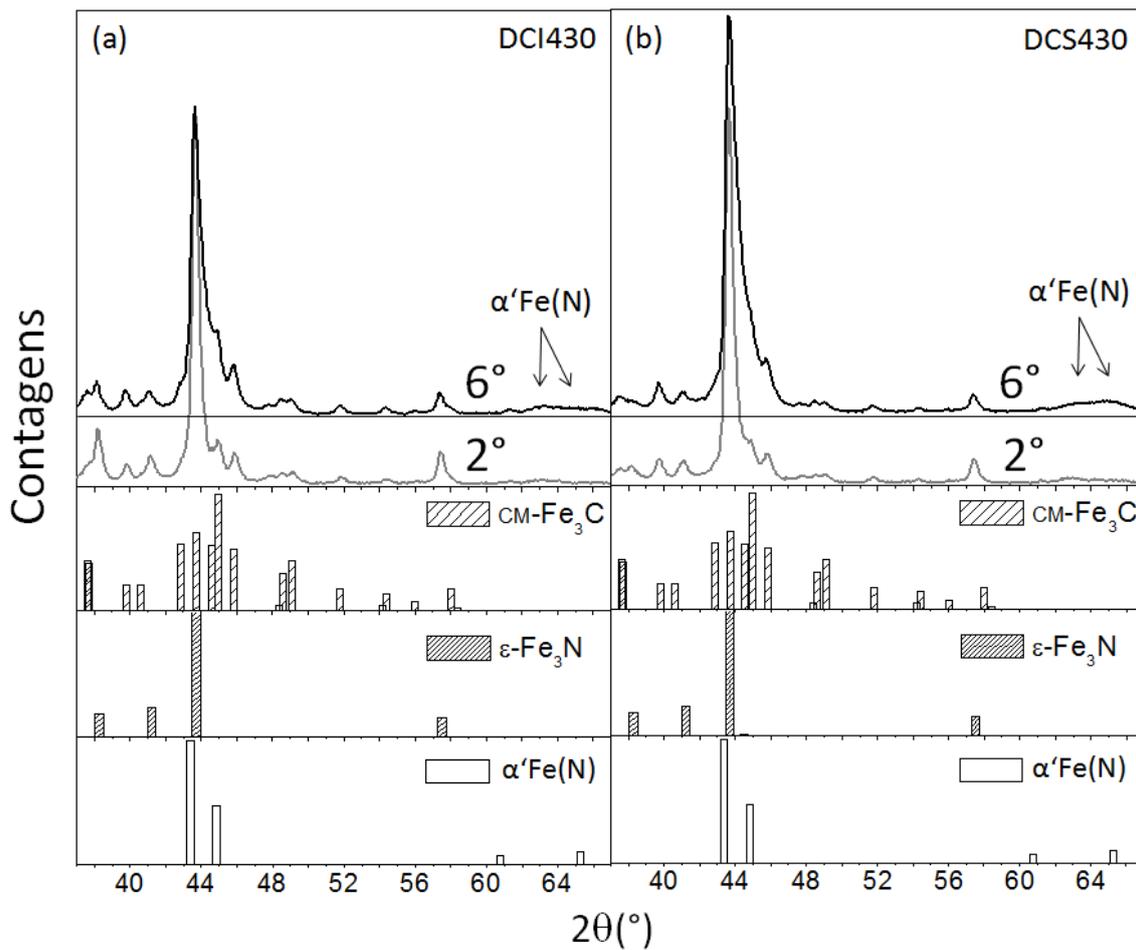


Figura 4.12: Análises *GIXRD* com incidência  $2^\circ$  e  $6^\circ$  para as amostras DCI430, em (a), e DCS430 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os picos que correspondem aos planos das fases presentes nas amostras.

A Figura 4.13 mostra um difratograma adicional adquirido com incidência de  $0,5^\circ$  para a amostra DCI430 (similar para DCS430), mostrando que na profundidade correspondente a análise *CEMS* (150 nm) formou-se apenas a fase  $\epsilon$ .

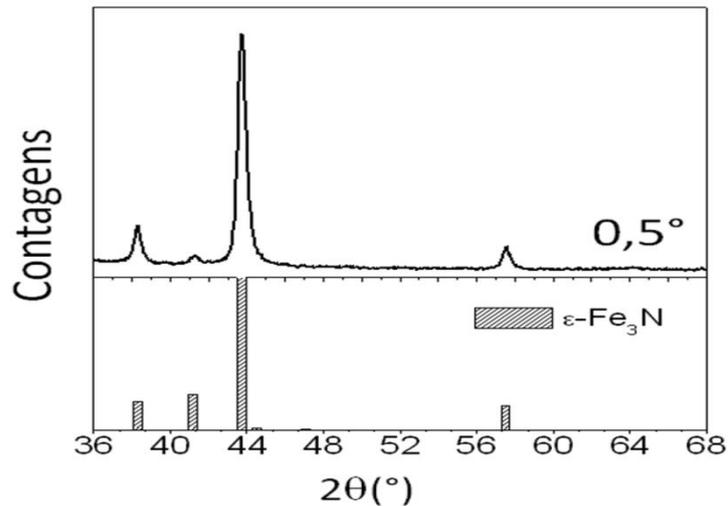


Figura 4.13: *GIXRD* com incidência de  $0,5^\circ$  (150 nm) da amostra DCI430, mostrando somente a formação da fase  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  nessa profundidade.

Os planos (002) e (200) da martensita, que identificam a zona de difusão, não foram observados nas medidas de *GIXRD* com a incidência rasante de  $0,5^\circ$  (150 nm), mas foram identificados nos ajustes *CEMS* para ambas as condições de nitretação, mostrando que houve formação da martensita da zona de difusão entre 150 e 200 nm, porém provavelmente com baixa cristalinidade, tendo em vista não ter sido observada no difratograma.

#### Amostras DCI480 e DCS480

A Figura 4.14 exibe os espectros Mössbauer das amostras nitretadas na temperatura de  $480^\circ\text{C}$ . Em (a) é apresentado o espectro da amostra DCI480 nitretada com densidade de corrente inferior, e em (b) da amostra DCS480 nitretada com densidade de corrente superior.

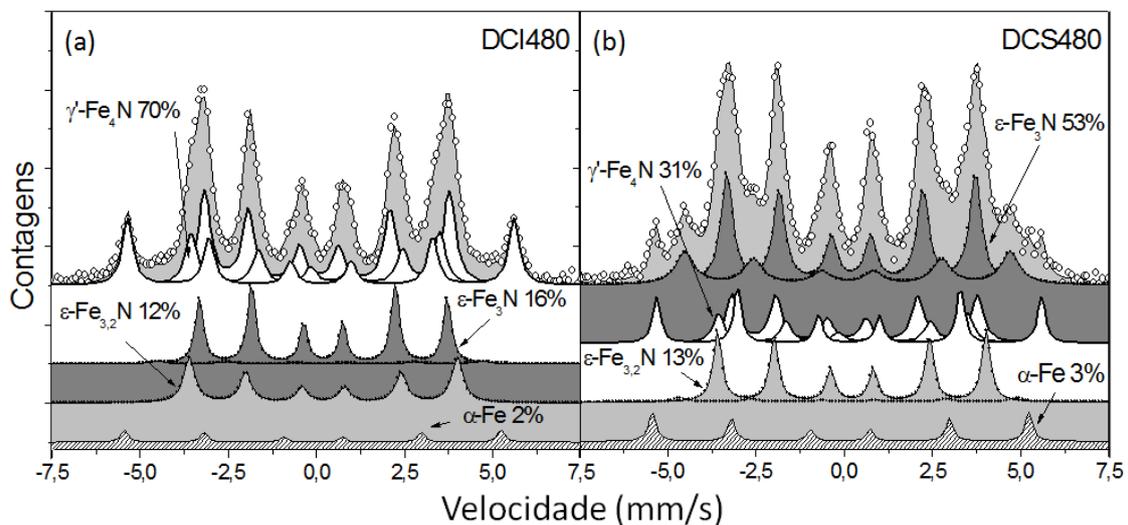


Figura 4.14: Espectros *CEMS* das amostras nitretadas na temperatura de  $480^\circ\text{C}$ , (a) densidade de corrente inferior DCI480 e (b) densidade de corrente superior DCS480.

Nesta temperatura observou-se uma mudança de comportamento importante com relação às temperaturas anteriores. Neste caso, a fase predominante na amostra nitretada em baixa densidade de corrente é a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N com 70 % de área relativa no espectro *CEMS*. São observadas também as fases  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>3,2</sub>N) e  $\alpha$ -Fe, nas concentrações relativas indicadas na Tabela 4.7, que mostra os parâmetros Mössbauer destas amostras. Na amostra nitretada com densidade de corrente superior, observa-se maior fração relativa da fase  $\epsilon$  do que da fase  $\gamma'$ . O sexteto em 33,1 T foi interpretado como ferrita uma vez que é sabido que em temperaturas maiores que 480°C pode ocorrer a decomposição da fase  $\epsilon$  em  $\gamma'$  mais  $\alpha$ -Fe, e que a camada de compostos apresentou espessura maior que 7  $\mu$ m, não sendo possível observar a zona de difusão (região formada por martensita) por essa técnica.

Tabela 4.7: Parâmetros de ajustes usados nos espectros *CEMS* para as amostras nitretadas a 480 °C.

480°C	Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área relativa (%)	Referência	
480°C	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	34	0,24	-	0,37	70	47	
		21,55	0,3	0,22	0,42			
		21,9	0,3	-0,43	0,41			
	DCI	Fe <sub>3</sub> N	28,57	0,21	-	0,62		16
			21,83	0,31	-	0,28		
		$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	23,6	0,33	-	0,40		12
			29,7	0,24	-	0,72		
		$\alpha$ -Fe	33,1	0	-	0,25		2
	480°C	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	34	0,24	-	0,37		31
			21,55	0,3	0,22	0,42		
			21,9	0,3	-0,43	0,41		
		DCS	Fe <sub>3</sub> N	28,57	0,21	-		0,62
21,83				0,31	-	0,28		
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N			23,6	0,33	-	0,40	13	
			29,7	0,24	-	0,72		
$\alpha$ -Fe			33,1	0	-	0,25	3	

Os difratogramas correspondentes às amostras nitretadas nesta temperatura, adquiridos com as incidências de 2° e 6°, são apresentados na Figura 4.15. Os gráficos de barras indicam a localização dos picos que representam os planos nos padrões do *PDF* utilizados para identificar as fases das amostras nitretadas.

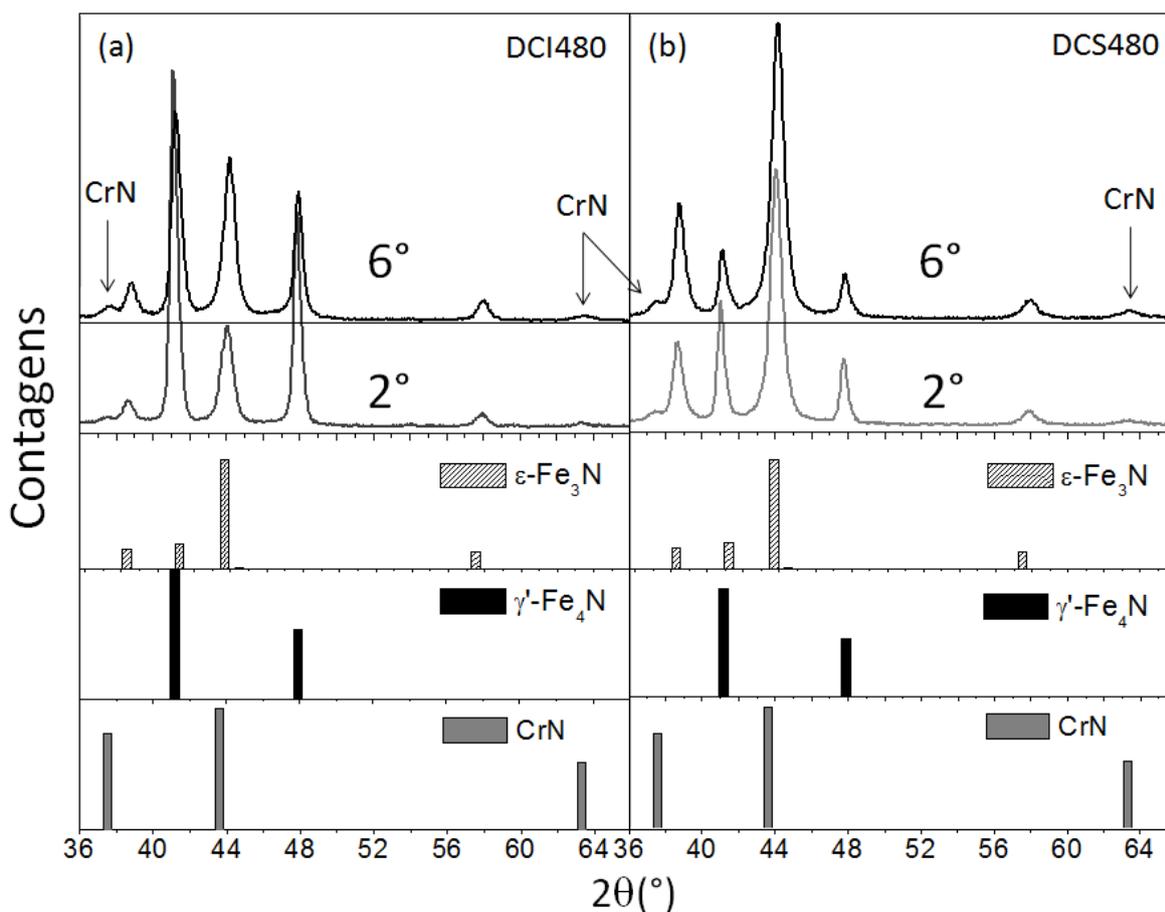


Figura 4.15: Análises *GIXRD* com incidência  $2^\circ$  e  $6^\circ$  para as amostras DCI430, em (a), e DCS430 em (b). Os gráficos de barras abaixo dos difratogramas mostram os planos das fases presentes nas amostras.

Nas amostras nitretadas na temperatura de  $480^\circ\text{C}$ , as fases observadas nas duas amostras são  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , também observadas nos espectros Mössbauer. Isto indica que neste caso, estas fases estão presentes desde a superfície da amostra até profundidades maiores. O difratograma medido com incidência rasante de  $2^\circ$  da amostra nitretada em baixa densidade de corrente, Figura 4.15 (a), mostra maior intensidade dos picos relativos à fase  $\gamma'$ , sugerindo predominância desta fase nesta condição de nitretação. Quando a densidade de corrente é aumentada, nesta mesma temperatura, observa-se a predominância do sinal relativo à fase  $\epsilon$ , Figura 4.15 (b).

A formação do CrN foi baixa em ambas as condições de densidade de corrente e pode ser observada nas incidências de  $2^\circ$  e  $6^\circ$ . Em ambas as amostras, as intensidades dos picos da fase  $\gamma'$  diminuem nas profundidades maiores, e por consequência, aumentando as intensidades da fase mais rica em nitrogênio ( $\epsilon$ ), compatível com o aumento de concentração de nitrogênio observado por *GDOES* nessa região.

#### 4.2.4 Dureza

A Figura 4.16 apresenta os resultados medidos nos ensaios instrumentados de dureza, que foram realizados na seção transversal das amostras.

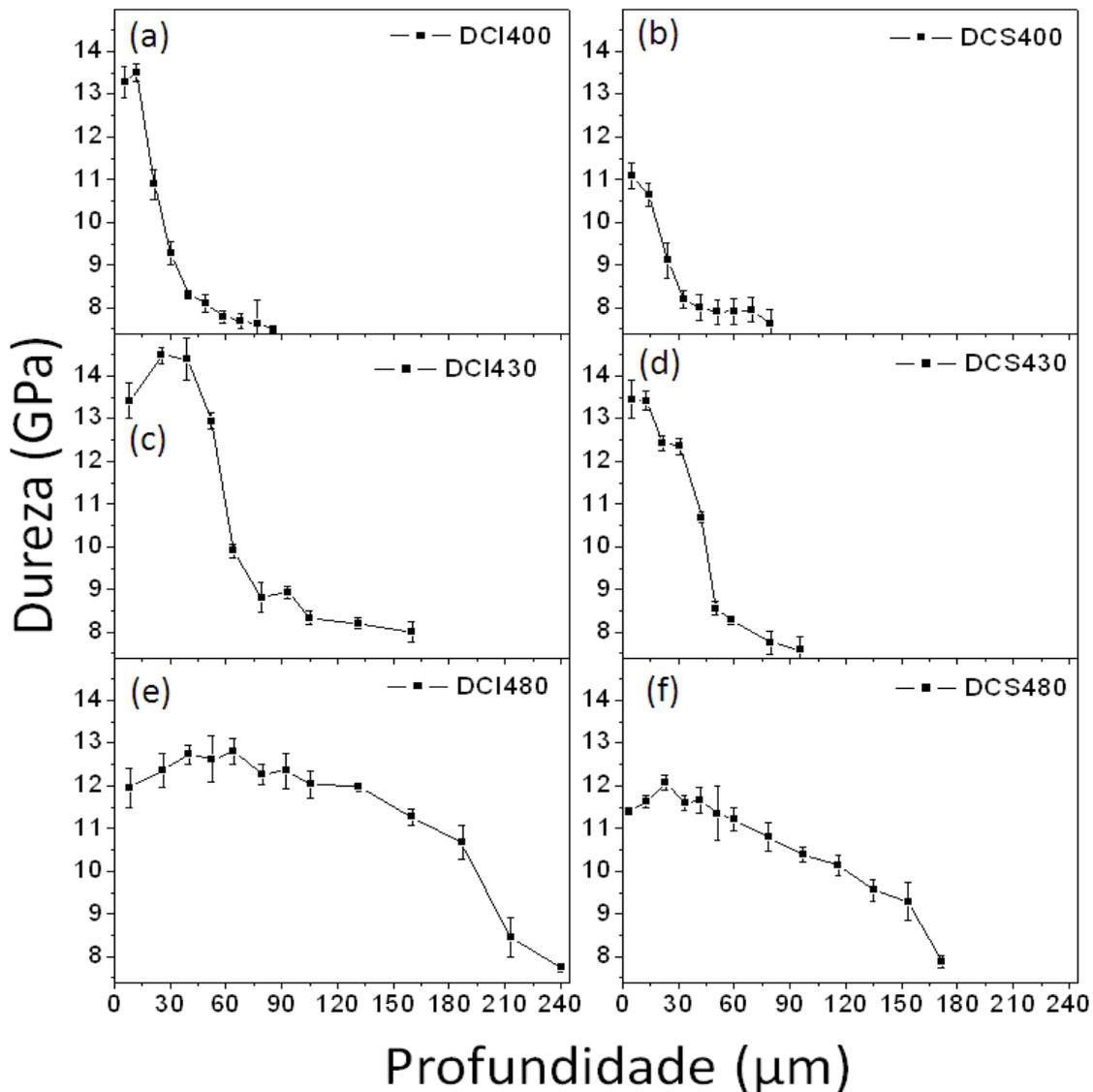


Figura 4.16: Dureza em função da profundidade das amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480.

As diferentes condições de nitretação apresentaram forte influência no comportamento da dureza em diferentes profundidades da amostra, contendo as camadas de compostos e zona de difusão. Nas amostras nitretadas nas temperaturas de 400 e 430 °C as espessuras das camadas de composto foram menores que 1 μm (observadas por MEV), finas demais para medidas na seção transversal, de modo que nestas amostras foi caracterizada somente a zona de difusão. As amostras nitretadas nas densidades de corrente inferior (DCI400 e DCI430)

apresentaram durezas maiores no início da zona de difusão, como pode ser observado nas Figura 4.16, (a) e (c), enquanto que nas amostras de maior densidade de corrente a dureza apresentou valores menores.

As amostras DCI480 e DCS480 apresentaram espessuras da camada de compostos de 7,3  $\mu\text{m}$  e 18,9  $\mu\text{m}$  (observadas por MEV), respectivamente, permitindo medidas de dureza na seção transversal. As Figura 4.16 (e) e (f), mostram valores menores de dureza na região das camadas de compostos do que na zona de difusão em ambas as densidades de corrente.

## **4.2.5 Tribologia**

### **Rugosidade**

As amostras apresentaram rugosidades distintas dependendo do tipo de tratamento a que foram submetidas. Os perfis de rugosidade são apresentados na Figura 4.17. Nas amostras produzidas com densidade de corrente inferior (DCI), Figura 4.17, (a), (c) e (e), as rugosidades foram maiores em comparação com as amostras nitretadas em densidade de corrente superior (DCS), Figura 4.17, (b), (d) e (f).

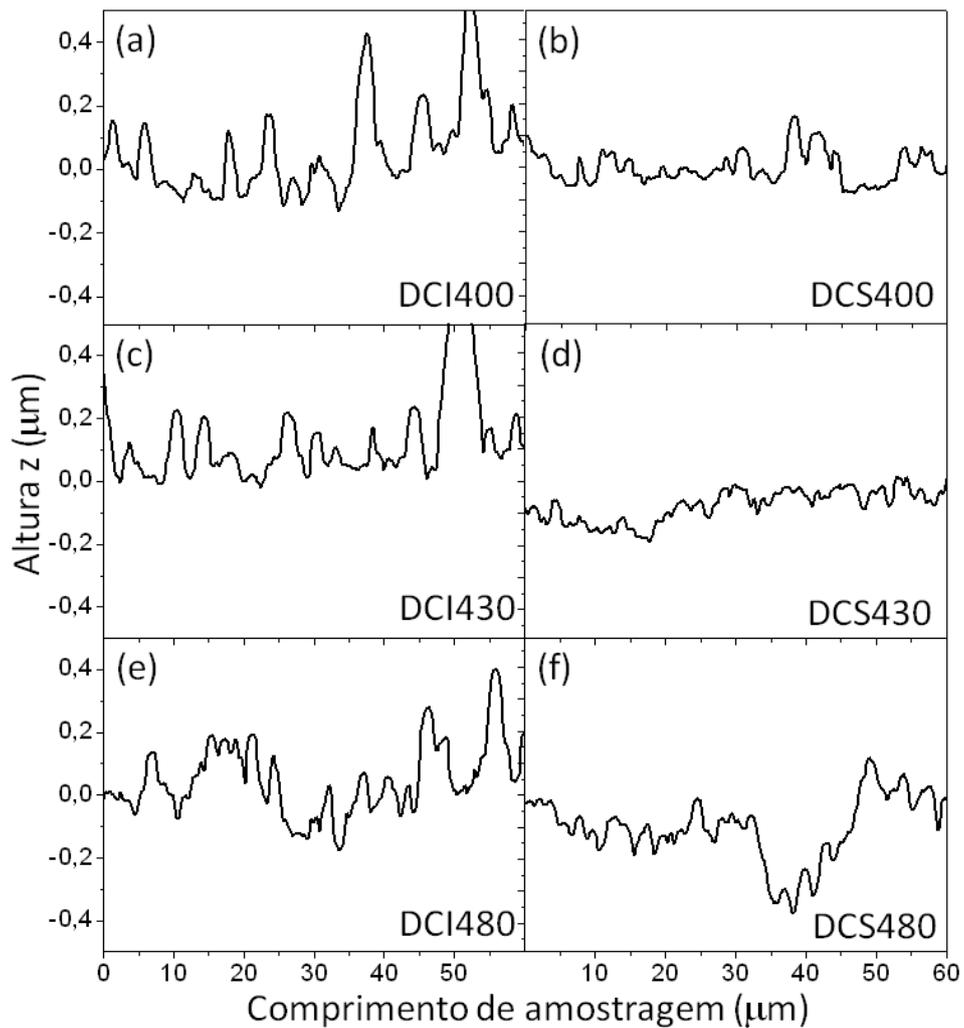


Figura 4.17: Rugosidade das amostras: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480.

Na Tabela 4.8 são apresentados os parâmetros de rugosidade  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$ , calculados dos perfis conforme as definições da seção 2.4.5.

Tabela 4.8: Relação das temperaturas e densidades de corrente usadas no processo de nitretação com os valores de rugosidade  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$  da superfície das amostras.

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_a$ µm	$R_q$ µm	$R_t$ µm
DCI400	3,7	0,028	0,038	0,259
DCS400	7,2	0,016	0,025	0,272
DCI430	5,0	0,018	0,024	0,195
DCS430	8,8	0,013	0,021	0,278
DCI480	5,5	0,028	0,039	0,325
DCS480	10,9	0,019	0,025	0,180

## Atrito

Na Figura 4.18 de (a) à (f) são exibidos os comportamentos dos coeficientes de atrito dos ensaios de pino-sobre-disco realizados durante 30 minutos, sob a carga de 20 N. Nos ensaios realizados durante 60 minutos o comportamento do coeficiente de atrito estabilizou no mesmo valor do ensaio de 30 minutos.

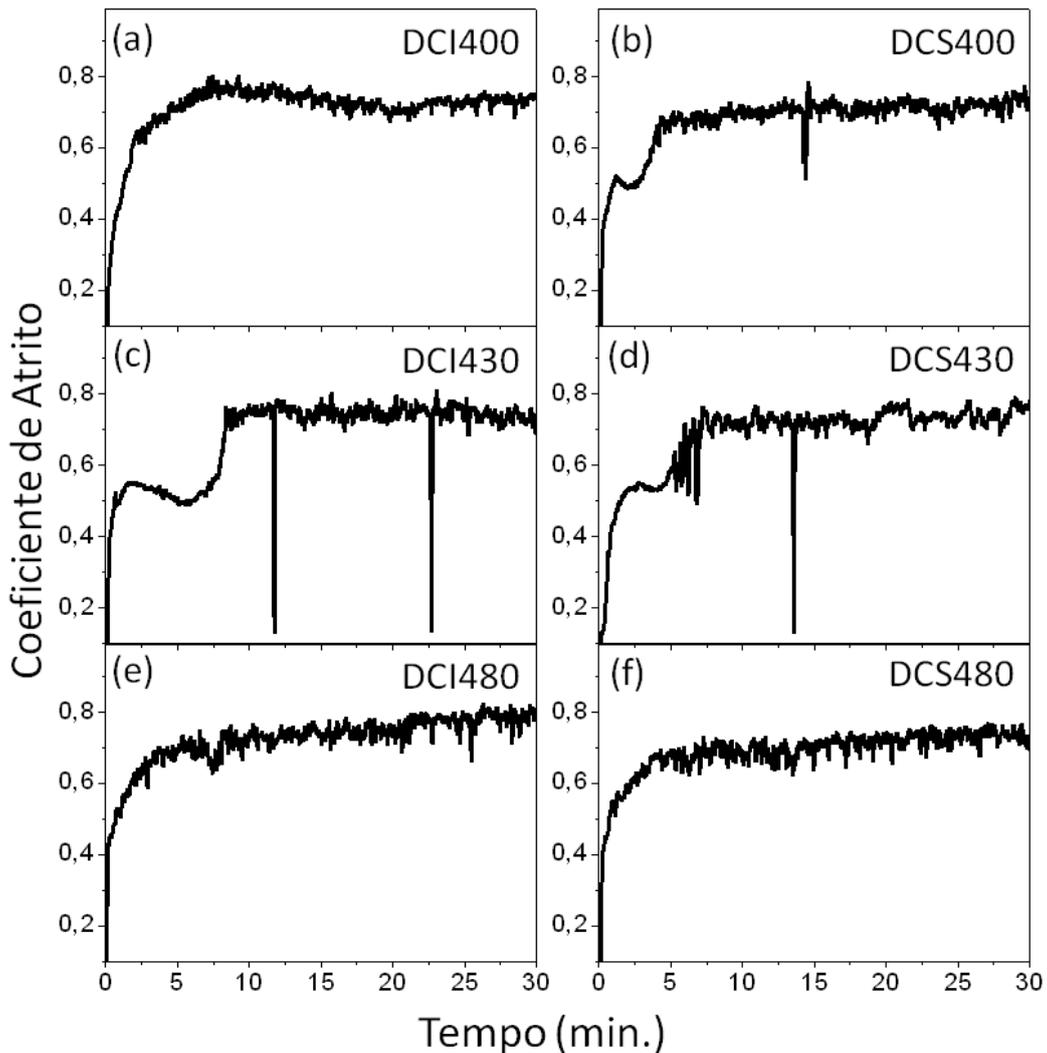


Figura 4.18: Comportamento dos coeficientes de atrito nos ensaios de pino-sobre-disco realizados durante 30 minutos das amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480.

Na temperatura de 400 °C as amostras DCI400 e DCS400 apresentaram valores de coeficiente de atrito similares do início ao final do ensaio (entre 0,7 e 0,8). Uma diferença foi observada no início do ensaio da amostra nitretada com densidade superior (DCS400), onde o comportamento do coeficiente de atrito permaneceu por alguns minutos com valores ao redor de 0,5 e depois subiu até atingir um patamar que permaneceu constante até o final do ensaio.

Esse mesmo comportamento se repetiu no início dos ensaios das amostras nitretadas em 430 °C (DCS430 e DCI430), antes de atingir um regime constante, próximo a 0,7. Na temperatura de 480 °C a curva de coeficiente de atrito em função do tempo é similar nas duas amostras, sem apresentar variação do valor de coeficiente de atrito atingido logo após o *bedding-in* no início dos ensaios.

## Desgaste

A Figura 4.19 mostra as medidas de perfilometria das trilhas produzidas nos ensaios de pino-sobre-disco nos testes realizados durante 30 minutos, de (a) à (f), e 60 minutos, de (g) à (l), nas amostras nitretadas em diferentes condições de densidade de corrente e temperatura.

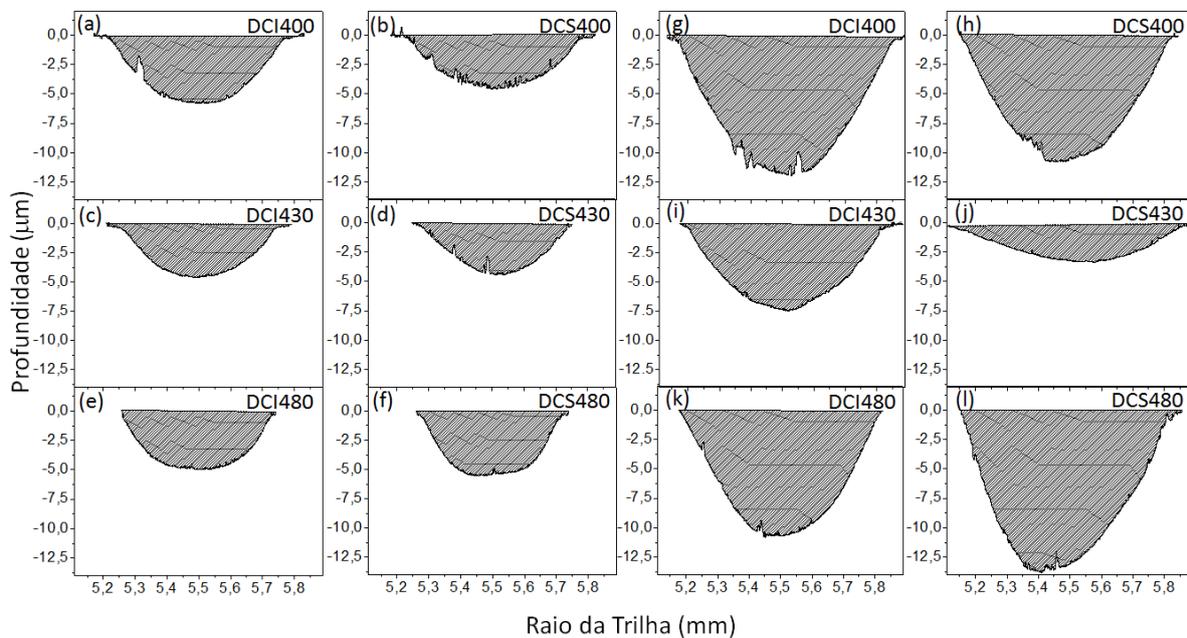


Figura 4.19: Perfis de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco durante 30 minutos, de (a) à (f), e em 60 minutos, de (g) à (l).

As médias das áreas de quatro regiões da trilha de desgaste foram convertidos em volume de desgaste, multiplicando esta média por  $2\pi.r$ . Os coeficientes dimensionais de desgaste,  $k$ , foram calculados aplicando-se a equação 2.8. e estão apresentados, juntamente com os volumes removidos, na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Relação da densidade de corrente com o volume removido e o coeficiente dimensional de desgaste para 30 e 60 minutos de ensaio de pino-sobre-disco.

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	V x10 <sup>-3</sup> .(mm <sup>3</sup> )		k x10 <sup>-5</sup> .(mm <sup>3</sup> /N.m)	
		30 min	60 min	30 min	60 min
DCI400	3,7	75 ±7	184 ±8	1,3 ±0,1	1,7 ±0,2
DCS400	7,2	64 ±9	157 ±10	1,1 ±0,2	1,4 ±0,2
DCI430	5,0	51 ±4	108 ±4	0,9 ±0,1	1,0 ±0,1
DCS430	8,8	47 ±3	55 ±3	0,8 ±0,1	0,5 ±0,1
DCI480	5,5	61 ±3	156 ±5	1,1 ±0,1	1,4 ±0,1
DCS480	10,9	63 ±4	216 ±19	1,1 ±0,1	2,0 ±0,3

A Figura 4.20 mostra o comportamento da área removida pelo desgaste mecânico em função da temperatura de nitretação nas condições de densidade de corrente superior e inferior. Os valores da área removida após 30 minutos estão na Figura 4.19 (a) e os após 60 minutos Figura 4.19 (b).

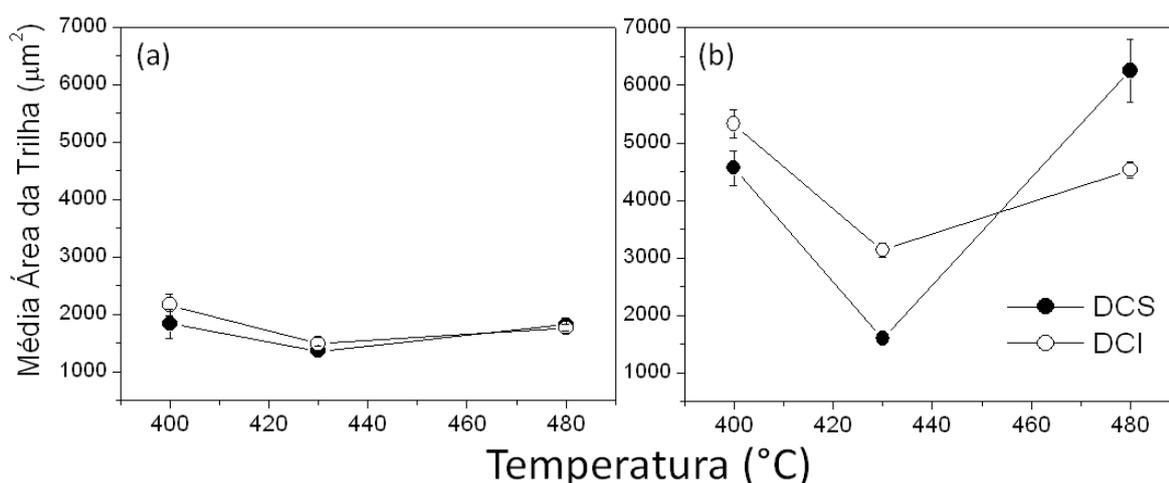


Figura 4.20: Área média de desgaste após ensaios de pino-sobre-disco durante (a) 30 e (b) 60 minutos das amostras nitretadas nas temperaturas indicadas nas abscissas.

Nos ensaios realizados durante 30 minutos, a amostra nitretada na temperatura de 430 °C apresentou o menor desgaste. Este comportamento é muito mais acentuado para o caso dos ensaios realizados durante 60 minutos. Neste caso, entretanto, observa-se dependência da densidade de corrente utilizada na nitretação. O desgaste observado na temperatura de 430 °C é menor para a amostra nitretada com densidade de corrente superior. Na temperatura de 480 °C este comportamento se inverte, ocorrendo menor desgaste na amostra nitretada em densidade de corrente inferior.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE PROFUNDIDADE DE FASES DO AÇO AISI H13 NITRETADO A PLASMA REALIZANDO DESBASTES SEQUENCIAIS

Esta seção apresenta os resultados das caracterizações realizadas na amostra que foi submetida a desbastes sequenciais para avaliar a distribuição de fases em função da profundidade e sua possível correlação com a dureza. Esta amostra do aço AISI H13 foi nitretada na temperatura de 450°C com 4,1 mA/cm<sup>2</sup> e 347 V, por 5 horas utilizando a mistura 80%N<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>. Esta condição de nitretação foi escolhida porque nela não é esperada a formação da fase Fe<sub>4</sub>N, conhecida por sua fragilidade, e por tratar-se de temperatura em que o resultado da têmpera não é perdido na matriz.

#### 4.3.1 Perfis de concentração elementar (EPMA-WDS) e dureza

Observam-se com frequência na literatura<sup>12,16</sup> resultados que indicam a correlação entre a dureza dos aços nitretados e a concentração de nitrogênio em função da profundidade da amostra. Esta correlação é apenas parcialmente observada no presente trabalho.

A Figura 4.21 mostra os resultados de concentração elementar de nitrogênio obtidos por microsonda eletrônica (EPMA-WDS). Neste caso, a cada 3 micrômetros foram quantificadas as concentrações de N e C, Fe, V, Mo, Si e Cr (não mostradas). A Figura 4.21 apresenta também o perfil de dureza em função da profundidade.

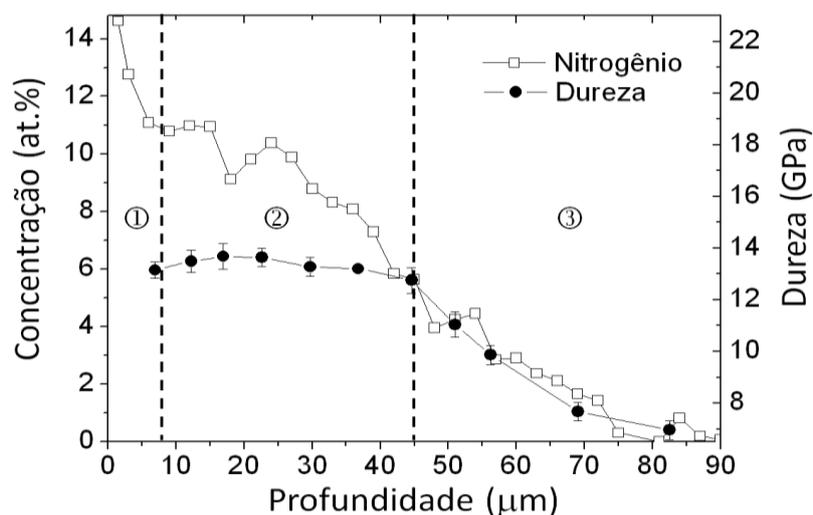


Figura 4.21. Perfis da concentração de nitrogênio e da dureza ao longo da seção transversal.

A região ① na Figura 4.21 indica a região na amostra onde se localiza a camada de compostos e as regiões ② e ③, a zona de difusão. A concentração de nitrogênio é aproximadamente constante entre 7 e 27 micrômetros e a partir desta profundidade decresce suavemente até 90 micrômetros de profundidade.

O perfil de dureza medido na seção transversal apresenta valores compatíveis com aqueles encontrados por Zagonel e colaboradores.<sup>12</sup> Desde os 7 micrômetros até a profundidade de 45 micrômetros, regiões ① e ②, a dureza é constante e após decai até o valor típico do aço tratado termicamente (7 Gpa), região ③. A correlação entre dureza e concentração é observada nesta última região, a exemplo do trabalho de Zagonel. O patamar identificado nos primeiros 45  $\mu\text{m}$  não pode ser atribuído à camada de compostos, que está restrita aos primeiros 7  $\mu\text{m}$ .

#### **4.3.2 Distribuição de Fases em Perfil de Profundidade (*GIXRD* e *CEMS*)**

A Figura 4.22 mostra a distribuição das fases em função da profundidade, observada nas medidas *GIXRD* realizadas em cada um dos desbastes no aço AISI H13 nitretado na temperatura de 450°C. Os gráficos de barras indicam a localização dos picos nos padrões do *PDF* para as fases  $\epsilon$ , CrN e  $\alpha'$ , e da amostra CTT do aço AISI H13.

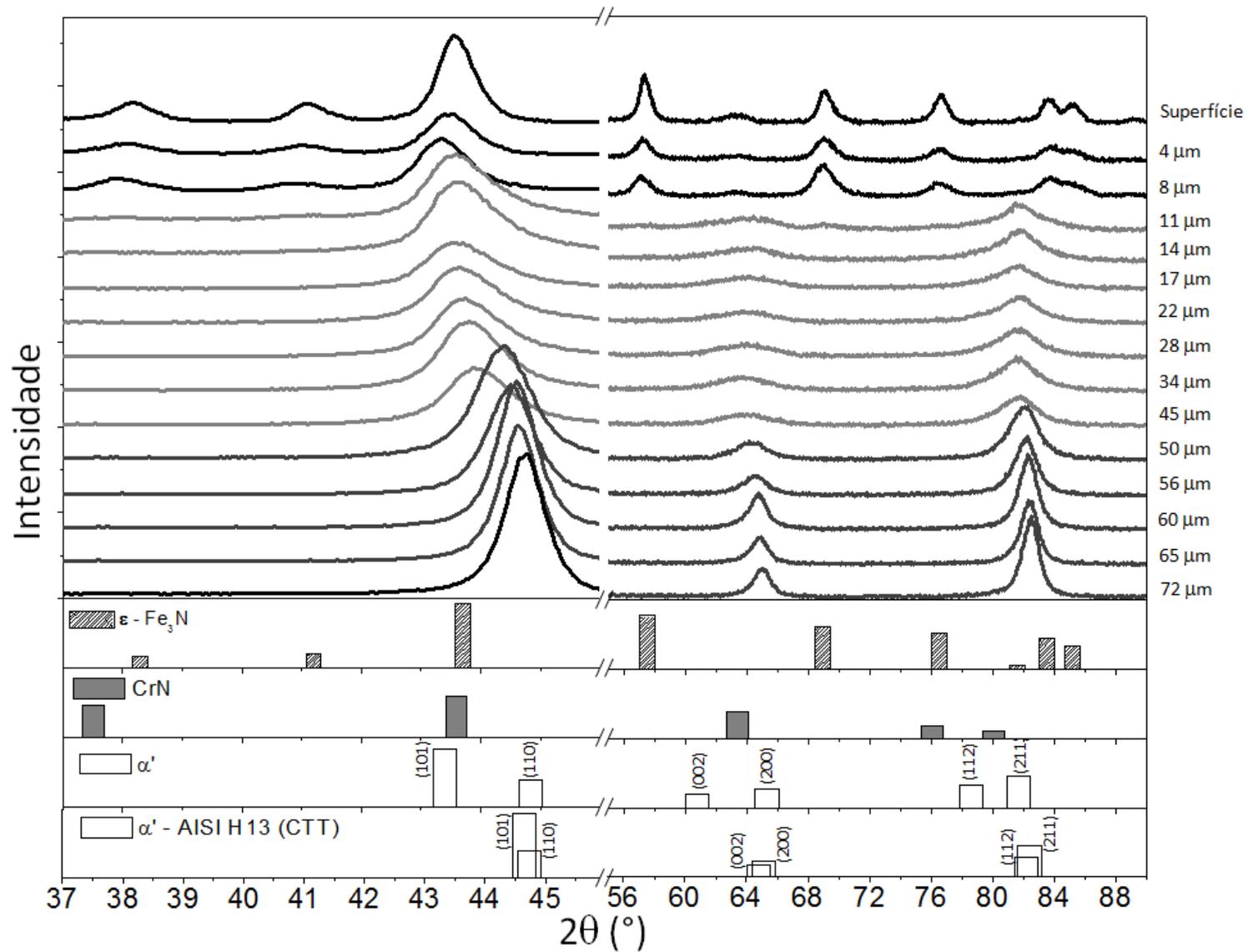


Figura 4.22: Fases formadas ao longo da camada de compostos e da zona de difusão do aço AISI H13 nitretado em 450 °C.

A Figura 4.22 permite distinguir três grupos de difratogramas. O primeiro, que vai desde a superfície até a profundidade de 8  $\mu\text{m}$ . O segundo entre 11 e 45  $\mu\text{m}$  e o terceiro a partir de 50  $\mu\text{m}$ . No primeiro grupo predomina a fase  $\epsilon\text{-Fe}_{(2 \leq x \leq 3,2)}\text{N}$  com um conjunto de picos bem definidos e característicos desta fase. No segundo grupo, entre 11 e 45  $\mu\text{m}$ , os picos mais intensos são deslocados para a esquerda em relação aos picos do terceiro grupo, que se localiza entre 50 e 72  $\mu\text{m}$ . Estes últimos apresentam a forma característica do aço AISI H13, amostra CTT.

O segundo e o terceiro grupo referem-se à mesma fase – martensita – apresentando diferentes distâncias entre os picos associados aos planos (101) e (110); (002) e (200); e (112) e (211). Esta interpretação é compatível com o aumento do número de átomos intersticiais na estrutura da martensita devido à difusão de nitrogênio, que provocam os deslocamentos observados.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para complementar os resultados de difração, explorando uma das grandes vantagens desta técnica, que consiste na identificação de diferentes composições de uma mesma fase. A Figura 4.23 mostra os espectros Mössbauer de três profundidades da amostra nitretada, que incluem a camada de composto e a zona de difusão. A contribuição individual de cada uma das fases (sítios) é indicada pelas setas.

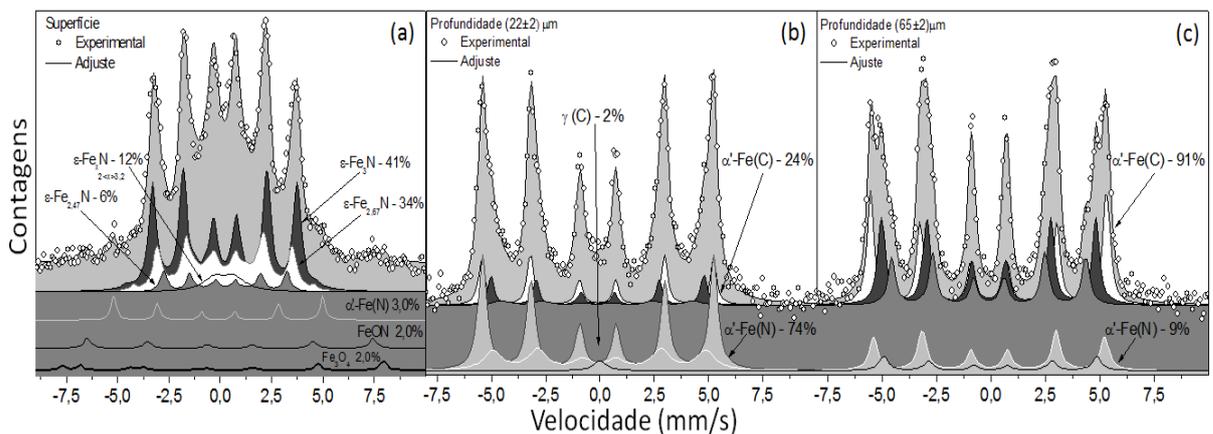


Figura 4.23: Espectros Mössbauer em três regiões que correspondem ao agrupamento dos difratogramas da amostra nitretada: camada de compostos (a), e zona de difusão (b) e (c).

Os valores dos parâmetros utilizados nos ajustes dos espectros medidos na superfície da amostra são apresentados na Tabela 4.10, juntamente com as referências de onde foram extraídos os valores iniciais dos respectivos parâmetros.

Tabela 4.10: Fases, campos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (IS), deslocamentos quadripolar (QS), larguras de linha ( $\Gamma$ ), áreas relativas e as referências usadas nos ajustes.

Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área Relativa (%)	Referência	
$\alpha'$ -Fe(N)	33,1	-0,04	-	0,68	0,9	48,49	
	30,8	0,08	-	1,5	2,5	47	
$\epsilon$	Fe <sub>3</sub> N	28,57	0,21	-	0,7	40,5	
		21,83	0,33	-	0,5		
		7	-	-	0,45		
	Fe <sub>2,67</sub> N	27,3	0,26	-	-	34,3	
		9,95	0,4	-	0,8		
		20,4	0,34	-	0,5		
	Fe <sub>2,47</sub> N	18,6	0,35	-	0,4	5,6	
		8,4	0,41	-	0,7		
	Fe <sub>2</sub> N	-	0,42	0,31	0,7	12	50
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45,67	0,66	0	0,3	1,9	51
48,76		0,28	0	0,4			
FeON	43,17	0,58	0	0,4	1,9	30	

Identificaram-se as fases  $\epsilon$ ,  $\alpha'$ -Fe(N), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e nitróxido de ferro (FeON) na superfície da amostra. Os ajustes indicaram quatro estequiometrias diferentes para a fase  $\epsilon$ , somando 92,8% de área relativa. As duas composições dominantes da fase  $\epsilon$  foram Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>2,67</sub>N, seguida de Fe<sub>2</sub>N e Fe<sub>2,47</sub>N. A martensita foi ajustada com 1,0% de área relativa, seguida da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e do nitróxido de ferro (FeON) com 2% cada.

Nas Figura 4.23 (b) e (c), são mostrados os espectros Mössbauer de duas regiões da zona de difusão, uma com martensita contendo maior concentração de nitrogênio e outra com maior concentração de carbono. A Tabela 4.11 mostra os parâmetros de ajuste de espectros *CEMS* representativos destas duas regiões.

Tabela 4.11: Fases, campos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (IS), deslocamentos quadripolar (QS), larguras de linha ( $\Gamma$ ), áreas relativas e as referências usadas nos ajustes.

Fase	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área Relativa na profundidade		Referência
					22 $\mu\text{m}$	65 $\mu\text{m}$	
$\alpha'$ -Fe(C)	33,2	0,01	0	0,48	11,8	37,6	46
	30,4	0,00	0	0,45	6,6	35,6	
	27,5	-0,03	0	0,65	5,9	17,4	
$\alpha'$ -Fe(N)	33,0	-0,04	0	0,68	32,9	7,1	48,49
	30,8	0,08	0	1,5	40,9	2,2	47
$\gamma$ (C)	-	-0,03	0	0,64	1,8	0	49

A Figura 4.24 apresenta os valores das áreas relativas de todas as fases medidas por *CEMS* em todos os desbastes. Em muitos estudos envolvendo a espectroscopia Mössbauer, deve-se levar em conta o fator  $f$  ou fator de Debye-Waller para relacionar quantidades associadas ao número de átomos absorvedores ou emissores da radiação  $\gamma$ . No presente caso, foi suposto que a área relativa não é alterada por este fator.

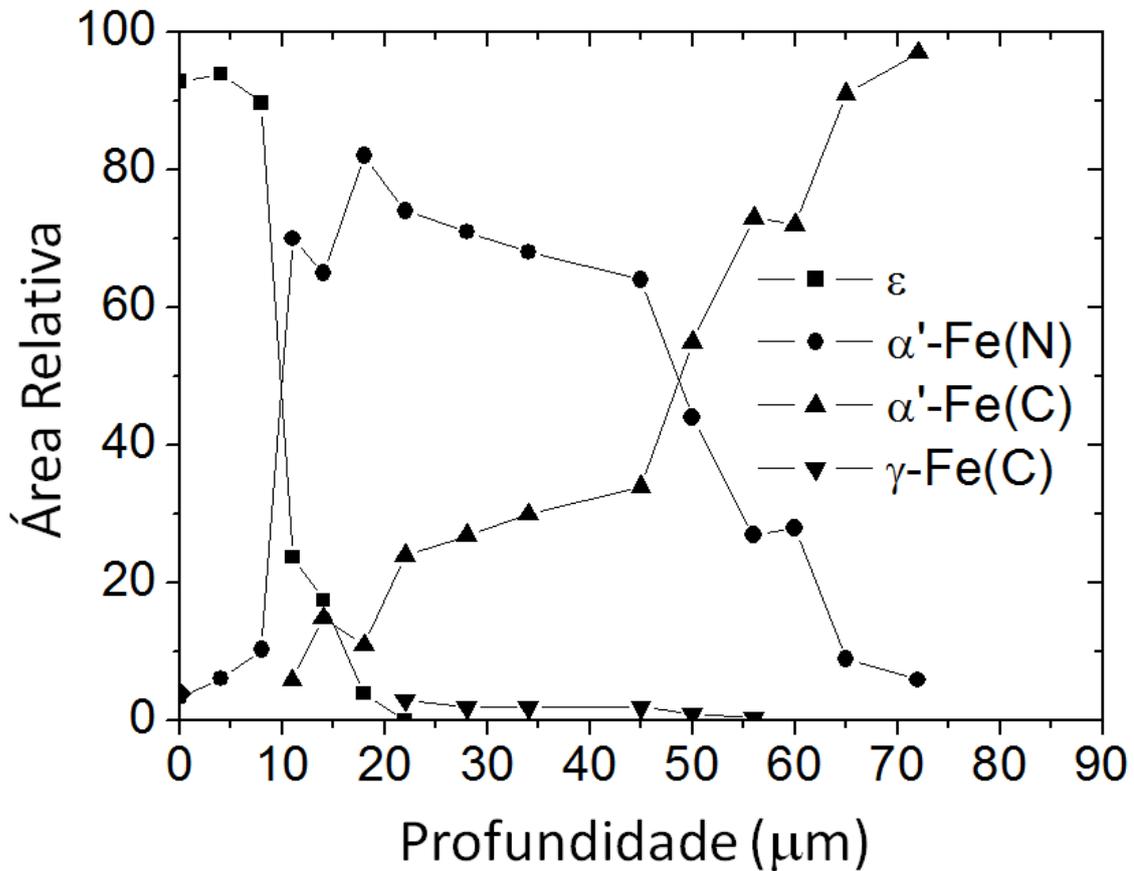


Figura 4.24: Perfil de fases formadas ao longo da camada de compostos e da zona de difusão do aço AISI H13 nitretado em 450°C.

A soma de todas as áreas relativas da fase  $\epsilon$  predomina desde a superfície até a profundidade de 8  $\mu\text{m}$  e representa a camada de compostos. Entre 10 e 45  $\mu\text{m}$  observa-se a contribuição da martensita contendo maior concentração de nitrogênio em sua estrutura. Acima de 10  $\mu\text{m}$  observa-se o aumento da contribuição da martensita contendo maior concentração de carbono na estrutura cristalina. Entre 45 e 55  $\mu\text{m}$ , observa-se uma inversão na contribuição de cada uma destas fases. Uma pequena contribuição da fase austenita é observada entre 20 e 50  $\mu\text{m}$ .

## 5 DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os argumentos para a interpretação da estrutura do aço AISI H13 como martensítica. Os efeitos da densidade de corrente na nitretação em diferentes temperaturas são apresentados em relação à formação de fases na superfície da camada de compostos e, em seguida, são apresentadas as relações dessas fases com as suas propriedades tribológicas (atrito e desgaste). A próxima seção apresenta a relação da distribuição de fases com a dureza em perfil de profundidade.

### 5.1 AÇO AISI H13 E ESTRUTURA MARTENSÍTICA OCUPADA POR CARBONO

Zagonel e colaboradores,<sup>15</sup> usando a técnica de difração de raios X, referem-se ao aço AISI H13 como uma “matriz ferrítica”, enquanto que Basso e colaboradores,<sup>13</sup> referem-se a esta estrutura como sendo um aço ferrítico antes de sofrer têmpera e revenimento e mudando para uma estrutura martensítica. No presente trabalho o aço AISI H13 foi caracterizado por *GIXRD* e por *CEMS*, e constatou-se que se trata de uma matriz martensítica ocupada por carbono antes e depois do tratamento térmico, conforme a discussão dos resultados apresentados a seguir.

#### 5.1.1 Interpretação por *GIXRD*

A estrutura tetragonal da martensita,  $\alpha'$ , é formada por uma base de átomos de ferro com parâmetro de rede  $a$  de valor equivalente ao parâmetro de rede  $a$  da ferrita ( $\alpha$ -Fe), que é cúbica. A diferença entre essas estruturas é o aumento em uma direção (eixo  $c$  da martensita) chamado de transformação martensítica, que depende da concentração de carbono,<sup>28</sup> como mostrado na seção 2.2.1. No processo de fabricação do aço AISI H13 os lingotes são

extrudados e resfriados lentamente para temperatura ambiente (amostra STT). Nessas condições, há um favorecimento da formação de precipitados de carbeto de metais, consumindo o carbono da matriz, permitindo a formação de ferrita cúbica, ou de uma martensita com  $c \sim a$ .

Neste tipo de resfriamento os picos da estrutura tetragonal da martensita ficam nas mesmas posições da ferrita (cúbica), justificando a interpretação de Basso e colaboradores.<sup>13</sup> Esse efeito foi observado na amostra do aço AISI H13 como recebida, STT. Assim, a estrutura desta amostra pode ser refinada por Rietveld como cúbica (com  $a$  igual a 2,8666 Å) ou tetragonal ( $a \sim c$ ), não justificando sua interpretação como martensítica. A interpretação da amostra STT como martensítica foi baseada em resultados CEMS, mostrados na seção 5.1.2.

Na amostra que recebeu o tratamento térmico (CTT) os picos são coerentes com a deformação tetragonal da martensita, apresentando um pequeno aumento na direção do eixo  $c$  ( $c/a=1,004$ ). A Figura 5.1 mostra o refinamento Rietveld da amostra CTT.

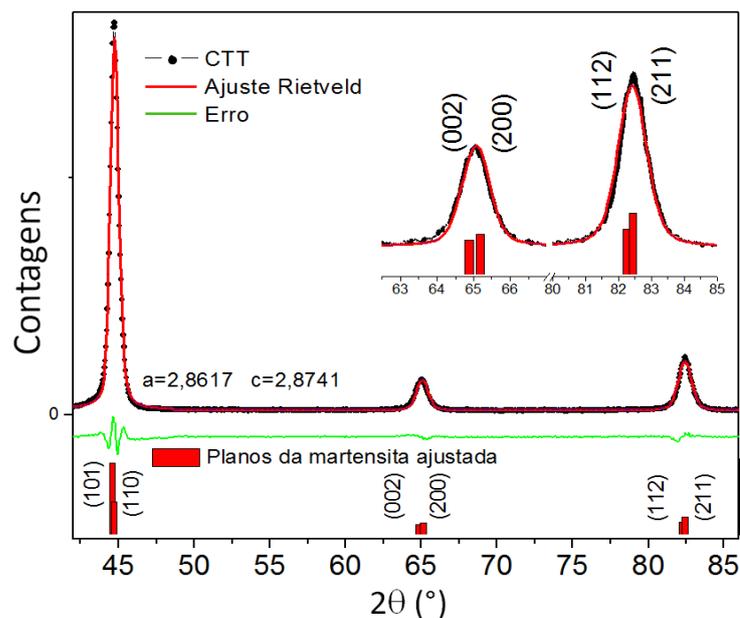


Figura 5.1: Ajuste Rietveld do difratograma da amostra CTT com os parâmetros da estrutura da martensita .

Os pontos pretos são os resultados experimentais, a linha vermelha é o resultado do ajuste Rietveld, a linha verde é o erro (diferença entre as linhas preta e vermelha), e as barras vermelhas referem-se às posições e às intensidades dos planos ajustados para a martensita. A inserção mostra uma ampliação na região dos picos referentes aos planos (002) e (112), que se deslocam para a esquerda, evidenciando o aumento no eixo  $c$  de uma estrutura tetragonal, compatível com a estrutura martensítica.

### 5.1.2 Interpretação por CEMS

Os espectros Mössbauer das amostras do aço AISI H13, como recebida (STT) e com tratamento térmico e revenimento (CTT), foram ajustados usando três campos hiperfinos que são mostrados na Figura 5.2 (a).

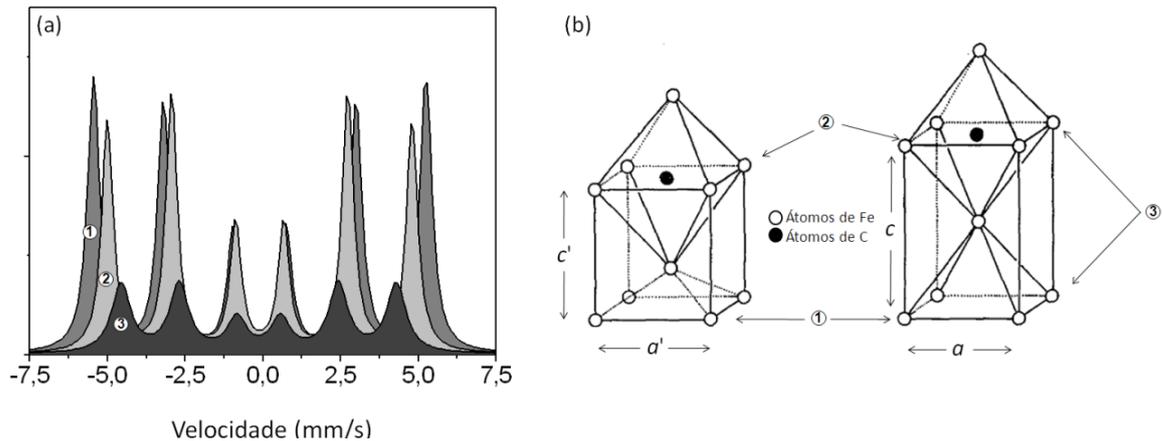


Figura 5.2: Em (a) proposta deste trabalho para ajuste dos espectros Mössbauer das amostras STT e CTT. Em (b), estrutura da martensita.<sup>46</sup> As setas apontam os três diferentes tipos de vizinhança dos átomos de Fe, referentes aos sítios mostrados em (a).

Ron e colaboradores<sup>46</sup> propuseram uma interpretação para os campos hiperfinos da estrutura da martensita, a partir de amostras de ferro contendo carbono, que são compatíveis com os valores observados para as amostras STT e CTT.

A Figura 5.2 (b) mostra um esquema desta proposta. Aqueles autores identificaram que a martensita ocupada por carbono contém três sítios de ferro (três tipos de vizinhanças para os átomos de Fe) com os seguintes campos hiperfinos: 33,0; 30,4 e 27,4 T. O primeiro coincide com o campo hiperfino e deslocamento isomérico da ferrita (① nas Figura 5.2 (a) e (b)) e se refere aos quatro átomos de ferro mais distantes do carbono intersticial. Essa base de átomos compara o octaedro não ocupado por carbono da martensita ( $tcc$ ) com o octaedro não ocupado por carbono da ferrita ( $ccc$ ). Os outros dois campos hiperfinos são proporcionais às distorções provocadas pela presença dos átomos de carbono nos interstícios do octaedro da estrutura  $tcc$ , que pode ou não estar distorcida, e têm suas intensidades relativas proporcionais ao teor do carbono. O segundo campo hiperfino foi atribuído aos quatro átomos de ferro no octaedro ocupado por carbono no plano (001), ② nas Figura 5.2 (a) e (b). O terceiro campo hiperfino foi atribuído aos dois átomos de ferro alinhados com carbono na direção  $c$ , ③ nas Figura 5.2 (a) e (b).

## 5.2 FORMAÇÃO DE FASES NA CAMADA DE COMPOSTOS

O efeito da densidade de corrente na espessura da camada nitretada e nas fases formadas verificado no presente trabalho é resumido na Tabela 5.1. Observa-se que em cada temperatura a espessura da camada de compostos é maior para a densidade de corrente mais alta. A fase  $\gamma'$  se forma apenas quando a temperatura da amostra atinge 480 °C e nas nitreções em temperaturas menores (400 e 430 °C) observa-se a fase  $\epsilon$ .<sup>10</sup> A novidade aqui é que a quantidade relativa das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  (em 480 °C) depende da densidade de corrente.

Tabela 5.1: Relação das camadas de compostos com as densidades de corrente e as fases.

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Espessura ( $\mu$ m) da camada de compostos	Fases até 1,6 $\mu$ m
DCI400	3,7	0,5	$\epsilon$
DCS400	7,2	0,8	$\epsilon$ +CM-Fe <sub>3</sub> C + $\alpha'$ Fe(N)
DCI430	5,0	0,7	$\epsilon$ +CM-Fe <sub>3</sub> C + $\alpha'$ Fe(N)
DCS430	8,8	0,9	$\epsilon$ +CM-Fe <sub>3</sub> C + $\alpha'$ Fe(N)
DCI480	5,5	7,3	$\gamma'_{(>)} + \epsilon + \text{CrN}$
DCS480	10,9	18,9	$\epsilon_{(>)} + \gamma' + \text{CrN}$

A intensidade de emissão das linhas de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub><sup>+</sup> é correlacionada com a densidade de corrente e mantém uma proporção estável entre a linha N<sub>2</sub> (337,13 nm) e N<sub>2</sub><sup>+</sup> (388,43 nm).

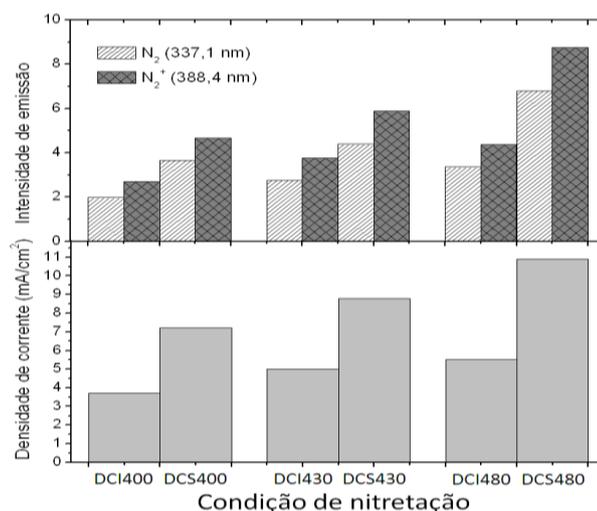


Figura 5.3: Relação das intensidades de emissão dos íons N<sub>2</sub><sup>+</sup> e moléculas N<sub>2</sub> com as densidades de corrente aplicadas nas diversas condições de nitreção.

### 5.2.1 Distribuição de Fases na Camada de Compostos

Os perfis de concentrações de Fe, N, C e Cr foram relacionados às medidas de *GIXRD* e *CEMS*, a fim de se obter uma identificação das fases nas diferentes profundidades. A Figura 5.4 mostra o resultado desta correlação, que é importante para entender o comportamento tribológico das amostras, apresentado na próxima seção.

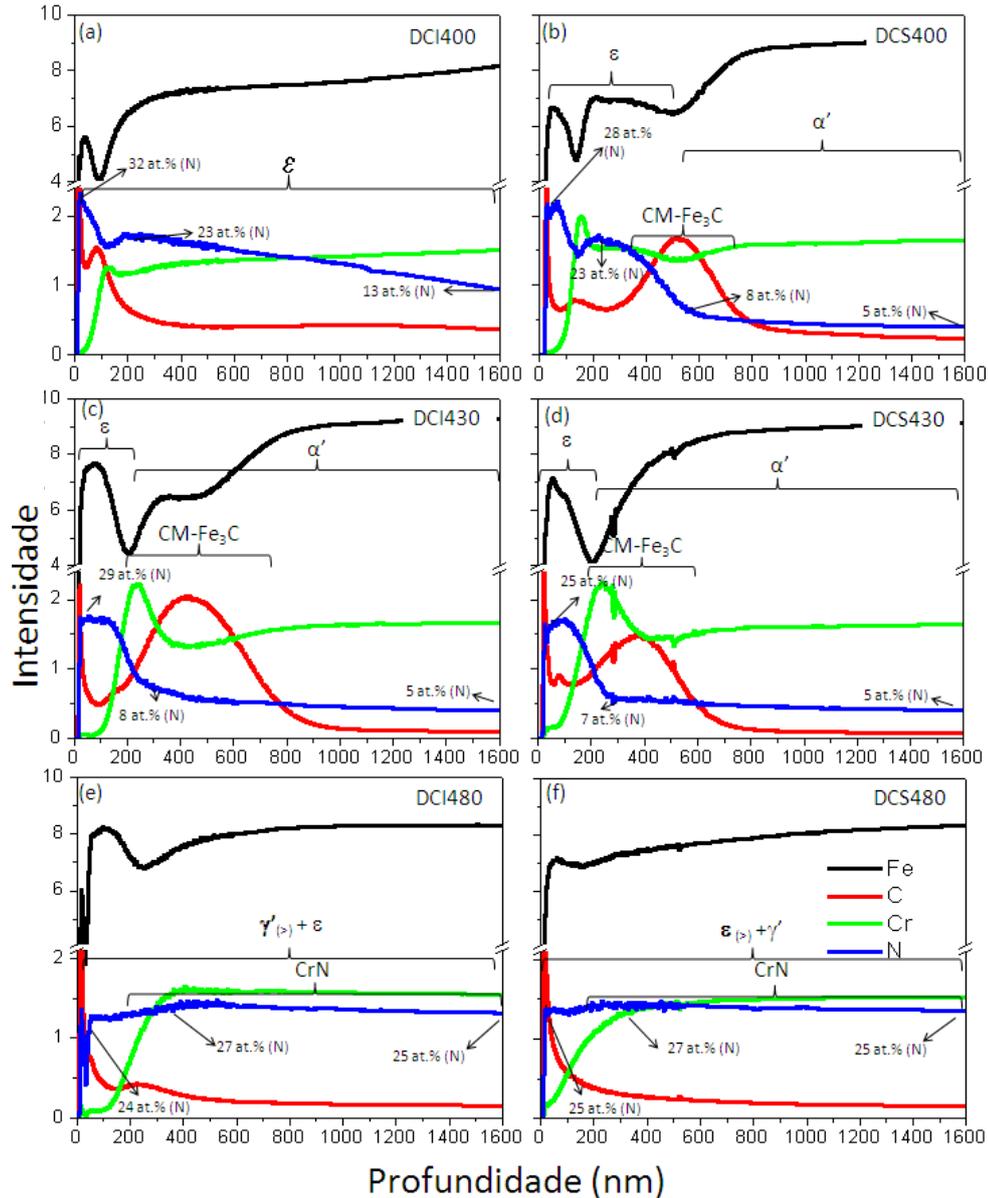


Figura 5.4: Relação entre as concentrações elementares e as fases formadas em função da profundidade nas amostras (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480.

Na temperatura de 400 °C com densidade de corrente inferior, a Figura 5.4 (a) mostra que a fase  $\epsilon$  é a única formada nesta região e sua concentração varia de 32 at% na superfície até 13 at% em 1600 nm. Nesta mesma temperatura, a amostra nitretada com densidade de corrente superior mostra a presença da fase  $\epsilon$  nos primeiros 500 nm, seguida de duas fases adicionais: a fase cementita, que explica a maior concentração de carbono nesta região da amostra, e a fase martensita. A identificação da martensita só foi possível com medidas de *GIXRD* com incidência de 6°, o que permitiu amostrar profundidades maiores que 600 nm. A formação da camada de compostos parece segregar o elemento cromo para o interior da amostra.

As amostras DCI430 e DCS430 apresentaram comportamento similar à amostra DCS400, como mostram a Figura 5.4 (c) e (d). A diferença mais importante é que o pico de cromo é maior em 430 °C, mostrando uma segregação mais acentuada.

Na temperatura de 480 °C, são observadas as fases,  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  e CrN. Na densidade de corrente inferior observa-se maior concentração da fase  $\gamma'$  e na nitretação em densidade de corrente superior é maior a presença da fase  $\epsilon$ . A observação da fase  $\gamma'$  nesta temperatura concorda com resultados da literatura, que indicam sua formação em temperaturas acima de 490 °C.<sup>10</sup>

### 5.3 TRIBOLOGIA

Essa seção apresenta a relação entre a distribuição de fases formadas próximas da superfície com as suas propriedades tribológicas (atrito e desgaste), nas amostras nitretadas em diferentes densidades de corrente e temperaturas.

#### 5.3.1 Distribuição de fases e o coeficiente de atrito

As diferenças no comportamento do coeficiente de atrito (Figura 5.5) para as diferentes condições de nitretação podem ser relacionadas com as fases que foram observadas próximo da superfície. Os resultados de *GDOES*, *GIXRD* e *CEMS*, que permitiram identificar a posição das fases na Figura 5.4, são utilizados na Figura 5.5 para correlacionar a distribuição de fases com o valor do coeficiente de atrito nas diferentes profundidades (tempos) do ensaio

de pino-sobre-disco. A conversão para a escala de profundidade adotou uma relação linear entre tempo de ensaio com a profundidade final da trilha formada pela esfera de alumina.

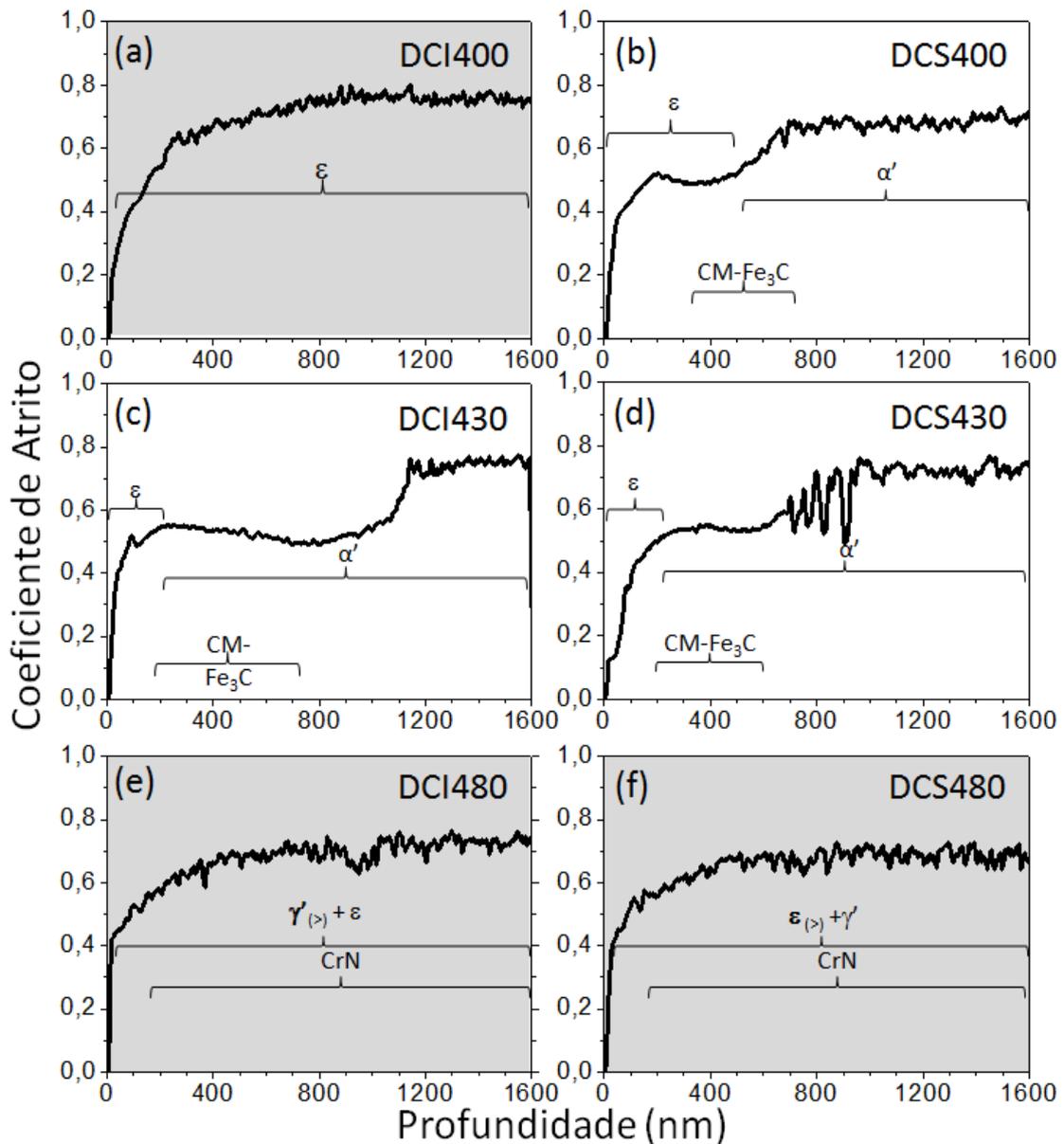


Figura 5.5: Relação do coeficiente de atrito com as fases das camadas nitretadas em função da profundidade alcançada pelo pino: (a) DCI400, (b) DCS400, (c) DCI430, (d) DCS430, (e) DCI480, (f) DCS480. As amostras com comportamento semelhante estão agrupadas com o fundo cinza ou com fundo branco.

Foi possível identificar dois grupos com diferentes comportamentos de coeficiente de atrito, observados no início dos ensaios de desgaste. No grupo das amostras DCS400, DCI430 e DCS430 (fundo branco na Figura 5.5), a esfera de alumina primeiramente entrou em contato com uma camada formada pela fase  $\epsilon$  (entre 200 e 500 nm de espessura), seguida de uma com

formação de cementita. O baixo valor de coeficiente de atrito ( $\sim 0,5$ ) desta segunda região foi atribuído ao excesso de carbono evidenciado pela presença da cementita, que pode ter atuado como um lubrificante sólido. Quando a esfera passa pela camada de cementita e entra em contato com a martensita (zona de difusão) o atrito aumenta para valores ao redor de 0,72, até o final da medida (30 minutos), nas três condições de nitretação citadas. No grupo das amostras DCI400, DCI480 e DCS480 (fundo cinza na Figura 5.5) os coeficientes de atrito aumentam suavemente até atingir patamares levemente superiores ao grupo anterior (0,78). Esse comportamento pode ser atribuído a presença das fases  $\epsilon$ , e/ou a mistura  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  e CrN, nesta região da amostra.

### 5.3.2 Distribuição de Fases e o Desgaste

Os desgastes foram relacionados com a distribuição de fases próximas da superfície. A Tabela 5.2 mostra as fases encontradas até a profundidade de 1600 nm (a mesma das duas figuras anteriores) e o coeficiente dimensional de desgaste de cada amostra.

Tabela 5.2: Fases formadas até 1,6  $\mu\text{m}$  e coeficiente dimensional de desgaste.

Amostra	Fases <i>GIXRD</i>	$k$ ( $10^{-5} \cdot \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ )		$k_{\text{CTT}}/k_{\text{amostra}}$ nitretada (30 min)
		30 min	60 min	
DCI400	$\epsilon$	$1,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	8
DCS400	$\epsilon + \text{CM-Fe}_3\text{C} + \alpha' \text{Fe(N)}$	$1,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	7
DCI430	$\epsilon + \text{CM-Fe}_3\text{C} + \alpha' \text{Fe(N)}$	$0,9 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	11
DCS430	$\epsilon + \text{CM-Fe}_3\text{C} + \alpha' \text{Fe(N)}$	$0,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	10
DCI480	$\gamma'_{(>)} + \epsilon + \text{CrN}$	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	8
DCS480	$\epsilon_{(>)} + \gamma' + \text{CrN}$	$1,1 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,3$	8

Apesar de as fases observadas serem diferentes, os valores dos coeficientes dimensionais de desgaste são muito próximos. Isto pode ser atribuído à alta dureza de todas as fases de nitretos formadas próximo da superfície ( $\sim 12$  a  $13$  GPa) ao contrário da dureza da matriz ( $\sim 6,5$  GPa). A presença de debris das fases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  e aumentam o desgaste devido à alta dureza destas fases, como previsto anteriormente.<sup>8,52</sup> Entretanto, nas amostras nitretadas em  $430^\circ\text{C}$  foi identificada a maior razão de coeficiente dimensional de desgaste ( $k_{\text{CTT}}/k_{\text{amostra}}$  nitretada), indicando um desgaste  $\sim 10$  vezes menor que na amostra não nitretada.

## 5.4 DISTRIBUIÇÃO EM PROFUNDIDADE DAS FASES DE NITRETOS E SUA CORRELAÇÃO COM A DUREZA

No Capítulo 4 (Figura 4.21) foi mostrado que na zona de difusão existem duas regiões distintas: uma exterior, em que a dureza é constante, e uma mais interna, em que a dureza correlaciona bem com o teor de nitrogênio (abaixo de 6 at%) como observado por Zagonel para o mesmo aço.<sup>12</sup> O que se observou neste trabalho é que em toda a zona de difusão a dureza sistematicamente segue o mesmo comportamento da distribuição da fase martensítica contendo nitrogênio ( $\alpha'$ -Fe(N)), conforme se observa na Figura 5.6.

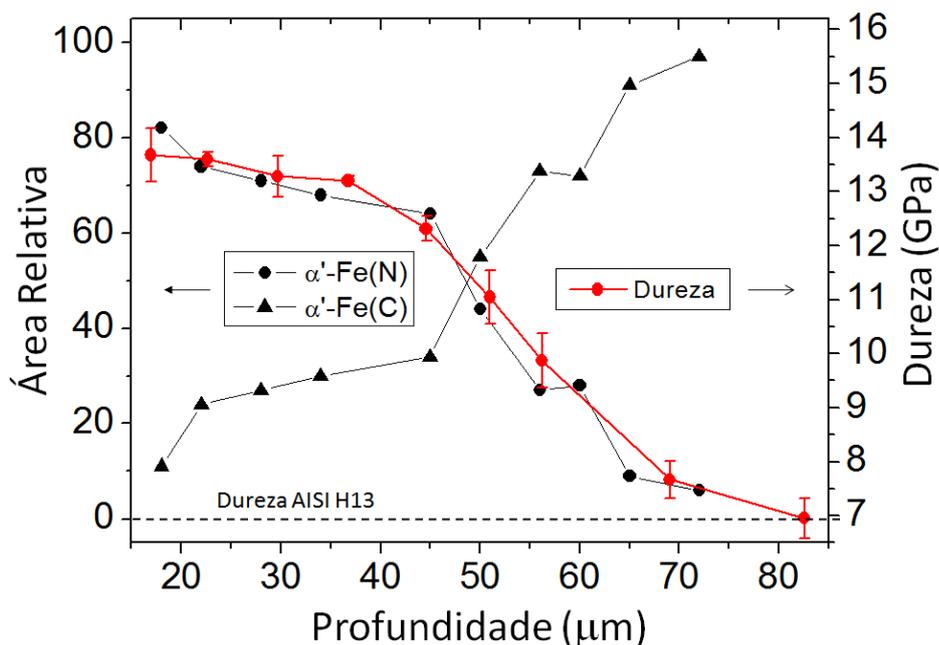


Figura 5.6: Distribuição em profundidade da concentração relativa de martensita ( $\alpha'$ -Fe(N)) e  $\alpha'$ -Fe(C)) e dos valores de dureza na seção transversal.

As medidas *CEMS* permitiram distinguir a martensita-C da martensita-N. Os resultados da área relativa de cada uma destas fases demonstraram que a dureza está associada à presença da martensita-N.

Quando se analisa os parâmetros de rede obtidos nos refinamentos Rietveld nos difratogramas correspondentes às profundidades de 22, 45, 50, e 65 μm, a razão *c/a* da estrutura tetragonal serve como indicativo da intensidade de incorporação de elementos intersticiais na martensita.<sup>28</sup>

As Figura 5.7 (a) e (b) mostram os resultados dos ajustes Rietveld nas profundidades 22 e 65 μm, respectivamente.

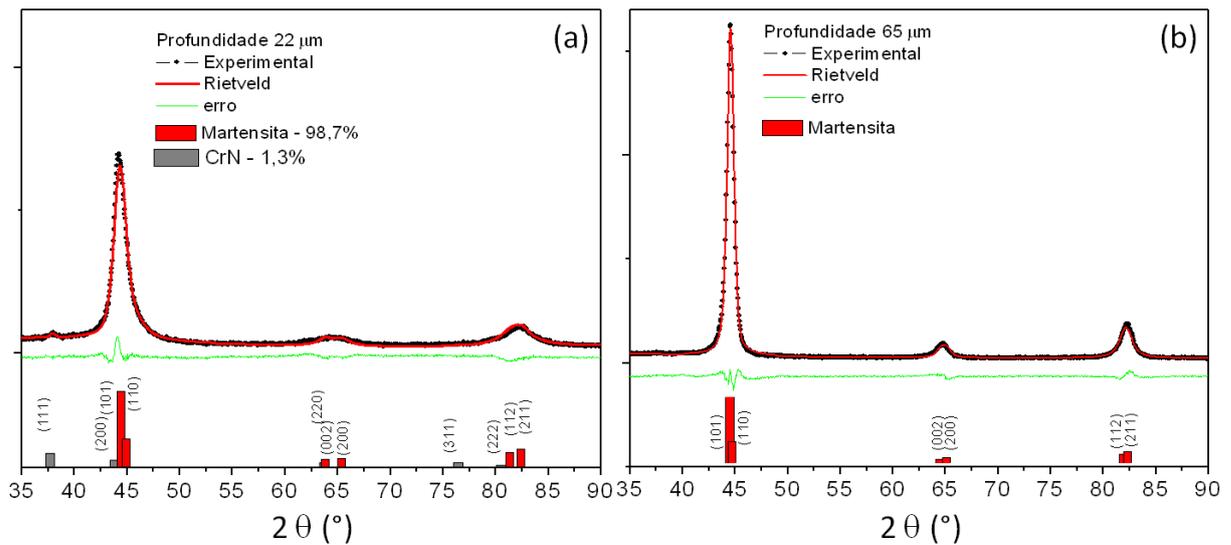


Figura 5.7: Refinamentos Rietveld nas profundidades (a) 22  $\mu\text{m}$  e (b) 65  $\mu\text{m}$ .

A Tabela 5.3 mostra os correspondentes parâmetros de rede, grupos espaciais, simetrias e referências usadas para extrair parâmetros utilizados nos ajustes Rietveld.

Tabela 5.3: Parâmetros Rietveld e as referências usados na zona de difusão relacionando as profundidades com as fases, os parâmetros de rede, os grupos espaciais e as simetrias.

Profundidade	Fase	Parâmetro de Rede ( $\text{\AA}$ )	Grupo Espacial	Simetria	Referência
22 $\mu\text{m}$	$\alpha'$ -martensita	$c=2,9741$ $a=2,8652$ $c/a=1,038$	I4/mmm	Tetragonal	29
	CrN	$a=4,1451$	Fm-3m	Cúbica	53
45 $\mu\text{m}$	$\alpha'$ -martensita	$c=2,9405$ $a=2,8656$ $c/a=1,026$	I4/mmm	Tetragonal	29
	CrN	$a=4,1483$	Fm-3m	Cúbica	53
50 $\mu\text{m}$	$\alpha'$ -martensita	$c=2,9160$ $a=2,8658$ $c/a=1,018$	I4/mmm	Tetragonal	29
65 $\mu\text{m}$	$\alpha'$ -martensita	$c=2,8827$ $a=2,8668$ $c/a=1,006$	I4/mmm	Tetragonal	29
AISI H13 Bulk	$\alpha'$ -martensita	$c=2,8741$ $a=2,8617$ $c/a=1,004$	I4/mmm	Tetragonal	29

A Figura 5.8 apresenta o comportamento da razão  $c/a$ , sobreposta aos dados de área relativa das fases  $\alpha'$ -Fe(N) e à concentração de nitrogênio nas mesmas profundidades, na região da zona de difusão, abaixo da camada de compostos (15 $\mu\text{m}$ ).

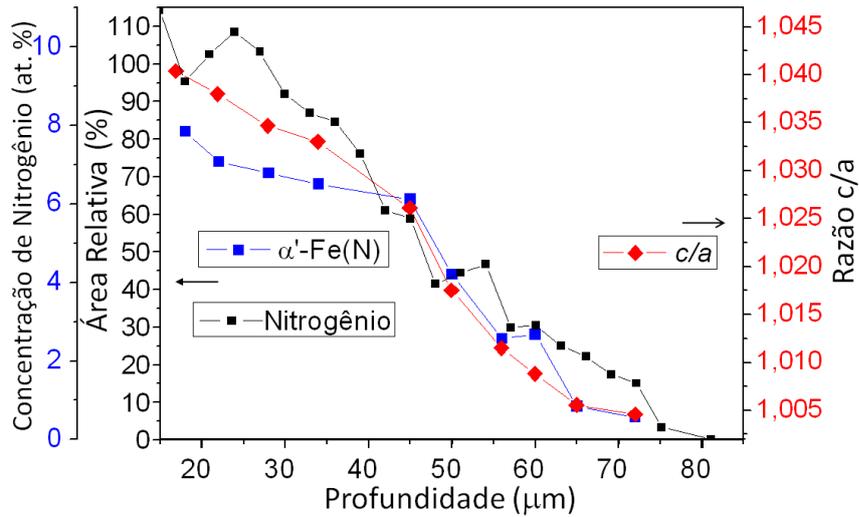


Figura 5.8: Comportamento da razão  $c/a$ , sobreposta aos dados de área relativa das fases  $\alpha'$ -Fe(N) e da concentração de nitrogênio em função da profundidade.

Como na região imediatamente abaixo da camada de compostos, em que a dureza e o teor de martensita são constantes, a concentração de nitrogênio é variável, esta variação foi atribuída ao teor maior de nitrogênio dentro da martensita, o que é comprovado pela razão  $c/a$ , que aumenta em direção à superfície. Desta forma fica evidente que a dureza é proporcional à fração de martensita,  $\alpha'$ -Fe(N), e não à concentração de nitrogênio total, na faixa entre 6 e 10 at.% de N.

## 6 CONCLUSÕES

No estudo de nitretação em três temperaturas com duas densidades de corrente ficou evidenciado que as fases formadas na camada de compostos dependem não só da temperatura, mas também da taxa de íons que incidem por unidade de área da superfície (densidade de corrente).

A fase  $\varepsilon$  se formou em todas as temperaturas, porém a fase  $\gamma'$  só ocorreu em alta temperatura (480 °C) e sua formação é favorecida principalmente em baixa densidade de corrente.

A dureza superficial em todas as amostras foi compatível com a formação de compostos de nitreto de ferro e o aumento de dureza em profundidade foi maior para as amostras tratadas em temperatura mais alta. Porém o desempenho no teste de desgaste foi melhor para as amostras nitretadas em 430 °C, principalmente aquela tratada em alta densidade de corrente. A formação de cementita observada em 430 °C (ambas densidades de corrente) e em 400 °C (apenas na densidade de corrente alta), parece ser favorável para a obtenção de um coeficiente de atrito mais baixo.

No estudo da distribuição de fases através de desbaste sucessivos nas camadas nitretadas a 450 °C percebeu-se que o valor da dureza está associado com a quantidade de martensita contendo nitrogênio em sua estrutura. Acima de 6 at.% de nitrogênio a dureza não aumenta mais com a concentração de nitrogênio, mas sim é proporcional à fração de martensita,  $\alpha'$ -Fe(N), na amostra.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARAÚJO, F.O.; SOUSA, R.S.; ARAÚJO, A.K.G.; RIBEIRO, K.J.B.; ALVES, C., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Nitretação a plasma de aço inoxidável austenítico aisi 316: uniformidade da camada nitretada, **2007**, 26, 31.
- [2] AVELAR-BATISTA, J.C.; SPAIN, E.; HOUSDEN, J.; MATTHEWS, A.; FUENTES, G.G.; *Surface & Coatings Technology*, Plasma nitriding of Ti6Al4v alloy and AISI M2 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration, **2005**, 200, 1954.
- [3] KARAMIS, M. B.; *Wear*, An investigation of the properties and wear behaviour of plasma nitrided hot-working steel (H13), **1991**, 150, 331.
- [4] PSYLLAKI, P.; PAPADIMITRIOU, K.; PANTAZOPOULOS, G.; *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Failure Modes of Liquid Nitrocarburized and Heat Treated Tool Steel under Monotonic Loading Conditions, **2006**, 6, 13.
- [5] KARAMBOIKIA, C.M., MOURLASA, A., PSYLLAKIA, P. , SIDERISB, J., *Wear*, Influence of microstructure on the sliding wear behavior of nitrocarburized tool steels, **2013**, 303, 560–568.
- [6] AKHTAR, S.S.; ARIF, A.F.M.; YILBAS, B.S.; *Manufacturing Technology*, Influence of multiple nitriding on the case hardening of H13 tool steel: experimental and numerical investigation, **2012**, 58, 70.
- [7] BASSO, R.L.O., PASTORE, H.O., SCHMIDT, V., BAUMVOL, I.J.R, ABARCA, S.A.C., SOUZA, F.S., SPINELLI, A., FIGUEROA, C.A., GIACOMELLI, C., *Corrosion Science*, Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel, **2010**, 52, 3133–3139.
- [8] CRUZ, M.R.; NACHEZ, L.; GOMEZ, B.J.; NOSEI, L.; FEUGEAS, J.N.; STAIA, M.H.; *Surface Engineering*, Ion nitrided AISI H13 tool steel Part I – Microstructural aspects, **2006**, 22, 359.
- [9] LEYLAND, A.; FANCEY K.S.; JAMES, A.S.; MATTHEWS, A.; *Surface and Coatings Technology*, Enhanced plasma nitriding at low pressures: a comparative study of d.c. and r.f. techniques, **1990**, 41, 295.
- [10] ZAGONEL, L.F.; FIGUEROA, C.A.; DROPPA Jr, R.; ALVAREZ, F.; *Surface & Coatings Technology*, Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding, **2006**, 201, 452.
- [11] ZAGONEL, L.F.; BASSO, L.O.; ALVAREZ, F.; *Plasma Processes and Polymers*, Precipitates Temperature Dependence in Ion Beam Nitrided AISI H13 Tool Steel, **2007**, 4, 736.
- [12] ZAGONEL, L.F.; BETTINI, J.; BASSO, R.L.O.; PAREDEZ, P.; PINTO, H.; LEPIENSKI, C.M.; ALVAREZ, F.; *Surface & Coatings Technology*, Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding, **2012**, 207, 72.
- [13] BASSO, R.L.O., CANDAL, R.J., FIGUEROA, C.A., WISNIVESKY, D.,F. ALVAREZ. *Surface & Coatings Technology*, Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13, tool steel obtained by pulsed DC plasma, **2009**, 203, 1293–1297.
- [14] CASTRO, G.; FERNÁNDEZ-VICENTE, A.; CID, J.; *Wear*, A influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process, **2007**, 263, 1375.
- [15] ZAGONEL, L.F., MITTEMEIJER, E. J., ALVAREZ, F., *Materials Science and Technology* Microstructure of tool steel after low temperature ion nitriding **2009**, 25, 726-732.
- [16] OCHOA, E.A.; FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F.; *Surface & Coatings Technology*, The influence of the ion current density on plasma nitriding process **2005**, 200, 2165.
- [17] ALPHONSA, I., *Surface and Coatings Technology*, A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding, **2002**, 150, 263–268.
- [18] BRESSAN, J.D.; BATTISTON, G.A.; GERBASI, R.; DAROS, D.P.; GILAPA, L.M.; *Journal of Materials Processing Technology*, Wear on tool steel AISI M2, D6 and 52100 coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the MOCVD process, **2006**, 81, 179.
- [19] CHIAVERINI, V.; *Aços e ferros fundidos*, 7ªed., São Paulo, Brasil, **1996**, 599p.

- [20] CONRADS, H.; SCHMID, M.; Plasma Sources Sci. Technol., Plasma generation and plasma sources, **2000**, 9, 441.
- [21] FRANZ, G.; Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2009**.
- [22] WALKOWICZ, J.; *Surface and Coatings Technology*, On the mechanisms of diode plasma nitriding in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixtures under DC-pulsed substrate biasing, **2003**, 174, 1211.
- [23] QUAST, M.; MAYR, P.; STOCK, H.; *Surface and Coatings Technology* Plasma monitoring of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys, **1999**, 120, 244.
- [24] RONCH, G.; Estudo de Descargas de Plasma Contínuas, Dissertação (mestrado em Física), UNICAMP, **2012**.
- [25] SHARMA, M. K., SAIKIA, B.K., PHUKAN, A., Ganguli, B.; *Surface and Coatings Technology* Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc pulsed discharge, **2006**, 201, 2407.
- [26] ASGARI, M., BARNOUSH, A., JOHNSEN, R., HOEL, R., *Tribology International*, Small-scale structural and mechanical characterization of the nitrided layer in martensitic steel, **2013**, 61, 109–115.
- [27] LEINWEBER A.; JACOBS, H.; HUNING, F.; LUEKEN, H.; KOCKELMANN, W.; *Journal of Alloys and Compounds*, Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>(1+x)</sub> (0,10≤x≤0,39)  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N<sub>0,80</sub>C<sub>0,20</sub>)<sub>1.38</sub>, **2001**, 316, 21.
- [28] JACK, D.H.; JACK, K.H.; *Materials Science and Engineering*, Invited Review: Carbides and Nitrides in Steel, **1973**, 11, 1.
- [29] JACK, K. H; *Proc. R. Soc. Lond.*, The Iron-Nitrogen System: The Preparation and Crystal Structures of Nitrogen-Austenite ( $\gamma$ ) and the Nitrogen-Martensite ( $\alpha'$ ), **1951**, 208, 200.
- [30] BORSA, D.M.; BOERMA, D.O.; *Hyperfine Interactions*, Phase Identification of Iron Nitrides and Iron Oxy-Nitrides with Mössbauer Spectroscopy, **2003**, 151, 31.
- [31] JOST, H. P., *Department of Education and Science, Lubrication (tribology) education and research*, London, **1966**, p.4. Citado em: Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / RAD 2007, disponível em [www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf](http://www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf) (acesso 14/10/2014) (**PAGINA da INTERNET**).
- [32] KATO, K., ADACHI, K., “Wear Mechanisms”, MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, Ed. CRC Press LLC Vol.2 Cap 22, **2001** Citado em: Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / RAD 2007, disponível em [www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf](http://www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf) (acesso 14/10/2014) (**PAGINA da INTERNET**).
- [33] BHUSHAN, B., Introduction to Tribology 2 ed, Ohio, USA. John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, p. 329.
- [34] LEITE, M.V., FIGUEROA, C.A., GALLO, S.C., ROVANI, A.C., BASSO, R.L.O., MEI, P.R., BAUMVOL, I.J.R., SINATORA, A., *Wear*, Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel, **2010**, 269, 466–472.
- [35] HUTCHINGS, I. M., Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials. Edward Arnold, **1992**, p 82.
- [36] SJÖSTRÖM, J.; BERGSTRÖM, J.; *Journal of Materials Processing Technology*, Thermal fatigue testing of chromium martensitic hot-work tool steel after different austenitizing treatments, **2004**, 153, 1089.
- [37] WATTERSON, P.A.; *Journal Physics D: Appl. Phys*, Child-Langmuir sheath structure around wedge-shaped cathodes, **1989**, 22, 1300.
- [38] LIEBERMAN, M. A., LICHTENBERG, A. J.; Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, A Wiley-Interscience Publication, **1994**.
- [39] MEEKER, D. Finite Element Method Magnetics, Disponível em <http://www.femm.info/wiki/HomePage> (acesso 27/10/2014) (**PAGINA da INTERNET**).
- [40] CULLITY, B.D; STOCK, S.R.; Elements of X-ray Diffraction, 3 ed., New Jersey, Prentice Hall Inc., **2001**.
- [41] ABREU, G.J.P, Caracterização in-situ e Determinação Estrutural de Filmes Ultra-Finos de FeO/Ag(111), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100), , Tese (Doutorado em Física), UFMG, **2011**.

- [42] GANCEDO, J.R., D'AVALOS, J.Z., GRACIA, M., MARCO, J.F., *Hyperfine Interactions*, The use of Mössbauer spectroscopy in surface studies. A methodological survey, **1997**, 110, 41–50.
- [43] KANAYA, K.; OKAYAMA, S.J.; *Phys. D: Appl. Phys.*, Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, **1972**, 5, 43.
- [44] RUBERT H.; JANETT H. *Surface and Thin Film Analysis*, WILEY-VCH, **2002**.
- [45] ASTM G99-05, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, **2010**.
- [46] RON, M.; KIDRON, A.; SCHECHTER, H.; *Journal Of Applied Physics*, Structure of Martensite, **1967**, 2, 38.
- [47] KOPCEWICZ, M.; JAGIELSKI, J.; TUROS, A.; WILLIAMSON, D.L.; *J. Appl. Phys*, Phase transformations in nitrogen-implanted  $\alpha$ -iron, **1992**, 71, 4217.
- [48] BLAWERT, C., MORDIKEA, B.L., JIRÁSKOVA, Y. J., SCHNEEWEISS, O., *Surface and Coatings Technology*, Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253, **1999**, 116, 189–198.
- [49] GIELENT, P. M., KAPLOW, R., *Acta Metallurgica*, Mössbauer effect in iron-carbon and iron-nitrogen alloys, **1967**, 15, 59-63.
- [50] MIOLA, E.J.; de SOUZA, S.D.; OLZON-DIONYSIO, M.; SPINELLI, D.; dos SANTOS, C.A; *Surface and Coatings Technology*, Nitriding of H-12 tool steel by direct-current and pulsed plasmas, **1999**, 116, 347.
- [51] OH, S.J.; COOK, D.C.; TOWNSEND, H.E.; *Hyperfine Interactions*, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, **1998**, 112, 59.
- [52] SUN, Y.; BELL, t.; *Materials Science and Engineering*, Plasma surface engineering of low alloy steel, **1991**, A 140, 419-434.
- [53] AOKIA, M., YAMANE H., SHIMADA, M., KAJIWARA, T., *Journal of Crystal Growth*, CrN single-crystal growth using Cr–Ga–Na ternary melt. 246 **2002** 133–138.

## ANEXOS

### 6.1 1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA DO PLASMA DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE NITRETAÇÃO

A fim de garantir a reprodutibilidade das amostras, as nitretações foram acompanhadas de análises de espectroscopia de emissão óptica, *in situ*, em cada condição de nitretação.

A Figura 8.1, de (a) à (f), mostra os espectros de emissão óptica nas nitretações com duas faixas de densidade de corrente, DCI e DCS. Todos os espectros estão numa mesma escala e em cada um estão indicadas as densidades de corrente e o nome de cada amostra. As barras hachuradas indicam as intensidades do sinal de emissão das moléculas de N<sub>2</sub> e as barras pretas dos íons moleculares N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Comparando-se as intensidades de emissão óptica das amostras nitretadas na faixa DCI, Figura 8.1 (a), (c) e (e), com a faixa DCS, Figura 8.1 (b), (d) e (e), percebe-se que as DCI apresentam intensidades menores. As intensidades de emissão tenderam a aumentar com a temperatura.

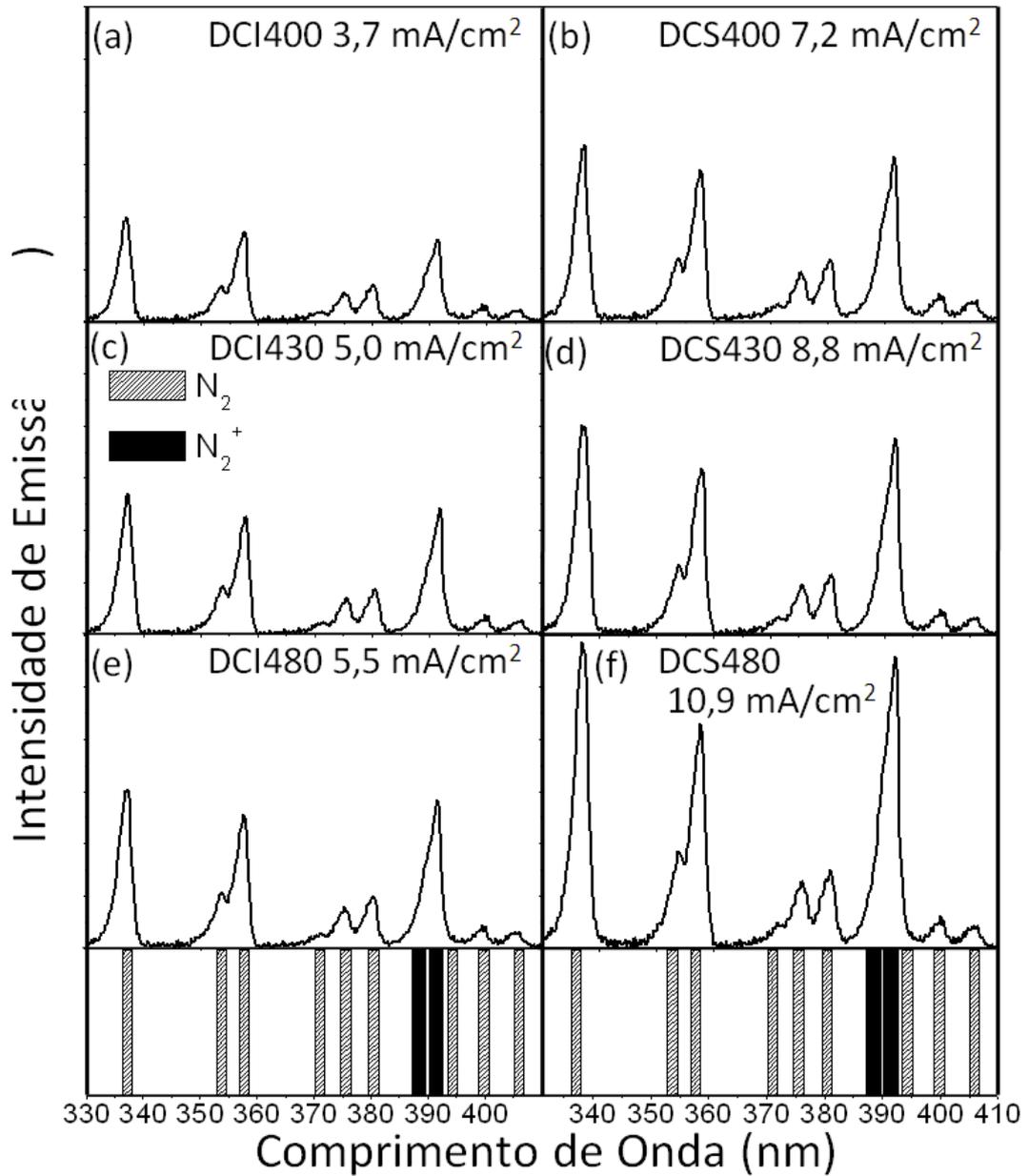


Figura 6.1: de (a) à (f), espectros de emissão óptica adquiridos *in situ* a partir do plasma das amostras nitretadas. As barras hachuradas indicam as intensidades do sinal de emissão das moléculas de N<sub>2</sub> e as barras pretas dos íons moleculares N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## 6.2 2. CONVERSÃO DE TEMPO DE ANÁLISE PARA ESCALA DE PROFUNDIDADE (GDOES)

Para se quantificar as profundidades finais dos desbastes realizados na análise *GDOES*, a trincheira formada em cada amostra foi medida em um perfilmetro. Na Figura 6.2, de (a) à (f), são mostrados os perfis dos desbastes com as profundidades médias,  $\bar{z}$ . A linha tracejada indica o nível da superfície original das amostras. As curvas acima desta linha nas laterais dos vales desbastados pelo processo de *sputtering* são os materiais que foram redepositados.

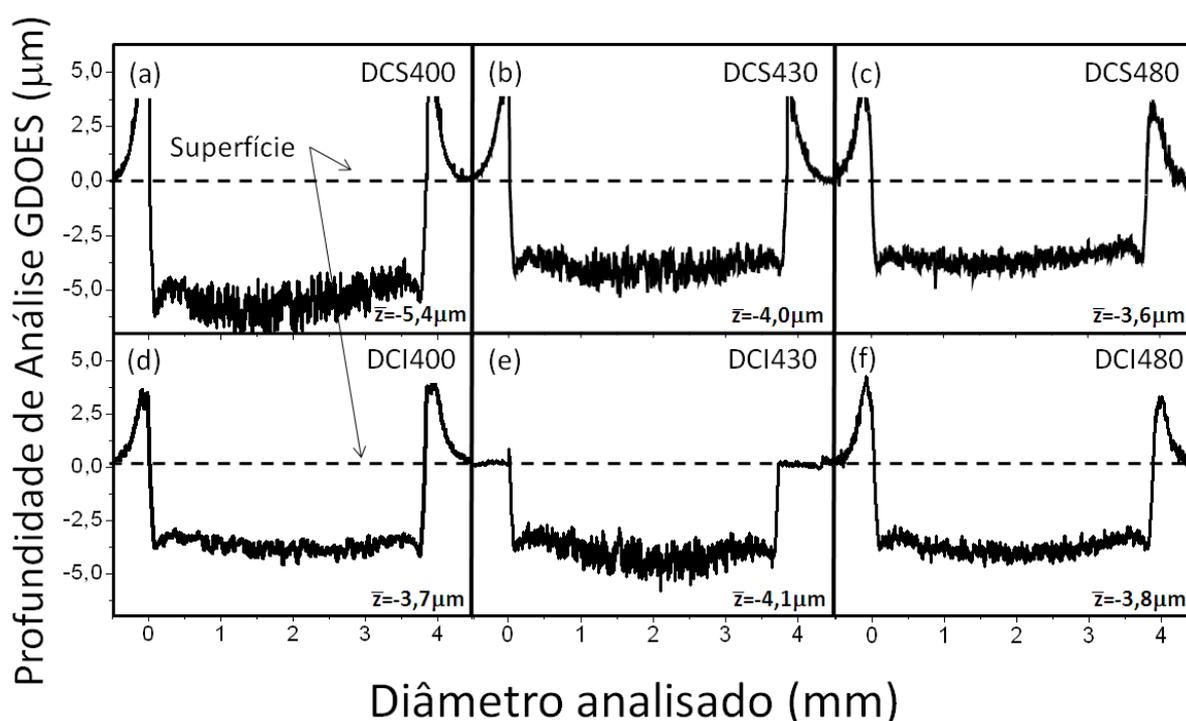


Figura 6.2: Perfis das profundidades finais de análise *GDOES*.

O patamar horizontal do fundo da trincheira permite supor que não houve uma mistura de sinal de diferentes profundidades. Os perfis de concentração elementar, que estavam originalmente relacionados ao tempo de análise, passaram a ser relacionado com a profundidade supondo uma taxa de desbaste constante.

### 6.3 3. PARÂMETROS DOS AJUSTES MÖSSBAUER

Tabela 6.1: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS400.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	Dubleto	-	0,42	0,31	0,7	25	100	47
$\epsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	Sexteto	20,5	0,35	-	0,55	75		

Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI400.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	Dubleto	-	0,42	0,31	0,7	66	100	47
$\epsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	Sexteto	20,5	0,35	-	0,55	10		
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	Sexteto	23,6	0,33	-	0,77	24		

Tabela 6.3: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS430.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	23,6	0,33	-	0,38	72	87	47
	sexteto	29,7	0,24	-	0,6			
Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,5	15		
	sexteto	21,83	0,33	-	0,5			
	sexteto	7	-0,02	-	0,4			
$\alpha$ -Fe	sexteto	33,1	0	-	0,49	13	13	

Tabela 6.4: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI430.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	23,6	0,33	-	0,38	45	90	47
	sexteto	29,7	0,24	-	0,6			
Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,5	26		
	sexteto	21,83	0,33	-	0,5			
	sexteto	7	-0,02	-	0,4			
$\epsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> N	sexteto	27,3	0,26	-	0,4	18		
	sexteto	9,95	0,22	-	0,38			
$\alpha$ -Fe	sexteto	20,5	0,35	-	0,38	10	10	

Tabela 6.5: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCS480.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	sexteto	34	0,24	-	0,37	31	31	47
	sexteto	21,55	0,3	0,22	0,42			
	sexteto	21,9	0,3	-0,43	0,41			
Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,62	53	66	
	sexteto	21,83	0,31	-	0,28			
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	23,6	0,33		0,40	13		
	sexteto	29,7	0,24		0,72			
$\alpha$ -Fe	sexteto	33,1	0	-	0,25	3	3	

Tabela 6.6: Parâmetros de ajuste Mössbauer usados na amostra DCI480.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	sexteto	34	0,24	-	0,37	70	70	47
	sexteto	21,55	0,3	0,22	0,42			
	sexteto	21,9	0,3	-0,43	0,41			
Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,62	16	28	
	sexteto	21,83	0,31	-	0,28			
$\epsilon$ -Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	23,6	0,33		0,40	12		
	sexteto	29,7	0,24		0,72			
$\alpha$ -Fe	sexteto	33,1	0	-	0,25	2	2	

#### 6.4 4. FASES EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE – ESPECTROS COM AJUSTES – CEMS

A Figura 6.3 exibe os ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades: Superfície,  $(4\pm 3)$   $\mu\text{m}$ ,  $(8\pm 1)$   $\mu\text{m}$ ,  $(11\pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(14\pm 1)$   $\mu\text{m}$  e  $(17\pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ .

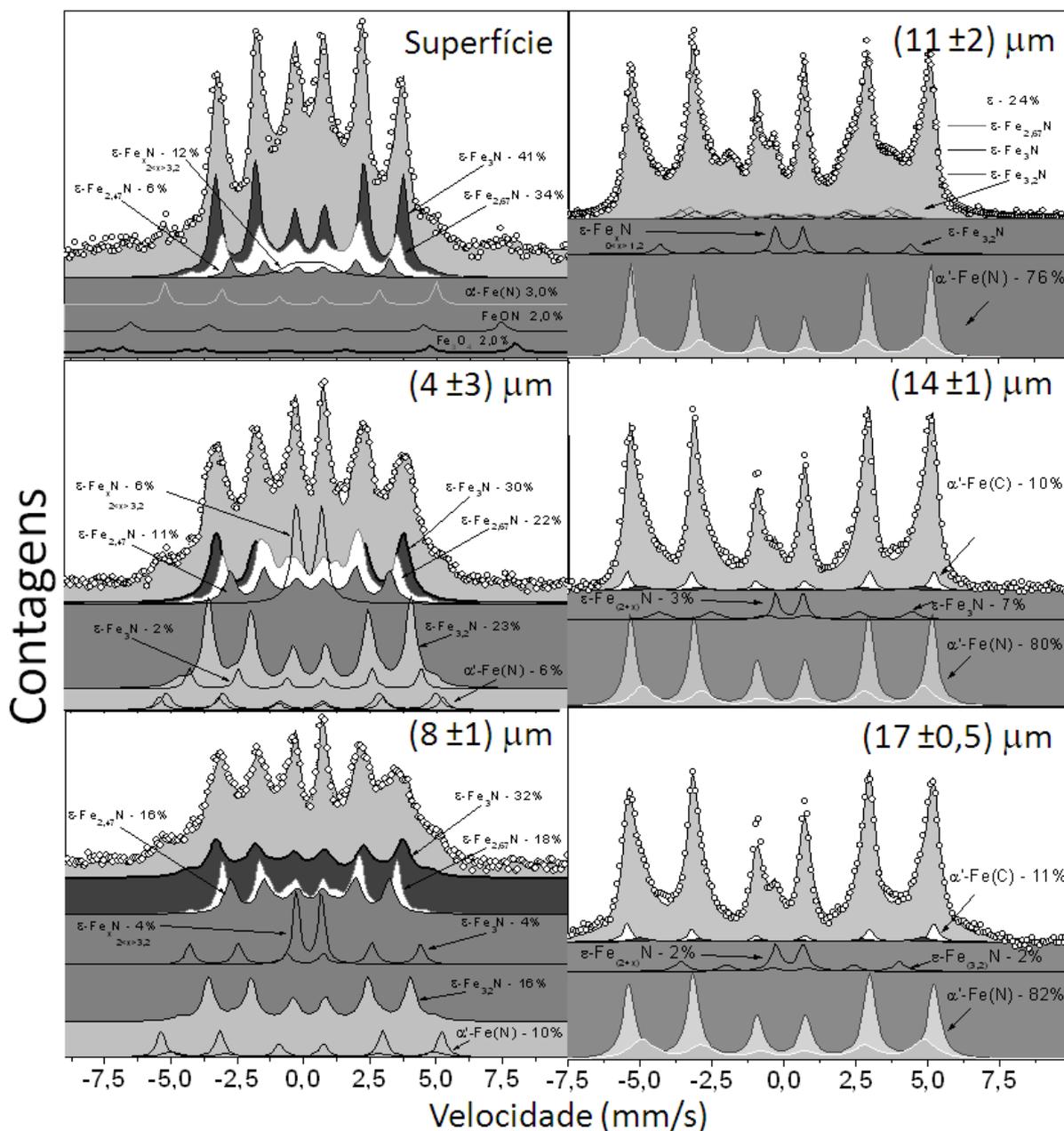


Figura 6.3: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades: Superfície,  $(4\pm 3)$   $\mu\text{m}$ ,  $(8\pm 1)$   $\mu\text{m}$ ,  $(11\pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(14\pm 1)$   $\mu\text{m}$  e  $(17\pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ .

A Figura 6.4 exibe os ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades:  $(22 \pm 0,6)$   $\mu\text{m}$ ,  $(28 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(34 \pm 4)$   $\mu\text{m}$ ,  $(45 \pm 3)$   $\mu\text{m}$ ,  $(50 \pm 2)$   $\mu\text{m}$  e  $(56 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ .

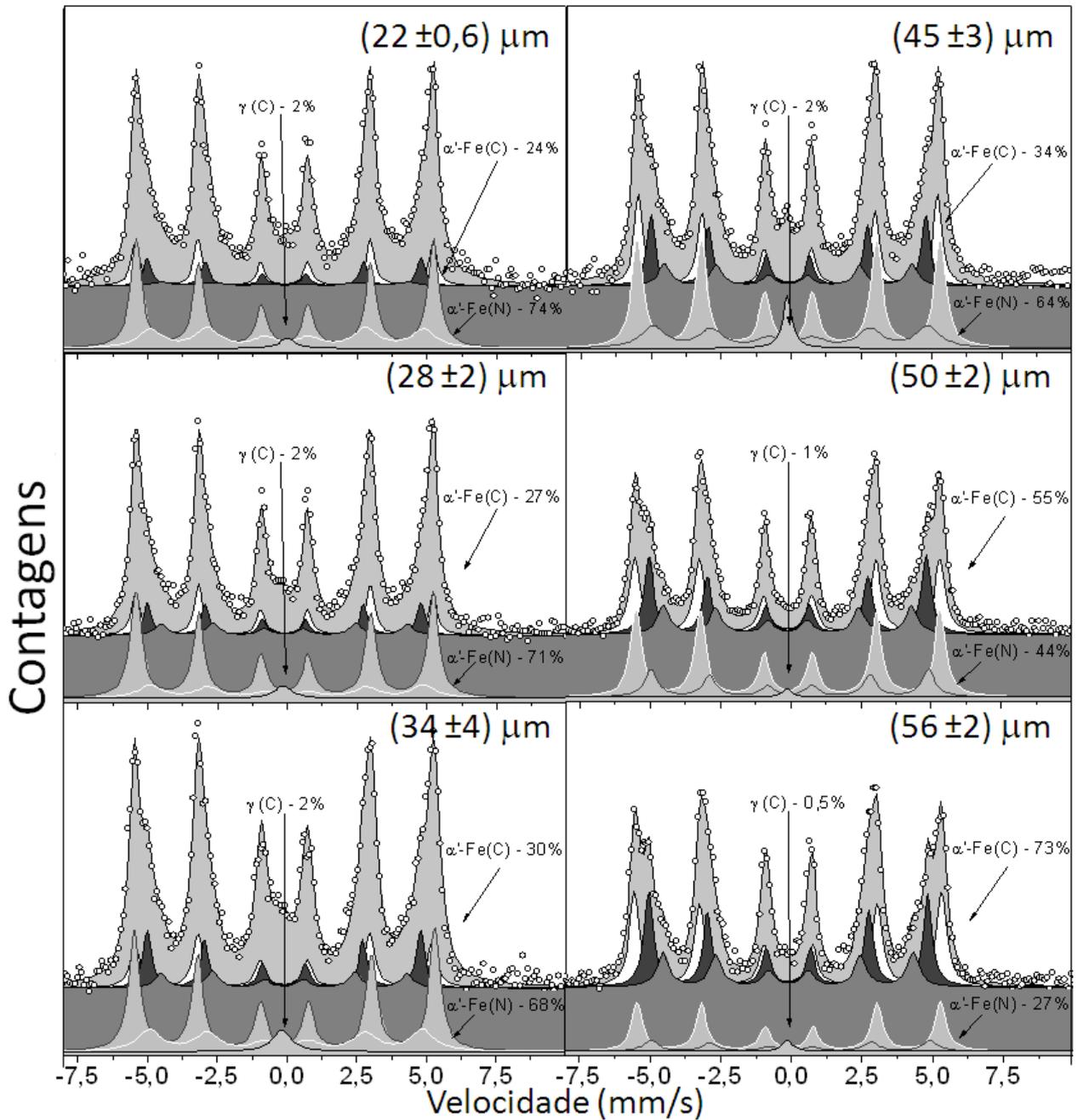


Figura 6.4: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades:  $(22 \pm 0,6)$   $\mu\text{m}$ ,  $(28 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(34 \pm 4)$   $\mu\text{m}$ ,  $(45 \pm 3)$   $\mu\text{m}$ ,  $(50 \pm 2)$   $\mu\text{m}$  e  $(56 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ .

A Tabela 6.8 mostra os ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades:  $(60 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(65 \pm 1)$   $\mu\text{m}$  e  $(72 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ .

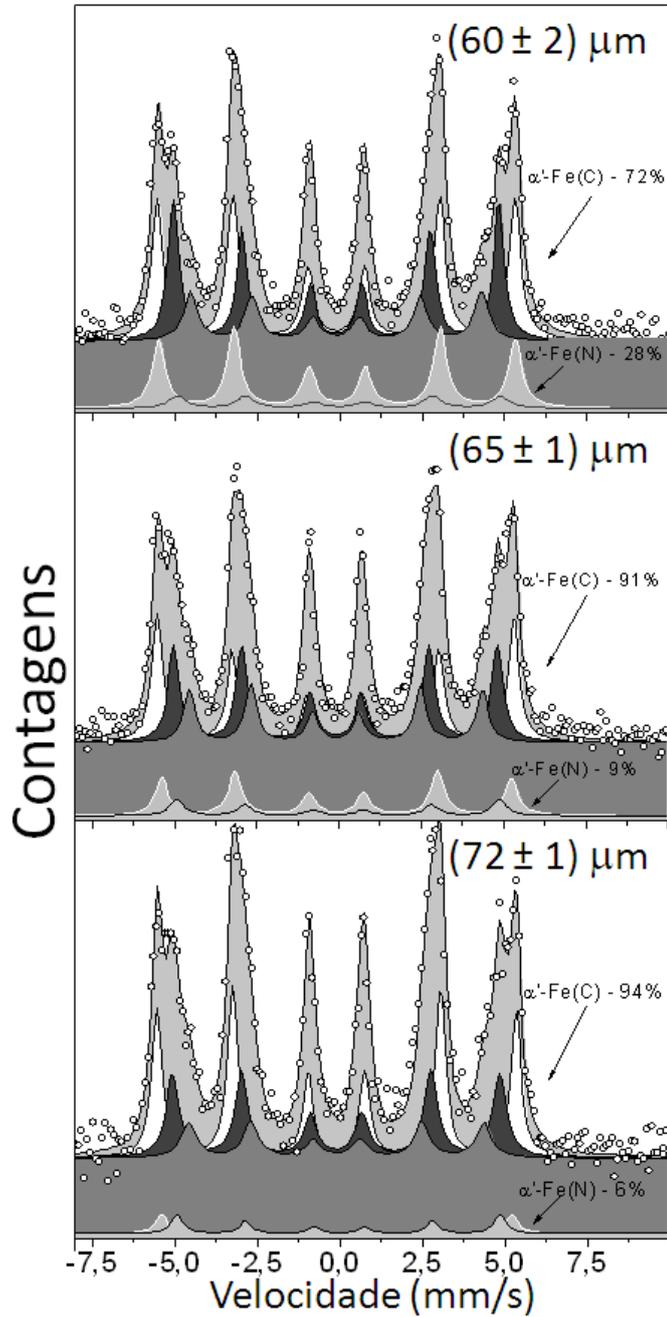


Figura 6.5: Ajustes dos espectros Mössbauer para as profundidades:  $(60 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ ,  $(65 \pm 1)$   $\mu\text{m}$  e  $(72 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ .

## 6.5 5. FASES EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE – TABELAS DE AJUSTES ESPECTROS CEMS

Tabela 6.7: Parâmetros de ajuste da análise de CEMS da superfície da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência	
$\alpha'$ -Fe(N)	sexteto	33,1	-0,04	-	0,68	0,9	3,4	48,49	
	sexteto	30,8	0,08	-	1,5	2,5		47	
$\epsilon$	Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,7	40,5	92,8	47
		sexteto	21,83	0,33	-	0,5			
		sexteto	7	-	-	0,45			
	Fe <sub>3-x</sub> N	sexteto	27,3	0,26	-	-	34,3		
		sexteto	9,95	0,4	-	0,8			
	x=33	sexteto	20,4	0,34	-	0,5	5,6		
		sexteto	18,6	0,35	-	0,4			
	Fe <sub>3-x</sub> N	sexteto	18,6	0,35	-	0,4	5,6		
		sexteto	8,4	0,41	-	0,7			
	Fe <sub>x</sub> N	dubleto	-	0,31	0,95	1,3	12		
(0<x>1,2)									
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	sexteto	45,67	0,66	-	0,3	1,9	1,9	51	
	sexteto	48,76	0,28	-	0,4				
FeON	sexteto	43,17	0,58	-	0,4	1,9	1,9	30	

Tabela 6.8: Parâmetros de ajuste da análise de CEMS da profundidade (4±3) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência		
$\alpha'$ -Fe(N)	sexteto	33,1	-0,04	-	0,68	1,9	6,1	48,49		
	sexteto	30,8	0,08	-	1,5	4,2		47		
$\epsilon$	Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	27	0,167	-	0,3	1,9	93,9	47	
	Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	29,7	0,24	-	0,6	23			24,9
		sexteto	23,6	0,33	-	0,5				
	Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,7	30,4			
		sexteto	21,83	0,33	-	0,5				
	7	sexteto	7	-	-	0,45	21,5			
		sexteto	27,3	0,26	-	-				
	Fe <sub>3-x</sub> N	sexteto	9,95	0,4	-	0,8	10,7			
		sexteto	20,4	0,34	-	0,5				
	x=33	sexteto	18,6	0,35	-	0,4	6,3			
sexteto		8,4	0,41	-	0,7					
Fe <sub>x</sub> N	dubleto	-	0,31	0,95	1,3	6,3	51			
(0<x>1,2)										

Tabela 6.9: Parâmetros de ajuste CEMS, profundidade (8 ±1) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por concentração (%)	Área de cada fase (%)	Referência	
α'-Fe(N)	sexteto	32,9	-0,04	-	0,4	5,5	10,4	48,49	
	sexteto	30,8	0,08	-	0,9	4,8		47	
ε	Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	27	0,167	-	0,3	4,0	86,0	47
	Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	29,7	0,24	-	0,6	16,4		
		sexteto	23,6	0,33	-	0,5			
	Fe <sub>3</sub> N	sexteto	28,57	0,21	-	0,7	31,3		
		sexteto	21,83	0,33	-	0,5			
	Fe <sub>3-x</sub> N x=33	sexteto	7	-	-	0,45	17,9		
		sexteto	27,3	0,26	-	-			
		sexteto	9,95	0,4	-	0,8			
	Fe <sub>3-x</sub> N x=53	sexteto	20,4	0,34	-	0,5	16,3		
		sexteto	18,6	0,35	-	0,5			
Fe <sub>x</sub> N (0<x>1,2)	dubleto	-	0,31	0,95	1,3	3,6	51		

Tabela 6.10: Parâmetros de ajuste da análise de CEMS da profundidade (11±2)µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,5	-0,04	0	0,44	49,1	79,3	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	0,8	30,2		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,1	0,00	0	0,35	6,6	10,1	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,7	5,2		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,88	3,3		
Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	27,3	0,167	0	0,60	7,0	7,0	47
Fe <sub>x</sub> N (0<x>1,2)	dubleto	-	0,31	0,95	0,30	3,6	3,3	51

Tabela 6.11: Parâmetros de ajuste da análise de CEMS da profundidade (14±1) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	32,5	-0,04	0	0,44	49,1	79,4	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	0,80	30,2		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,1	0,00	0	0,35	4,7	10,4	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,70	3,3		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,88	2,3		
Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	27,3	0,17	0	0,60	7,3	7,3	47
Fe <sub>x</sub> N (0<x>1,2)	dubleto	-	0,31	0,95	0,30	2,9	2,9	51

Tabela 6.12: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (17±0,5) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	32,9	-0,04	0	0,49	47,9	81,9	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	0,96	34,0		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,1	0,00	0	0,35	5,0	11,3	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,7	3,9		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,88	2,5		
Fe <sub>3,2</sub> N	sexteto	23,6	0,22	0	0,43	3,6	3,6	47
Fe <sub>x</sub> N (0<x<1,2)	dubleto	-	0,31	0,95	0,40	3,2	3,2	51

Tabela 6.13: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (22±0,6) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,0	-0,04	0	0,48	32,9	73,8	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	1,02	40,9		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,1	0,00	0	0,35	11,8	24,4	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,35	6,6		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,88	5,9		
γ (C)	dubleto	-	-0,03	0	0,64	1,8	1,8	48

Tabela 6.14: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (28±2) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,02	-0,04	0	0,48	46,3	71,0	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	1,0	24,6		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,03	0,00	0	0,35	12,3	27,0	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,35	8,2		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	6,4		
γ (C)	dubleto	-	-0,04	0	0,68	2,0	2,0	48

Tabela 6.15: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (34±4) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,43	-0,04	0	0,48	38,7	68,5	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	1,0	29,8		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,08	0,00	0	0,42	14,0	30,0	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,35	9,9		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	6,1		
γ (C)	dubleto	-	-0,04	0	0,64	1,5	1,5	48

Tabela 6.16: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (45±3) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,5	-0,04	0	0,49	36,0	63,7	48,49
	sexteto	30,4	0,08	0	1,0	27,7		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,1	0,00	0	0,37	15,4	33,9	46
	sexteto	30,4	0,00	0	0,35	11,0		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	7,5		
γ (C)	dubleto	-	-0,04	0	0,4	2,4	2,4	48

Tabela 6.17: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (50±2) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,58	-0,04	0	0,46	31,8	44,1	48,49
	sexteto	30,60	0,08	0	0,54	12,3		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,68	0,00	0	0,45	25,9	55,4	46
	sexteto	30,62	0,00	0	0,35	17,7		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	11,8		
γ (C)	dubleto	-	-0,03	0	0,68	0,5	0,5	48

Tabela 6.18: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (56±2) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,27	-0,04	0	0,46	20,1	26,8	48,49
	sexteto	30,60	0,08	0	0,60	6,6		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,68	0,00	0	0,43	32,4	72,6	46
	sexteto	30,60	0,00	0	0,38	23,9		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	16,2		
γ (C)	dubleto	-	-0,03	0	0,40	0,7	0,7	48

Tabela 6.19: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (60±2) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	33,53	-0,04	0	0,48	22,1	27,8	48,49
	sexteto	30,40	0,08	0	0,62	5,7		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,63	0,00	0	0,44	33,9	72,2	46
	sexteto	30,60	0,00	0	0,39	23,6		
	sexteto	27,4	0,00	0	0,51	14,7		

Tabela 6.20: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade (65±1) µm da amostra de desbaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
α'-Fe(N)	sexteto	32,95	-0,04	0	0,28	7,1	9,4	48,49
	sexteto	30,40	0,08	0	0,51	2,2		47
α'-Fe(C)	sexteto	33,57	0,00	0	0,42	37,6	90,6	46
	sexteto	30,50	0,00	0	0,41	35,6		
	sexteto	27,59	0,00	0	0,41	17,4		

Tabela 6.21: Parâmetros de ajuste da análise de *CEMS* da profundidade  $(72\pm 1)$   $\mu\text{m}$  da amostra de desgaste sucessivo.

Fase	Tipo de espectro	H (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área por Sítio (%)	Área de cada fase (%)	Referência
$\alpha'$ -Fe(N)	sexteto	32,90	-0,04	0	0,43	2,8	6,4	48,49
	sexteto	30,34	0,08	0	0,40	3,6		47
$\alpha'$ -Fe(C)	sexteto	33,78	0,00	0	0,37	39,1	93,6	46
	sexteto	30,76	0,00	0	0,48	35,5		
	sexteto	27,77	0,00	0	0,55	19,0		