

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

WILLIAN RAFAEL DE OLIVEIRA

PRINCÍPIOS ESTRUTURAIS DE FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DA AUSTENITA  
EXPANDIDA SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO E TEMPERATURA

PONTA GROSSA  
2021

WILLIAN RAFAEL DE OLIVEIRA

PRINCÍPIOS ESTRUTURAIS DE FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DA AUSTENITA  
EXPANDIDA SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO E TEMPERATURA

Tese de doutorado apresentada para obtenção do título de doutor em Física ao Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Física.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

PONTA GROSSA  
2021

Oliveira, Willian Rafael de

O48

Princípios estruturais de formação e evolução da austenita expandida sob condições extremas de pressão e temperatura / Willian Rafael de Oliveira. Ponta Grossa, 2021.

144 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Austenita expandida. 2. Implantação iônica. 3. Termodinâmica. 4. Mecânica dos sólidos. 5. Luz síncrotron. I. de Souza, Gelson Biscaia. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1


## TERMO DE APROVAÇÃO


Willian Rafael de Oliveira

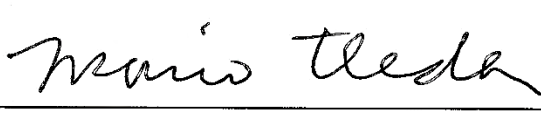
**“Princípios estruturais de formação e evolução da austenita expandida sob condições extremas de pressão e temperatura”**

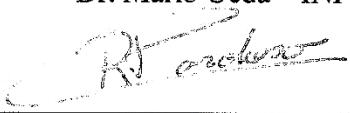
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

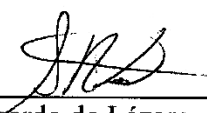
Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG – Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup>. Naira Maria Balzaretto – UFRGS – Titular

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Mario Ueda – INPE – Titular

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Rodrigo Perito Cardoso – UFSC – Titular

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro – UEPG – Titular

Ponta Grossa, 26 de fevereiro de 2021.

## AGRADECIMENTOS

A minha esposa Janaina, pelo companheirismo em todos esses anos, onde medos, incertezas, frustrações e sonhos foram divididos.

Aos meus pais Felomena e Elio, pelo esforço e apoio no início dessa jornada. Apesar das dificuldades.

Ao Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza, pela orientação do trabalho, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, pelas discussões a respeito da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Eder Carlos F. de Souza, pelas medidas de raio X.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pelo fornecimento das amostras do aço em pó.

A equipe que me acompanhou durante as medidas na linha XRD-2 (LNLS), Me. Rafael F. Chuproski, Dra. Bruna C. E. S. Kurelo, Prof. Dr. Gelson B. de Souza e Prof. Dr. Francisco C. Serbena.

A equipe que me acompanhou durante as medidas na linha XDS (LNLS), Me. Rafael F. Chuproski, Prof. Dr. Gelson B. de Souza e Ma. Crislaine da Cruz.

Ao C-Labmu, pelas medidas de raio X e pela disponibilização da utilização do FEG, máquinas de corte e outros equipamentos.

Aos técnicos e alunos de iniciação científica, André Bueno, Luiz F. Gonçalves e Guilherme M. Valadão, pelo auxílio na preparação das amostras.

A Ma. Iolanda C. J. Dechandt, pelo auxílio na usinagem de peças para os experimentos realizados no LNLS.

Ao Prof. Dr. Gerson K. da Cruz, pelo auxílio no reparo da câmara de plasma.

A Prof. Fabiana C. Nascimento Borges (*in memoriam*), que doou as amostras de aço superaustenítico.

Ao Técnico Dr. Milton D. Michél, pelo auxílio nas medidas prévias de pressão hidrostática.

Ao Prof. Dr. José Danilo Szezech Junior, que foi coordenador da pós graduação, pela prontidão em me auxiliar, sempre que precisei.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos as equipes das Linhas de Luz XRD-2 e XDS pela assistência durante os experimentos. E pelo recurso financeiro que possibilitou a realização dos experimentos.

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto de pesquisa, de processo: 456729/2014-3.

A Capes, pela bolsa de doutorado, sem a qual essa pesquisa não seria possível.

## Under Pressure

Pressure, pushing down on me  
Pressing down on you  
No man ask for  
Under pressure  
That burns a building down  
Splits a family in two  
Puts people on streets

It's the terror of knowing  
What this world is about  
Watching some good friends  
Screaming: Let me out  
Pray tomorrow gets me higher  
Pressure on people, people on streets

Chipping around, kick my brains around the floor  
These are the days it never rains but it pours  
People on streets  
People on streets  
It's the terror of knowing  
What this world is about  
Watching some good friends  
Screaming: Let me out  
Pray tomorrow gets me higher  
Higher  
High

Pressure on people, people on streets  
Turned away from it all like a blind man  
Sat on a fence but it don't work  
Keep coming up with love  
But it's so slashed and torn

Why, why, why?  
Love, love, love, love, love  
Insanity laughs, under pressure we're breaking  
Can't we give ourselves one more chance  
Why can't we give love that one more chance  
Why can't we give love?  
Give love, give love, give love, give love,  
give love, give love , give love, give love

'Cause love's such an old fashioned word  
And love dares you to care for  
The people on the edge of the night  
And loves dares you to change our way of  
Caring about ourselves  
This is our last dance  
This is our last dance  
This is ourselves  
Under pressure  
Under pressure  
Pressure

Composição: Roger Taylor / John Deacon / Freddie Mercury / David Bowie / Brian May. Interpretação: Queen & David Bowie. Álbum Hot Space. Gravadora EMI (1982).

## RESUMO

Estudou-se aspectos básicos de formação e evolução da austenita expandida por N ( $\gamma_N$  ou fase S), principalmente no que tange às características de tensão e deformação causadas na rede cristalina pelo soluto intersticial. Empregou-se uma abordagem teórico-experimental para a análise estrutural da formação, anisotropia, evolução e decaimento da fase S sob condições extremas, fundamentada no transporte e conservação de massa, termodinâmica e mecânica dos sólidos. Para isso, três experimentos principais foram realizados. (i) Primeiramente, avaliou-se a natureza da fase S produzida em aços inoxidáveis austeníticos com diferentes estequiometrias e sua correlação com os parâmetros de implantação iônica por imersão em plasma (PIII, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*), por meio do estudo da conservação de massa na rede cristalina. (ii) Por meio da caracterização estrutural *in-situ* realizada durante o tratamento térmico na linha de luz XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) avaliou-se a difusão de N na fase S e a correlação entre a distribuição inicial de solutos com a evolução térmica do sistema, que contempla os aspectos anisotrópicos e termodinâmicos da transição da fase metaestável ( $\gamma_N$ ). (iii) O terceiro experimento consistiu na caracterização estrutural *in situ* das superfícies modificadas submetidas a altas pressões (na faixa de GPa) na linha XDS do LNLS, que permitiu estender a discussão para a formação e a anisotropia intrínseca da fase S. Os fenômenos de taxa de entrada de N, difusão, anisotropia e transição de fases podem acontecer ao mesmo tempo em uma nitretação. As principais contribuições do trabalho estão nas conexões entre esses fenômenos, geralmente tratados de maneira distinta na literatura. O transporte de massa que ocorre na formação da fase S pode ser descrito pela equação da continuidade aplicada ao fluxo de N através da camada modificada. Considera-se a taxa de entrada de N (a qual depende dos parâmetros de nitretação) e a taxa de saída (controlada pela difusão no material), assim como a distribuição e redistribuição de N no volume. A concentração de N ( $C_N$ ) retido está associada a tensão e a deformação causada pelo soluto intersticial, de maneira que foi possível caracterizar a deformação e a anisotropia da fase S através da PIII, que incluiu a análise tanto da variação de parâmetros de implantação quanto a composição química, que influenciam diretamente o transporte de massa. A partir do experimento de altas pressões, o módulo volumétrico direcional  $K^{[\phi]}$  foi medido tanto para a fase S ( $\gamma_N$ ) quanto para a austenita ( $\gamma$ ), onde se constatou a transição  $K_\gamma^{(100)} > K_\gamma^{(111)}$  para  $K_{\gamma_N}^{(100)} < K_{\gamma_N}^{(111)}$ , após a inserção de N, enquanto o módulo de elasticidade transita de  $E_\gamma^{(100)} < E_\gamma^{(111)}$  para  $E_{\gamma_N}^{(100)} > E_{\gamma_N}^{(111)}$  devido à inversão do fator anisotrópico de  $A_\gamma > 1$  para  $A_{\gamma_N} < 1$ . Os módulos de elasticidade medidos para o substrato  $\gamma$  foram  $E_\gamma^{[200]} = 110 \text{ GPa}$  e  $E_\gamma^{[111]} = 312 \text{ GPa}$ , e para a fase S,  $E_{\gamma_N}^{[200]} = 190 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{[200]} = 74 \text{ GPa}$ , em boa concordância com previsões teóricas. A partir da evolução térmica, concluiu-se que há uma simetria com a evolução anisotrópica que pode ser simulada. Além disso, os parâmetros iniciais de nitretação e composição do material determinam a distribuição de N, o que afetará a mobilidade e a transição de fases na camada modificada.

Palavras chave: Austenita expandida; Implantação iônica; Termodinâmica; Mecânica dos sólidos; Luz síncrotron.

## ABSTRACT

The present study comprises basic aspects of formation and evolution of the nitrogen (N) expanded austenite ( $\gamma_N$  or the S-phase), especially those related with stresses and strains caused in the crystal lattice by the interstitial solute. Through a theoretical and experimental approach, crystal structure analyses of formation, anisotropy, evolution and decay of the S-phase were investigated, based on mass transport and conservation, thermodynamics and solid mechanics. The three main experiments were as follows. (i) The first analysis evaluated the nature of the S-phase produced in austenitic stainless steels with different stoichiometries, with regard to the plasma immersion ion implantation (PIII) parameters, in the light of the mass conservation in the crystal lattice. (ii) The N diffusion in the S-phase was studied by *in situ* structure characterizations during thermal treatments in the XRD-2 beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS); also observed was the correlation between initial solute distribution and thermal evolution of the system, which involve anisotropic and thermodynamic aspects of the  $\gamma_N$  phase transition. (iii) The third experiment also consisted in *in situ* structure analysis of the modified surfaces, now subjected to very high pressures (in the order of GPa) at the XDS beamline from LNLS, which allowed to extend the discussion to the formation and intrinsic anisotropy of the S-phase. The N uptake rate, diffusion, anisotropy and phase transition phenomena occur simultaneously during nitriding. The major contributions of this work is to establish connections among them, since such aspects are usually treated separately in the literature. The continuity equation applied to the N flux through the modified layer was found to describe the mass transport during the S-phase formation. It considers the N inlet rate (dependent on the nitriding parameters) and the N outlet rate (controlled by diffusion), as well as the solute distribution and redistribution in the material. The retained N amount ( $C_N$ ) has dependence on the lattice stresses and strains caused the own interstitial solute; hence, strains and anisotropy of the S-phase were characterized by varying PIII conditions and chemical composition of substrates, which directly affected the mass transport. The directional bulk modulus  $K^{[\phi]}$  for both S-phase ( $\gamma_N$ ) and austenite ( $\gamma$ ) were measured from the high pressures experiments. After the N entrance in the material, it transited from  $K_\gamma^{(100)} > K_\gamma^{(111)}$  to  $K_{\gamma_N}^{(100)} < K_{\gamma_N}^{(111)}$ , whereas elastic modulus changed from  $E_\gamma^{(100)} < E_\gamma^{(111)}$  to  $E_{\gamma_N}^{(100)} > E_{\gamma_N}^{(111)}$ . This is a result of the inversion of the anisotropic factor, from  $A_\gamma > 1$  to  $A_{\gamma_N} < 1$ . Elastic moduli measured for the  $\gamma$  substrate were  $E_\gamma^{[200]} = 110 \text{ GPa}$  and  $E_\gamma^{[111]} = 312 \text{ GPa}$ , and for the S-phase they were  $E_{\gamma_N}^{[200]} = 190 \text{ GPa}$  and  $E_{\gamma_N}^{[200]} = 74 \text{ GPa}$ , in good agreement with theoretical predictions. Studies of the thermal evolution disclosed a symmetry with the anisotropic evolution, properly simulated here. Besides, nitriding parameters and materials compositions are determining factors for the N distribution, with consequences for the solute mobility and phase transitions in the modified layer.

Keywords: Expanded austenite; Ion implantation; Thermodynamics; Mechanics of solids; Synchrotron light.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 — No centro da figura, o hexágono vermelho representa o principal objeto de estudo de todo o trabalho. Os hexágonos verdes, ligados pelos vértices ao objeto central de estudo, representam alguns dos principais problemas atuais envolvendo  $\gamma_N$ . Os hexágonos azuis representam experimentos feitos para entender esses problemas, e os hexágonos amarelos representam soluções gerais que correlacionam os hexágonos verdes entre si, e oferecendo soluções. Por exemplo, o capítulo 3 trata da correlação entre a *formação da  $\gamma_N$*  e seu decaimento sob altas *pressões*. A correlação teórica é representada pelo hexágono amarelo. Na figura, DAC é célula de compressão ( DAC- *Diamond Anvil Cell*) e TT é o tratamento térmico..... 23
- Figura 2.1 — Razão das intensidades integradas  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  do pico de DRX em função do produto das variáveis  $VJ_iL$ , onde (111) e (200) são os planos cristalinos ( $hkl$ ) dessa fase no aço inoxidável super duplex..... 25
- Figura 2.2 — Diagrama de Schaeffler mostrando a posição dos aços utilizados no trabalho. As equações de níquel equivalente e de cromo equivalente são apresentadas nos eixos do gráfico..... 27
- Figura 2.3 — Representação simplificada do sistema de PIII, com a fonte pulsada de alta tensão sendo aplicada sobre o cátodo de aço 316L onde as amostras são posicionadas. A câmara é construída em aço inoxidável, com entrada de gás na parte superior e bomba de vácuo na parte inferior, fonte auxiliar de rádio frequência (RF) e sistema de resfriamento para as janelas base e sistema de RF..... 30
- Figura 2.4 — Temperatura em função da densidade de potência de íons  $P_{ions}/A_{cát} = VLI_i f$ . Os círculos pontilhados em azul são apenas uma guia para observar cada conjunto de parâmetros que mostram a mesma temperatura..... 31
- Figura 2.5 — Figura representando as etapas do transporte de solutos (N, C, H, etc...) do plasma para o interior do material. A  $E_p$  é a energia média dos íons entregue por pulso em um sistema onde o aquecimento é proveniente da transformação de energia dos íons em calor. QIR é a quantidade de íons retroespalhados. A dependência de  $E_p$  com os íons retroespalhados está detalhada no anexo A..... 33
- Figura 2.6 — Energia livre de Gibbs em função do arranjo atômico de diferentes fases cristalinas A e B..... 39
- Figura 2.7 — Gráfico com parâmetros experimentais das condições F e V, de tensão  $V$  em função da frequência  $f$  nominais utilizadas em cada tratamento..... 42

- Figura 2.8 — Difração de raios X das condições de tratamento V2 e F2, para os aços 310S, 316L e D (os parâmetros de tratamento são apresentados integralmente na tabela 2.2). Ampliação dos picos  $\gamma(200)$  e  $\gamma_N(200)$ , onde há uma proximidade maior nas intensidades e a diferença de posição entre V2 e F2 pode ser claramente observada..... 43
- Figura 2.9 — Difratogramas raio X para ligas com diferentes proporções de Ni e Cr, em função das condições de tratamento (parâmetros apresentados na tabela 2.2). a) Amostra de aço duplex (D). b) Amostra de aço 316L. c) Amostra de aço 310S..... 45
- Figura 2.10 — Razão das intensidades integradas  $\frac{I_{\gamma N}}{I_{\gamma}}$  da austenita expandida  $\gamma_N$  e da austenita  $\gamma$  em função da energia média de íons entregue por pulso  $E_p$ , analisada em ambos os planos (111) e (200)..... 48
- Figura 2.11 — Energia livre de Gibbs em função da posição do átomo na rede, representando inicialmente um soluto, em amarelo, em um interstício de uma rede cristalina representada pelos círculos verdes..... 52
- Figura 2.12 — Representação bidimensional, aproximada e simplificada, da energia livre de Gibbs em uma rede cristalina, onde as esferas amarelas representam os átomos de N que estão alojados em alguns interstícios após um determinado tempo de nitretação, que em termos de concentração é representada por  $C_N^{Cr}$ . As vermelhas representam o N remanescente que está difundindo ao longo da rede em busca de uma condição de menor energia, representada por  $C_N^{rem}$  em termos de concentração. A seta vermelha representa possíveis trajetórias do N até encontrar uma condição mínima de energia..... 53
- Figura 2.13 — Gráfico de uma superfície gaussiana cilíndrica, com a origem no topo, um pouco abaixo da superfície do material, onde apenas o N efetivo age, com os pontos amarelos representando os átomos de N distribuídos na superfície em um tempo  $t$ . Ao lado direito as subdivisões (em tamanho propositalmente exagerado, para melhor visualização) que compõem o laplaciano  $\nabla_z^2 \bar{G}_N$  (Eq. 2.26). A figura abaixo representa a energia média livre de Gibbs parcial molar ou o potencial químico, em função da profundidade da camada..... 54
- Figura 2.14 — Volume direcional  $\frac{dV}{V_0} = \eta \Delta C_N$  em função da densidade de energia média por pulso  $E_p = \bar{V} \bar{J}_i L$ . Onde os aços 310S, 316L e D foram analisados em duas direções cristalinas diferentes [111] e [200]. As retas tracejadas obtidas a partir da derivada da função de ajuste, mostrando diferentes inclinações para condições iguais de tratamento, para os diferentes materiais..... 58

- Figura 2.15 — a) Difração de raio X para seis tipos de aços contendo  $\gamma_N$ , 310S, SA, 316L, 304L, SD e D tratados na condição C. b) Gráfico da deformação média em função da razão de porcentagem em peso de  $\frac{Cr}{Ni}$ ..... 60
- Figura 3.1 — a) Cubo unitário sujeito a um estado complexo de tensões; (b) cubo unitário sob ação de uma tensão normal na direção z..... 66
- Figura 3.2 — a) Representação de um único grão que faz parte de uma superfície virtualmente infinita. b) Supondo que um cilindro pudesse ser extraído desse grão sem aquecimento e sem danos a estrutura, esse cilindro seria expandido (as seções transversais seriam praticamente contínuas, mas estão exageradas na figura para visualizar melhor). c) A figura ao lado representa um formato típico na concentração que causa a deformação representada na figura b..... 69
- Figura 3.3 — a) Simulação de  $(\Delta V / V_0)_{\psi}^{[\phi]}$  em função de  $\Delta\sigma_{\psi}^{[\phi]}$  (a partir da equação 10), que é equivalente a um gráfico do coeficiente de expansão volumétrico por soluto intersticial  $\eta_{\psi}^{(\phi)}$  em função do fator de tensão anisotrópica  $-X_{\psi}^{(\phi)}$ . Cada reta corresponde a um único módulo de bulk direcional  $K^{[\phi]}$ , em GPa, cujos valores foram escolhidos na faixa aproximada de interesse para o presente estudo. O coeficiente angular é dado por  $-\frac{1}{K^{[\phi]}}$ . O 2º quadrante corresponde a deformações expansivas (aqui interpretado como a nitretação de uma liga austenítica à base de Cr), enquanto o quarto quadrante representa um estado de compressão hidrostática. O  $K^{[\phi]}$  depende da quantidade de átomos de soluto, como o nitrogênio. b) Após a nitretação, uma inversão entre  $K^{[100]}$  e  $K^{[111]}$  é esperada, devido a mudanças nas constantes elásticas, medidas sob tais condições, as figuras quadradas no 2º e no 4º quadrante na figura b, representam respectivamente a resposta de tensão e expansão da rede devida à inserção do soluto e a aplicação de pressão no material..... 74
- Figura 3.4 — Arranjo experimental para XRD sob altas pressões de um grão policristalino ( $\sim 50 \mu m$ ) do aço 316L em pó, utilizando radiação síncrotron. (a) DAC sob atmosfera de neônio. (b) Amostra entre os diamantes da DAC e o *gasket* (anel de vedação) de rênio acompanhado de um rubi para o auxílio na medição da pressão. No detalhe, imagem (apenas ilustrativa) de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) de uma peça polida de aço. (c) Gráfico da pressão utilizada em cada medida de XRD..... 77
- Figura 3.5 — Difração de raios X em função da pressão aplicada, representada pelas barras na horizontal ao lado de cada raio X, a partir da pressão atmosférica até 30 GPa, seguido do decréscimo da pressão até as condições ambiente, novamente..... 79

- Figura 3.6 — Deformação  $\varepsilon$  (Å) (Eq.1) em função da pressão externa aplicada no material, inferida a partir de análises dos picos de DRX. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3. As linhas tracejadas (em vermelho) delimitam diferentes faixas de pressão (descritas em detalhes no texto) de interesse para discussão..... 80
- Figura 3.7 — Intensidades integradas de picos de DRX durante testes de compressão. Os pontos circulados em vermelho correspondem à primeira medição, realizada na pressão atmosférica, que evoluiu até 30 GPa e depois foi descomprimida novamente até a atmosférica. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3. As linhas tracejadas (em vermelho) delimitam diferentes faixas de pressão de interesse para discussão..... 81
- Figura 3.8 — Difratogramas de raios X obtidos *in situ* durante os testes de compressão, destacando duas faixas angulares da Fig. 3. Os difratogramas foram alinhados em relação ao plano  $\gamma$  (111), a fim de descartar efeitos de compressão e facilitar a análise. As linhas tracejadas são apenas guias para visualização, fixadas nas posições iniciais dos picos de  $\gamma_N$ ..... 82
- Figura 3.9 — a) Anéis de Debye, medidos em pressões consideradas de importância (detalhadas no texto). As medidas foram iniciadas sob pressão atmosférica, com incrementos que foram até 30 GPa, e retornaram a pressão inicial. b) Identificação dos anéis correspondentes a cada plano cristalino medido, e suas respectivas faixas de  $\gamma_N$ , onde pode haver expansão da rede..... 84
- Figura 3.10 — Intensidades integradas normalizadas em função de FWHM, com ênfase a pontos críticos (ver texto). a) Evolução da forma dos picos da austenita  $\gamma(hkl)$  em relação à pressão. b) Evolução da forma dos picos de  $\gamma_N(hkl)$ ..... 86
- Figura 3.11 — Deformação média  $\bar{\varepsilon}_N^{(\phi)}$ , resultado de alterações da concentração de nitrogênio  $C_N$ , medida a partir dos picos de DRX  $\gamma_N$  durante os experimentos *in situ*. Os pontos conectados por linhas sólidas se referem à compressão, enquanto as linhas tracejadas são o ciclo de descompressão. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3..... 87

- Figura 3.12 — Relação entre o volume medido e o volume livre de tensão  $\frac{V}{V_0}$  em função da pressão aplicada  $P$ . O volume foi estimado por  $V = a^3$ , onde  $a$  é o parâmetro de estrutura. Linhas sólidas correspondem a cálculos teóricos, inferidos a partir de  $\left(\frac{V}{V_0}\right)_N^{[\phi]} = 1 - \frac{\Delta P}{K^{[\phi]}}$ , usando os valores calculados de  $K^{[\phi]}$ , dados na Tabela 1, e variações de pressão de acordo com o experimento. (a) Comparação entre as curvas experimental (Exp.) e as teóricas (Calc.) de  $\frac{V}{V_0}$  em função de  $P$  para  $\gamma$  nas direções [111] e [200]. b) Curvas experimentais de  $\frac{V}{V_0}$  em função de  $P$  para  $\gamma_N$  nas direções [111] e [200], comparada com a curva teórica (Calc.) para  $Fe_4N$ . Nesse último,  $v^{[\phi]}$  era igual ao de  $\gamma$ , porém invertido entre as direções do cristal (consulte o texto para obter detalhes)..... 94
- Figura 3.13 — Módulo de elasticidade  $E^{[\phi]}$  em função das direções cristalinas  $[\phi]$ , representado em coordenadas polares com centro na direção  $[\bar{1}10]$ . As principais famílias de direções são as  $\langle 111 \rangle$ : [111],  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ;  $\langle 100 \rangle$ : [200], [001],  $[00\bar{1}]$  e  $\langle 110 \rangle$ : [110],  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . As curvas de  $E^{(\phi)}$  foram calculadas usando a equação 3.18 com os valores de  $S_{ij}$  da tabela 2; as curvas teóricas de  $\gamma$  e  $Fe_4N$  (GRESSMANN et al., 2007) são as linhas pretas sólidas, enquanto as experimentais são as linhas coloridas com pontos. (a) Curvas para cada uma das quatro faixas de pressão, apresentadas na tabela 2, para o substrato  $\gamma$ . b) Curvas para  $\gamma_N$  (fase S)..... 97
- Figura 4.1 — Gráfico com parâmetros experimentais nominais utilizados em cada tratamento. Onde os números 1, 2 e 3 representam temperaturas diferentes, ~289, ~322 e ~289 °C respectivamente. Para as condições F (F1, F2 e F3) a tensão é constante ~10 kV. Para as amostras V (V1, V2 e V3) a frequência é constante ~1,07 kHz. E C é o ponto comum, onde a tensão e frequência de tratamento atingem os valores máximos utilizados, de ~10 kV e ~1,07 kHz. Os tratamentos analisados são apenas os pontos coloridos e vermelho e azul, onde em cada ponto, 3 aços foram tratados simultaneamente (310S, 316L e D)..... 105
- Figura 4.2 — Evolução temporal do tratamento térmico em 500 °C realizado no aço 316L nitretado sob diferentes condições de implantação e, conseqüentemente, diferentes distribuições de N. A escala de cores indica a intensidade relativa dos picos de cada difratograma registrado a cada 10 min de um total de 20 medidas obtidas durante os 200 min de aquecimento. Destacam-se três regiões nos gráficos, com seus respectivos difratogramas obtidos no início, meio e fim da isoterma, em 5, 100 e 195 min, respectivamente. a) Condição V2. b) Condição F2. c) Condição C. Ver figura 4.1 para mais informações sobre os parâmetros. Para a amostra 316L C, que é a condição que mais transitou de fase, há uma simulação que pode ser acessada pelo QR Code..... 109

- Figura 4.3 — Imagens de microscopia eletrônica de varredura das secções transversais das amostras tratadas na condição F2 em submetidas ao ataque Murakami, antes do tratamento térmico (AT) e depois do tratamento térmico (DT). As espessuras medidas são apresentadas na tabela 4.2..... 113
- Figura 4.4 — Evolução temporal do tratamento térmico em 500 °C para diferentes aços submetidos ao mesmo tratamento por PIII, na condição F2. A escala de cores indica a intensidade relativa dos picos de cada difratograma registrado a cada 10 min de um total de 20 medidas obtidas durante os 200 min de aquecimento. Destacam-se três regiões nos gráficos, com seus respectivos difratogramas obtidos no início, meio e fim da isoterma, em 5, 100 e 195 min, respectivamente. a) Amostra D F2. b) Amostra 310S F2. Para as amostras D F2 e 310S F2, que são as condições que mais apresentaram transições de fase, há simulações que podem ser acessada pelo QR Code, ao lado da respectiva amostra..... 115
- Figura 4.5 — Evolução temporal da difração de raio X obtidos a partir de experimentos *in situ* durante tratamento térmico em 500°C; priorizando a deformação da fase S, *de maneira a apresentar apenas as faixas do difratograma correspondentes aos picos de  $\gamma$  e  $\gamma_N$  que estão entre 46° e 59°, e entre 82 e 88°* (a faixa entre 59° e 82° foi excluída a fim de priorizar a deformação da fase S); as medidas foram realizadas a cada 10 min. As cores representam as intensidades que vão do azul que é a mais baixa para o vermelho que é a mais alta. O eixo vertical em cada um dos mapas representa o tempo em minutos, durante as 3,5 h de tratamento, enquanto o eixo horizontal define a faixa angular varrida na medida. As linhas de mapas são as condições de tratamento por PIII, V2, F2, C, e as colunas são os aços com diferentes composições, D, 316L, 310S. As composições e as condições de tratamento estão na seção 2.1..... 119
- Figura 4.6 — Representação de dois sítios octaédricos vizinhos de  $Fe_4Cr_2N$ , cada um com um par de átomos de Cr distribuídos em vértices opostos..... 122
- Figura 4.7 — Evolução da deformação média da estrutura causada pela difusão de N, em função do tempo durante o aquecimento e à temperatura constante de 500°C. a) Amostras com diferentes composições, 310S, 316L e D tratadas em conjunto, na mesma condição F2. b) Amostras de aço 316L com diferentes tratamentos V2, F2 e C. As figuras em miniatura correspondem a cada condição de tratamento no gráfico de V (kV) em função de f (kHz), representadas por pontos coloridos em azul e vermelho..... 123
- Figura 4.8 — Gráfico de  $\varepsilon$  em função de  $\ln(t)$  das amostras com maior deformação selecionadas a partir da figura 4.7. a) Amostra 310S F2. b) Amostra 316L C..... 125

Figura 4.9	—	Evolução térmica da amostra 310S tratada na condição C, mostrando a transição de $\gamma''_N$ para $\gamma'_N$ , que coincide com a transição anisotrópica de $A > 1$ para $A < 1$ (As cores correspondem as intensidades dos picos de DRX, que vão do roxo, menor intensidade para o vermelho, maior intensidade). Ver simulação de evolução temporal em anexo em forma de vídeo ou diretamente no QR code.....	127
Figura 4.10	—	Representação da dependência direcional do módulo de elasticidade, com: a) $A = 3,5$ , b) $A = 1,04$ e c) $A = 0,33$ . d) Representação das direções cristalinas da representação tridimensional do módulo de elasticidade. Ver simulação de evolução temporal, partindo de $A = 3,5$ até $A = 0,33$ , que caracterizaria uma nitretação com um aumento linear de $A$ , e o inverso seria uma evolução térmica, como a que foi feita nesse capítulo, em anexo ou QR code.....	130
Figura 4.11	—	Representação de direções cristalinas, onde as diferentes cores representam uma direção escolhida e as outras dessa mesma cor são as direções perpendiculares à primeira. Por exemplo, se a direção escolhida para a análise é $[100]$ (em azul), as outras $[010]$ , $[001]$ , ou $[0\bar{1}0]$ e $[00\bar{1}]$ , serão as direções perpendiculares.....	132
Figura A.1	—	Simulação feita a partir do programa SRIM, da quantidade de vacâncias gerada por íon incidente, rendimento de <i>sputtering</i> por íon e quantidade de íons retroespalhados (QIR) de N em um aço 310S.....	143
Figura A.2	—	Simulação feita a partir do programa SRIM, da quantidade de vacâncias gerada por íon incidente, rendimento de <i>sputtering</i> por íon e quantidade de íons retroespalhados (QIR) de N em um aço 316L.....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	— Composições médias tabeladas dos aços utilizados no trabalho em % em peso.....	26
Tabela 2.2	— Parâmetros utilizados em cada tratamento: temperatura média entre os tratamentos dos conjuntos (F1, L1, V1), (F2, V2), (F3, V3) e (C); T é a temperatura média de cada tratamento; $\int V(t)dt \sim VL$ é integral do pulso de tensão fornecido em cada condição; I é a corrente total e f é a frequência de pulso.....	29
Tabela 3.1	— As XECs ( $S_1^{[\phi]}$ e $S_2^{[\phi]}/2$ ) de $\gamma$ , calculadas (Calc.) a partir do modelo de Reuss, obtidas de (FERNANDES et al., 2015). O coeficiente de Poisson $\nu^{[\phi]}$ foi calculado através da equação 14, $\nu^{[\phi]} = -S_1^{[\phi]}E^{[\phi]}$ , e o módulo de elasticidade $E^{[\phi]}$ a partir das equações 16 e 17; essas propriedades e o módulo volumétrico direcional $K^{[\phi]}$ são dados para cada um dos $[\phi] = [hkl]$ . As XECs de $Fe_4N$ foram obtidas através das equações 16 e 17 usando as <i>constantes de deformação</i> $S_{ij}$ obtidas de (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011b). Nessa metodologia, $\nu^{[\phi]}$ assume os mesmos valores de $\gamma$ , porém com valores invertidos entre as direções do cristal (consulte o texto para obter detalhes). Os valores experimentais (Exp.) de $K^{[\phi]}$ são resultados desse estudo, onde $E^{[\phi]}$ e as XECs foram obtidas.....	91
Tabela 3.2	— Coeficiente de anisotropia Zener $A$ e as <i>constantes de deformação</i> $S_{ij}(10^{-3}GPa^{-1})$ calculadas (Calc.) de $\gamma$ e $Fe_4N$ , (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011a) e obtidas experimentalmente (Exp.) utilizando as equações 3.18 e 3.19.....	95
Tabela 4.1	— Condições de tratamento das amostras usadas nesse capítulo, com as mesmas cores da figura 4.1 que contém os parâmetros nominais do sistema de PIII.....	106
Tabela 4.2	— Espessuras aproximadas das camadas de fase S medidas na secção transversal antes do tratamento térmico (AT) e depois do tratamento (DT), após o ataque Murakami, nos diferentes tipos de aço (310S, 316L e D) e com diferentes condições de nitretação (V2, F2 e C, detalhadas na tabela 4.1).....	112



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_N$	Atividade do N
$\gamma'_N$	Austenita expandida de primeira ordem
$\gamma''_N$	Austenita expandida de segunda ordem
$\gamma_N$	Austenita expandida por N
$\gamma$	Austenita, estrutura cúbica de face centrada
$e$	Carga elementar
$A$	Coefficiente anisotrópico
$a$	Coefficiente de atividade
$\gamma_{SE}$	Coefficiente de elétrons secundários
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$\lambda$	Comprimento de onda
$C_N$	Concentração de N
$C_{ij}$	Constante de rigidez elástica
$R$	Constante universal dos gases
$S_{ij}$	Constantes de deformação
$\varepsilon$	Deformação
$j_i$	Densidade de corrente de íons
$[hkl]$	Direção cristalina
$E_p$	Energia média de íons entregue por pulso
$\bar{G}_N$	Energia média livre de Gibbs parcial molar
$\langle hkl \rangle$	Família de direções cristalinas
$\Gamma$	Fator de orientação
$X_N^{[\phi]}$	Fator de tensão anisotrópica
$F$	Fluência
$J_N$	Fluxo de N
$f$	Frequência
$f_N$	Fugacidade do N
$\phi = hkl$	Índices de Miller
$I$	Intensidade integrada
$L$	Largura de pulso

$G^{[\phi]}$	Módulo de cisalhamento
$K^{[\phi]}$	Modulo volumétrico direcional
$n_A$	Número de átomos
$Cr\{N_{n_A}\}$	Número de átomos de N aprisionados em sítios de Cr
$(hkl)$	Plano cristalino
$\mu$	Potencial químico
$g$	Sumidouro ou fonte de soluto
$\tau$	Tempo total de tratamento
$\sigma$	Tensão
$\eta$	Volume parcial molar

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Principais problemas da atualidade sobre a fase S.....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Organização e divisão do trabalho.....</b>	<b>22</b>
<b>2 TRANSPORTE E FLUXO DE N NA FASE S.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Métodos experimentais.....</b>	<b>26</b>
2.1.1 Preparo das amostras.....	26
2.1.2 Implantação iônica por imersão em plasma.....	27
2.1.3 Difração de Raios X (DRX) e quantificação de fases.....	31
<b>2.2 Fluxo de N e conservação de massa.....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 A termodinâmica dos processos mecânicos.....</b>	<b>34</b>
2.3.1 Potencial químico e energia livre de Gibbs.....	38
2.3.2 Potencial químico aplicado a solutos intersticiais.....	40
<b>2.4 Abordagem teórico-experimental dos tratamentos de nitretação por plasma em aços austeníticos por princípios termodinâmicos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.5 Conclusões sobre o transporte de Nitrogênio.....</b>	<b>61</b>
<b>3 SIMETRIA ENTRE A FORMAÇÃO DA FASE S E A SUBMISSÃO À ALTAS PRESSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1 Sobre a anisotropia cristalina da fase S.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2 Procedimento experimental da análise em altas pressões.....</b>	<b>76</b>
<b>3.3 Efeitos anisotrópicos sob pressões muito altas.....</b>	<b>78</b>
<b>3.4 Transição de propriedades elásticas.....</b>	<b>88</b>
<b>3.5 Conclusões sobre a anisotropia da fase S.....</b>	<b>101</b>
<b>4 EVOLUÇÃO TÉRMICA.....</b>	<b>103</b>
<b>4.1 Análise da deformação em função da temperatura.....</b>	<b>103</b>
<b>4.2 Procedimento experimental da evolução térmica.....</b>	<b>105</b>
<b>4.3 Evolução térmica.....</b>	<b>107</b>
4.3.1 Influência da $E_p$ nas amostras tratadas por PIII antes do tratamento térmico.....	107
4.3.2 Transições de fase.....	108
<b>4.4 Conexão entre a anisotropia e a evolução térmica.....</b>	<b>118</b>
4.4.1 Influência do fluxo de íons e da composição na deformação por N.....	118
4.4.2 Conexão entre evolução térmica e nitretação.....	128
<b>4.5 Conclusões sobre a evolução térmica.....</b>	<b>133</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE A: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS COM SRIM.....</b>	<b>142</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos assistidos por plasma estão entre as formas mais eficientes de se modificar e melhorar as propriedades tribológicas e mecânicas de superfícies de um grande número de materiais. Esses processos, em suas variadas configurações, produzem revestimentos resistentes ao desgaste, e no caso dos aços também aumentam a resistência à corrosão. Uma das técnicas de nitretação mais estudadas na atualidade, a qual inicialmente se destinava à dopagem de semicondutores, é denominada de implantação iônica por imersão em plasma (PIII – *plasma immersion ion implantation*) (ALVES JR, 1995).

A PIII opera com base na energia elevada dos íons, como por exemplo  $N^+$  e  $N_2^+$ , acelerados em direção ao cátodo submetido a um potencial negativo (ALVES JR, 1995). A energia dos íons acelerados que atinge a superfície, onde as amostras do material são posicionadas, contribuem para a implantação “forçada” dos íons no material, o que gera aquecimento (energia térmica gerada na interação íon-sólido) e também efeitos no material, como defeitos variados e *sputtering* da superfície (BEHRISCH; ECKSTEIN, 2007; NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996).

Os efeitos da energia térmica produzida nos tratamentos por plasma, ou provindos de fontes externas, são conhecidos e permitem a difusão de nitrogênio no material, e sua ocupação nos interstícios da estrutura cristalina fazendo com que haja variação nos parâmetros de rede da matriz e/ou provocando transições de fase. Um caso relevante é a inserção de nitrogênio na estrutura austenítica  $\gamma$  (estrutura cubica de face centrada - CFC), presente em ligas ferrosas, cuja extraordinária capacidade de saturação foi denominada na literatura como “supersaturação colossal” (Dong, 2010). A austenita se transforma na austenita expandida por nitrogênio  $\gamma_N$ , que também é conhecida como fase S (DONG, 2010).

Segundo Manova et al. (2017) e Christiansen et al. (2020), a austenita expandida foi descoberta por Kolster (1984), na tentativa de cementar um aço inoxidável austenítico, considerado macio e com propriedades tribológicas muito pobres para sua aplicação. Esse experimento tinha como principal objetivo melhorar as propriedades anticorrosivas do aço. No entanto, a descoberta é geralmente, e largamente, atribuída a Zhang e Bell (1985), quem de fato nitretaram um aço austenítico por plasma.

## 1.1 Principais problemas da atualidade sobre a fase S

A fase S, ou austenita expandida  $\gamma_N$ , é uma estrutura CFC expandida com nitrogênio que possui Cr na sua composição básica, tal como é o caso de aços inoxidáveis SS (do inglês, *stainless steels*) e ligas de níquel e cobalto. Segundo artigos recentes de revisões sobre o assunto elaborados por alguns dos maiores especialistas em austenita expandida por N ( $\gamma_N$ ) (MÄNDL; MANOVA, 2018a; MANOVA et al., 2017a), após mais de 30 anos da descoberta da austenita expandida, ainda existem mistérios envolvendo a inserção de N em aços inoxidáveis através de processos de inserção de íons com elevada energia cinética (MANOVA et al., 2017a; MARCHEV et al., 1999). Um dos principais problemas da austenita expandida a serem confrontados, relacionados à implantação e decapeamento (*sputtering* que pode ser traduzido como erosão, decapagem ou desbaste iônico, ou ainda como pulverização catódica), está relacionado a **anisotropia**, que têm sido observada e estudada por diversos autores durante os últimos 15 anos, ainda sem correlação com soluções analíticas precisas (HE et al., 2005; MÄNDL; MANOVA, 2018a; WU et al., 2014a).

Um dos efeitos da anisotropia é a expansão anisotrópica de  $\gamma_N$ , largamente divulgada na literatura, com as faixas de valores que variam entre 5 e 10% para o plano (111) e 8 e 12% para (200) (MANOVA et al., 2017a). Um fenômeno correlato, a difusão anisotrópica, foi observado em aços inoxidáveis por Öztürk e Williamson (1995), e em ligas à base de níquel (HE et al., 2003; HE et al., 2005; MÄNDL; MANOVA, 2018a). Esses estudos resultaram em taxas de difusão maiores em direções próximas a  $\langle 100 \rangle$ , e menores nas direções próximas a  $\langle 111 \rangle$ .

A anisotropia, no entanto, nem sempre se manifesta após experimentos de nitretação, então os autores sugeriram que alguns efeitos devidos ao processamento da superfície poderiam eventualmente mascará-la (MANOVA et al., 2014). Eles propõem que algum efeito competitivo entre o rendimento de desbaste iônico (*sputter yield*<sup>1</sup>) e a difusão de nitrogênio possa ocorrer, o que levaria à destruição de evidências da anisotropia, uma vez que ambos dependem das orientações dos cristais. Esse foi o caso de experimentos de implantação de íons de baixa energia (LEII), onde não se observou diferenças no crescimento da camada modificada entre os grãos (200) e (111), embora as direções cristalinas tenham forte efeito sobre as taxas de *sputtering* (MANOVA et al., 2014).

---

<sup>1</sup> Sputter yield é a taxa de átomos “arrancada” do material por íon incidido em sua superfície, quantidade adimensional medida em átomos/íon.

A dureza e o módulo de elasticidade ( $E$ ) da fase S também dependem da orientação cristalina. No entanto, os valores do módulo de elasticidade do SS 316L são invertidos entre as orientações [111] e [200] quando se compara os valores antes e após a nitretação (STINVILLE et al., 2011; TROMAS et al., 2012), revelando a dependência desta propriedade com o fator de orientação ( $\Gamma^{[\phi]} = \frac{h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}$ ). Para o substrato austenítico ( $\gamma$ ),  $E_\gamma^{(100)} < E_\gamma^{(111)}$ , no entanto para a fase S ( $\gamma_N$ ), o módulo é mais alto para a direção que apresenta o menor  $\Gamma^{[\phi]}$ . Essa inversão do módulo de elasticidade também é um dos problemas que precisam de solução para que haja algum avanço significativo na área.

As modificações nas propriedades mecânicas, o que inclui as modificações influenciadas pela anisotropia, são possíveis apenas porque a concentração de N no material, ao final do tratamento, é relativamente alta. Para se obter tal condição, faz-se necessário que haja estudos em torno da fluência de íons para o material, variando parâmetros de nitretação e estudando-se a conservação de massa ou o transporte de N (KERSTEN et al., 2001; MÄNDL; MANOVA; RAUSCHENBACH, 2002; MANOVA; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2001).

O transporte de nitrogênio é um fenômeno muito importante durante o processo de nitretação, que pode ser separado em fornecimento de nitrogênio, transporte pela superfície e transporte no volume. Como consequência, a identificação de etapas limitantes das taxas (de transporte) em função da composição da liga deve contribuir para o entendimento das semelhanças e diferenças entre a nitretação de ligas FCC contendo (Fe, Co, Ni) Cr (MANOVA et al., 2017a, p. 3, tradução nossa)<sup>2</sup>.

Alguns modelos de difusão de N e H em materiais que sofreram deformações elásticas e plásticas parecem focar exclusivamente ao volume do material como um todo assumindo a anisotropia como um fator desprezível (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016a; KÜCÜKYILDIZ et al., 2020a; MONASTYRSKII; OLENYCH; PARANDII, 2001).

Esses problemas surgiram ao longo dos anos, conforme pesquisadores de todo o mundo se dedicavam a entender os aspectos básicos da fase S ( $\gamma_N$ ), produzida por nitretação a base de plasma ou a gás, a qual se tornou referência no melhoramento de propriedades mecânicas e de corrosão. No entanto, conforme uma revisão recente, parece haver uma estagnação da pesquisa dedicada aos aspectos básicos da  $\gamma_N$  (MÄNDL; MANOVA, 2018b), o que também se estende a outros processos como a cementação.

---

<sup>2</sup> Nitrogen transport is a very important phenomenon during the nitriding process which can be separated into nitrogen supply, transport through the surface and transport within the bulk. As a consequence, identification of rate limiting steps as a function of the alloy composition should give more light on the similarities and differences between nitriding of fcc (Fe, Co, Ni) Cr containing alloys (MANOVA et al., 2017a, p. 3).

Há pouco tempo, nota-se que há o resgate de teorias desenvolvidas nas décadas de 80 e 90 (LARCHE; CAHN, 1982, LARCHE; CAHN, 1984; LARCHÉ; VOORHEES, 1996), envolvendo mecânica do contínuo e a termodinâmica aplicada a solutos intersticiais, com o objetivo de avançar nos aspectos que regem os princípios de formação e evolução de  $\gamma_N$ . Essas equações foram aplicadas justamente nos modelos de difusão de N na presença de tensões e deformações, envolvendo também deformações plásticas (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b; KÜCÜKYILDIZ et al., 2020b; MARTÍNEZ-PAÑEDA et al., 2016). Esses trabalhos recentes trouxeram novas formas de pensar sobre a fase S.

Embora os materiais com a presença da fase S ( $\gamma_N$ ) sejam conhecidos por sua resistência a ambientes hostis, sua submissão a altas temperaturas são pouco indicadas, devido ao decaimento de fases e os consequentes efeitos deletérios para a aplicação. Entretanto, o fato é que, por motivos de necessidade de aplicação, algumas indagações são deixadas de lado. A pergunta que deveria ser feita é: o que de fato ocorre nessas temperaturas? E o que se pode fazer para aproveitar os fenômenos decorrentes nessas condições a nosso favor?

Outro fenômeno, que definitivamente é pouquíssimo explorado, é a submissão do material nitretado a condições de pressão extrema, da ordem de GPa. Embora a condição hidrostática seja difícil de ser encontrada na natureza, há condições muito próximas a elas. Para exemplificar, o ponto mais profundo do oceano, na Fossa da Marianas, que fica a aproximadamente 11000 m de profundidade, a pressão é em torno de 110 MPa; porém para se atingir a faixa de GPa, tal valor deveria ser multiplicada por 10. Então, onde seria possível encontrar uma pressão dessa magnitude? O fato é que essa condição de pressão é mais comum do que se possa imaginar. Por exemplo, em colisões de projéteis, ou em ferramentas de impacto, como brocas usadas para perfurar poços de petróleo, e mesmo na compactação de materiais em moinhos de alta energia e metalurgia do pó, a pressão pode atingir, pontualmente, a faixa de GPa.

A tese apresentada tem o objetivo de encontrar e discutir pontos em comum entre os problemas elencados acima, com enfoque principal na fase S ( $\gamma_N$ ). Para esse propósito foram realizados diversos experimentos sob condições variadas. Os três principais experimentos foram os seguintes: (i) a utilização da técnica de PIII para controlar o fluxo de íons tanto do plasma para o material quanto da camada modificada para o interior do volume; (ii) o tratamento térmico realizado *in-situ* na linha XRD-2 no LNLS, para analisar o fluxo interno de N (redistribuição e difusão) com ênfase na anisotropia das deformações; (iii) e o experimento

*in-situ*, sob altas pressões (na faixa de GPa), realizado na linha XDS do LNLS, que permitiu estender a discussão para a formação e anisotropia da fase S.

## 1.1 Organização e divisão do trabalho

O trabalho aborda de maneira direta ou indireta a maioria dos principais problemas atuais envolvendo a fase S e citados na introdução. Desde o início, esse trabalho teve como principal objetivo resolver os principais problemas da  $\gamma_N$ , independentemente da sua complexidade, experimental ou teórica. A figura 1.1 ilustra o objeto principal da pesquisa, os principais problemas da atualidade e as soluções experimentais e teóricas abordadas aqui.

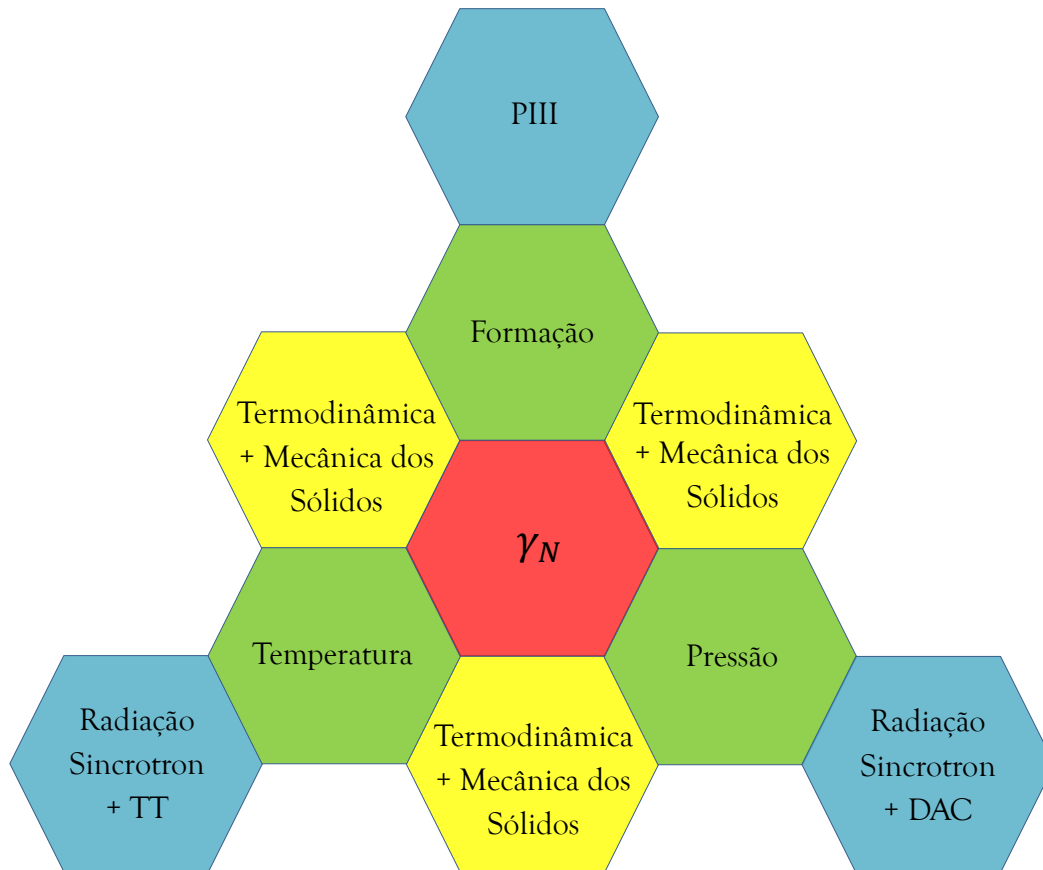
O capítulo 2 abordará a formação de  $\gamma_N$  incluindo a termodinâmica e conservação de massa no processo de implantação iônica por imersão em plasma, onde a relação entre energia livre de Gibbs e o volume parcial molar, que depende da tensão e da deformação do material, será estabelecida e tomada como regra geral para o restante do trabalho.

O tema do capítulo 3 são as principais indagações envolvendo os princípios básicos da expansão da austenita, que incluem a formação de  $\gamma_N$ , que permeia, principalmente as mudanças no módulo de elasticidade e dureza (STINVILLE et al., 2011; TROMAS et al., 2012). Elas envolvem efeitos anisotrópicos tanto no módulo de elasticidade quanto na dureza, o que envolve a influência de deformações elásticas e plásticas. O estudo foi realizado a partir da submissão a altas pressões na faixa de GPa do aço 316L nitretado, de maneira a tangenciar os aspectos básicos de tensão e deformação, e por fim, traçando uma simetria entre a expansão da rede por N (no momento da nitretação), e a redistribuição do mesmo (com o aumento da pressão).

O capítulo 4 abordará a evolução térmica da  $\gamma_N$  também *in-situ*, realizado na linha XRD-2 do LNLS, e que também é correlacionada com a formação de  $\gamma_N$  em diferentes materiais, com o objetivo principal de estudar a evolução anisotrópica causada tanto pela evolução térmica quanto pela inserção de N através de processos de nitretação. Nesse capítulo, demonstra-se também a influência da estequiometria (em especial a razão  $Cr/Ni$ ) na estabilidade térmica da fase S produzida em diferentes aços inoxidáveis.



Figura 1.1. No centro da figura, o hexágono vermelho representa o principal objeto de estudo de todo o trabalho. Os hexágonos verdes, ligados pelos vértices ao objeto central de estudo, representam alguns dos principais problemas atuais envolvendo  $\gamma_N$ . Os hexágonos azuis representam experimentos feitos para entender esses problemas, e os hexágonos amarelos representam soluções gerais que correlacionam os hexágonos verdes entre si, e oferecendo soluções. Por exemplo, o capítulo 3 trata da correlação entre a *formação da  $\gamma_N$*  e seu decaimento sob altas *pressões*. A correlação teórica é representada pelo hexágono amarelo. Na figura, DAC é célula de compressão (DAC- *Diamond Anvil Cell*) e TT é o tratamento térmico.



Fonte: O autor.

## 2 TRANSPORTE E FLUXO DE N NA FASE S

O controle de temperatura em alguns sistemas de tratamento assistidos por plasma utilizam fontes de aquecimento externo. Observa-se que a temperatura do cátodo passou a ser tratada como algo independente em muitos trabalhos, dispensando o ajuste de parâmetros para se atingir determinada temperatura (esses parâmetros serão discutidos em detalhes na seção 2.1.2, e mostrados na figura 2.3). No caso da PIII, o conjunto de parâmetros do equipamento, são a frequência ( $f$ ), largura de pulso ( $L$ ), tensão ( $V$ ) e conseqüentemente a corrente ( $I$ ). Cada combinação diferente desses parâmetros pode alterar fatores cruciais para a formação da fase S, como a quantidade de íons que interagem com o cátodo e a energia cinética média dos íons acelerados.

Com base nessas premissas, os resultados publicados em trabalhos recentes, frutos desse trabalho e de trabalhos prévios (DE OLIVEIRA et al., 2018b), evidenciaram uma relação de proporcionalidade entre a fração de fase expandida  $\gamma_N(hkl)$  e a energia média de íons entregue por pulso de PIII, ou seja,  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma} \propto \bar{E}$  (Fig. 2.1). A energia média do pulso ligado pode ser escrita como:

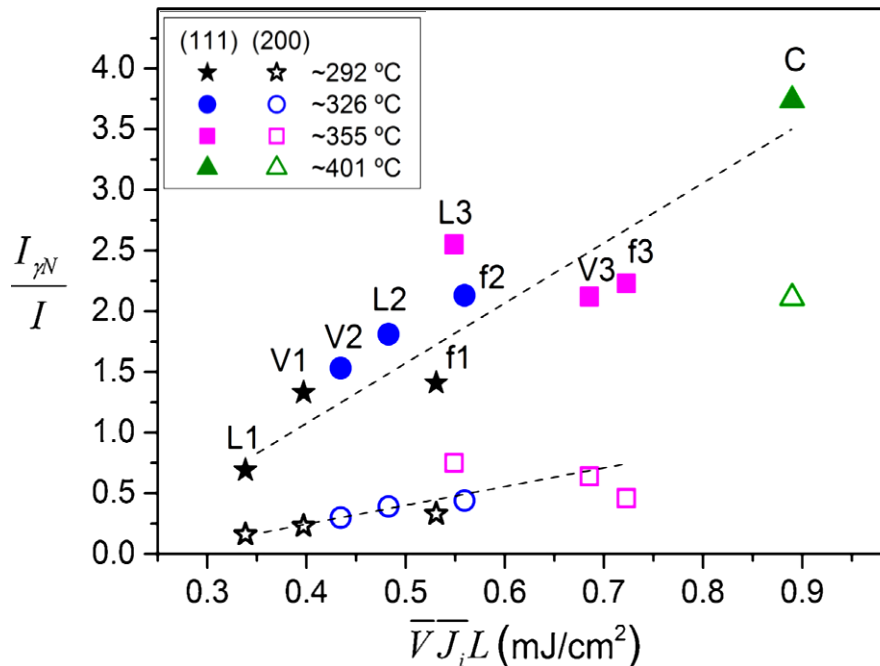
$$\bar{E} = \frac{N_{\text{ions}}\bar{Z}e}{\Delta t_{\text{on}}} V \Delta t_{\text{on}}, \quad (2.1)$$

onde a corrente de íons é  $I_i = \frac{dq}{dt} = \frac{N_{\text{ions}}\bar{Z}e}{\Delta t_{\text{on}}}$ ,  $\Delta t_{\text{on}} = L$  ( $L$  é tempo de pulso ligado),  $e$  é a carga elementar,  $N_{\text{ions}}$  o número de íons e  $\bar{Z}$  é o número médio de ionização. Assim:

$$E_i = \bar{E} = I_i V L = \frac{I_t V L}{(1 + \gamma_{SE})}, \quad (2.2)$$

onde  $\gamma_{SE}$  é o coeficiente de elétrons secundários (visto que a corrente total medida no amperímetro da fonte corresponde à soma das contribuições dos íons e dos elétrons secundários emitidos da superfície), que pode ser estimado utilizando a equação empírica  $\gamma_{SE} = \gamma_{SE,c} \sqrt{\phi/\phi_c}$ , onde  $\phi$  é o potencial medido em kV,  $\gamma_{SE,c}$  é um coeficiente conhecido e  $\phi_c$  é o potencial aplicado no cátodo que gerou  $\gamma_{SE,c}$  (SHAMIM et al., 1991). Ou, como está apresentado na Figura 2.1,  $\bar{V}\bar{J}_i L = \bar{V}(\bar{I}_i/A_{\text{cát}})L$ , onde  $A_{\text{cát}}$  é a área do cátodo.

Figura 2.1. Razão das intensidades integradas  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  do pico de DRX em função do produto das variáveis  $VJ_iL$ , onde (111) e (200) são os planos cristalinos ( $hkl$ ) dessa fase no aço inoxidável super duplex.



Fonte: De Oliveira et al., 2018b.

Embora  $\bar{E}$  seja proporcional à quantidade de  $\gamma_N$  produzida no aço super duplex (2507), o qual permite a previsão do resultado do tratamento de modo mais acurado do que outras variáveis de nitretação (DE OLIVEIRA et al., 2018b), trata-se ainda de um fato particular. Assim, nesse trabalho investigou-se outros tipos de aços austeníticos, com diferentes composições, averiguando-se a possível generalização desse fenômeno. Os materiais foram tratados sob diferentes configurações de energia que permitiram variar a quantidade  $\bar{E} = \bar{V}\bar{I}_iL$  (conforme será apresentado na tabela 2.2).

Amostras de três diferentes tipos de aços, que possuem, necessariamente, a fase austenita, foram escolhidos de modo que os principais elementos de liga, como o Cr e o Ni, apresentassem variação composicional. A grande maioria das ligas que podem formar a fase S têm uma quantidade significativa de Cr. Está claro que a presença do Cr facilita a expansão da austenita devido à afinidade desse elemento com o nitrogênio (MANOVA et al., 2017a). A cinética lenta, acompanhada de uma supressão da precipitação de nitretos de cromo ( $Cr_{1-2}N$ ), a qual é inevitável em intervalos de tempos muito longos, ainda que em condições ambiente, é a própria essência da expansão da austenita (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b). Vale mencionar que a austenita expandida pode também ser obtida pela inserção de outros solutos intersticiais, como o carbono, mas que, nesse caso, apresenta menor afinidade com o cromo na estrutura do material (DONG, 2010).

## 2.1 Métodos experimentais

### 2.1.1 Preparo das amostras

Os aços inoxidáveis utilizados em todos os tratamentos por PIII foram o duplex 2205 (aqui denominado D), que possui as fases ferrita e austenita, o 316L e o 310S, que são puramente austeníticos. Além desses materiais, na condição denominada C (ver tabela 2.2) preparou-se também superfícies nitretadas dos aços super duplex, 2507 (SD), 304L e super austenítico (SA), para obtenção de informações adicionais a respeito da deformação da rede com uma faixa maior de composições, conforme será discutido adiante (a composição média dos materiais utilizados nesse trabalho está na tabela 2.1).

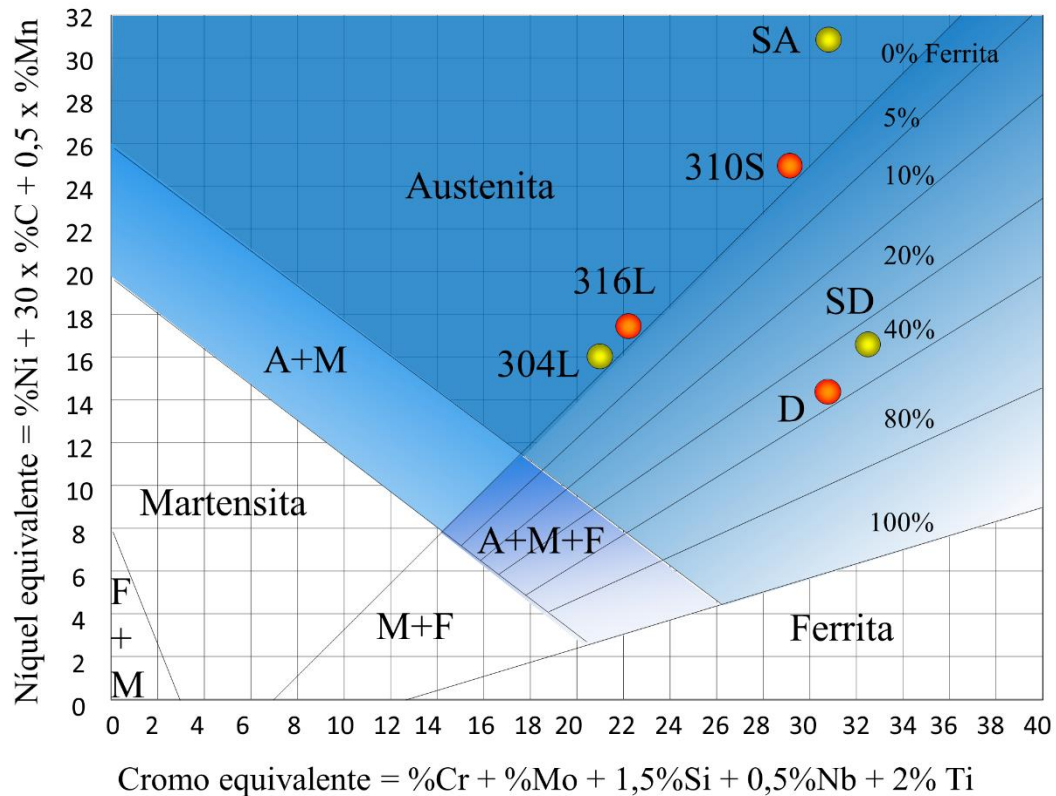
Tabela 2.1. Composições médias tabeladas dos aços utilizados no trabalho em % em peso.

<i>Amostras</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>Mo</i>	<i>N</i>
<i>310S</i>	0,08	25	20,5	1,5	0,015	2	0,045		
<i>316L</i>	0,03	17	12	0,75	0,03	2	0,045	2,5	0,1
<i>D</i>	0,03	22,5	5,5	1	0,02	2	0,03	3,75	0,18
<i>SD</i>	0,03	24	8	0,8	0,02	1,2	0,035	4	0,28
<i>304L</i>	0,03	19	10	1	0,03	2	0,045		0,1
<i>SA</i>	0,02	22	25	0,02	0,006	0,88	0,02	6,35	0,23

Fonte: Borges; De Oliveira; Kublitski (2015); Iron and Steel Society (1999).

Observa-se no diagrama de Schaeffler (Fig. 2.2) que a microestrutura dos aços inoxidáveis depende das diferentes quantidades de Cr e Ni equivalentes na matriz. O aço 316L tem a menor quantidade de Cr equivalente com a concentração intermediária de Ni. No entanto, os aços D e 310S têm quantidades muito próximas de Cr equivalente, mas a quantidade de Ni equivalente praticamente dobra no aço 310S em comparação com o D.

Fig. 2.2. Diagrama de Schaeffler mostrando a posição dos aços utilizados no trabalho. As equações de níquel equivalente e de cromo equivalente são apresentadas nos eixos do gráfico.



Fonte: Adaptado de: <http://dacapo.com/uploads/documents/40document.pdf>.

As amostras foram recebidas em forma de barras, cortadas com aproximadamente 2 mm de espessura; em seguida suas bordas foram arredondadas para evitar arcos voltaicos durante o tratamento por plasma. Os procedimentos de polimento foram iniciados com as lixas de P360, P600, P800, P1000, P1200 e P2000. Após o lixamento, seguiu-se o polimento com pasta de diamante na seguinte ordem de tamanhos de partículas: 15, 9, 6, 3, 1 e 1/4  $\mu m$ .

Após o processo de polimento as amostras foram limpas em banho de ultrassom com acetona por 10 minutos, em seguida com álcool isopropílico por 10 minutos, finalizando com água ultra pura por mais 10 minutos.

### 2.1.2 Implantação iônica por imersão em plasma

A técnica de implantação iônica por imersão em plasma (PIII) está em funcionamento na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) desde 2016, no Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP). Neste equipamento, os íons do plasma podem ser acelerados em direção

à amostra com alta energia, tipicamente de 10 keV (uma figura esquemática do PIII é apresentada na figura 2.3). Entretanto a tensão da aplicada no cátodo pode chegar a  $-25000\text{ V}$ , de modo que os íons acelerados podem atingir energias de até 25 keV. Para efeitos comparativos, técnicas convencionais empregam tensões típicas de até 1 kV, e a implantação iônica pura, geralmente com feixes lineares, permite acelerar íons na faixa de  $10^4\text{ V}$  (LIEBERMAN, 2000; DE OLIVEIRA et al., 2016). De modo geral, o sistema de PIII do LIIP é ajustável na seguinte faixa de parâmetros nominais: largura de pulso ( $L$ ) entre 10 e 50  $\mu\text{s}$ ; tensão ( $V$ ) de 0 a 25 kV e frequência ( $f$ ) entre 0,5 e 4,0 kHz. Mais detalhes sobre o equipamento podem ser encontrados na dissertação de mestrado de de Oliveira (2016).

Logo após a limpeza das amostras, conforme descrito na seção anterior, as amostras foram posicionadas no cátodo conforme esquematizado na figura 2.2; a câmara é fechada e a bomba de vácuo é ligada de modo que a pressão interna seja da ordem de  $10^{-2}\text{ Pa}$ . Antes do início do tratamento foram realizados 3 ciclos vigorosos de fluxo de nitrogênio, para que parte das impurezas como o oxigênio e outros gases e partículas presentes no ar fossem removidas.

O pré-*sputtering* foi realizado em todas as amostras, com 50% de  $\text{Ar}$  e 50% de  $\text{H}_2$ , durante 1200 s com os seguintes parâmetros: tensão de 7,75 kV, largura de pulso de 10  $\mu\text{s}$ , frequência de 1,5 kHz e corrente total de 0,56 A.

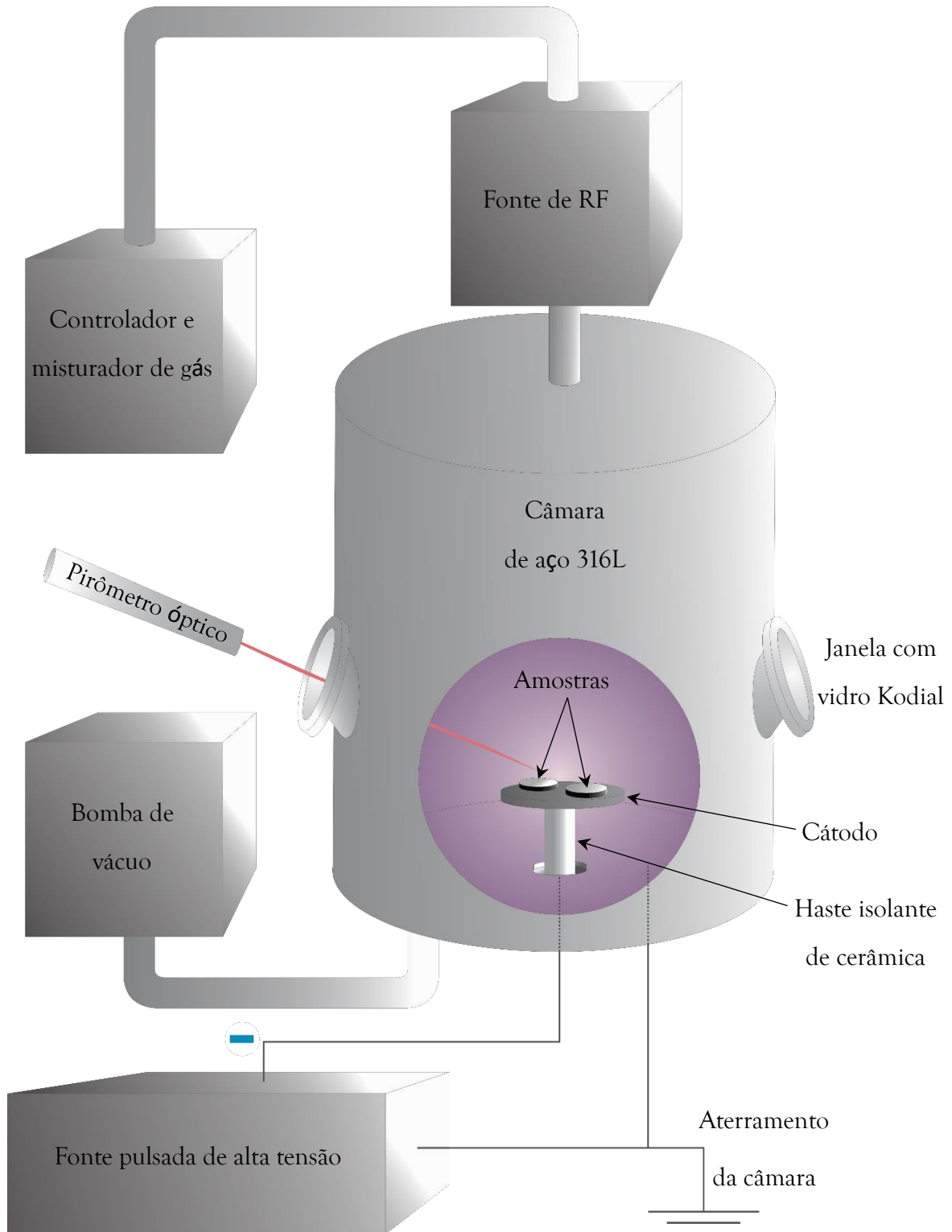
Os tratamentos de PIII foram realizados utilizando duas amostras de cada aço para cada condição apresentada na tabela 2.2. As amostras foram tratadas sob as mesmas condições de temperatura, e consequentemente sob a mesma potência aplicada, como pode ser observado na Figura 2.3.

Tabela 2.2. Parâmetros utilizados em cada tratamento: temperatura média entre os tratamentos dos conjuntos (F1, L1, V1), (F2, V2), (F3, V3) e (C); T é a temperatura média de cada tratamento;  $\int V(t)dt \sim VL$  é integral do pulso de tensão fornecido em cada condição; I é a corrente total e f é a frequência de pulso.

<i>Nomenclatura</i>	Temperatura média	$T(^{\circ}C)$	$\int V(t)dt$ (V $\mu$ s)	I (A)	f (Hz)
F1	289	$289 \pm 2$	$0,37 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,01$	728
L1	289	$291 \pm 2$	$0,28 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	1074
V1	289	$288 \pm 3$	$0,27 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	1074
F2	322	$316 \pm 4$	$0,37 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	891
V2	322	$328 \pm 10$	$0,34 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	1074
F3	353	$353 \pm 1$	$0,37 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	988
V3	353	$353 \pm 1$	$0,35 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	1074
C	391	$391 \pm 9$	$0,37 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,05$	1074

Fonte: O autor

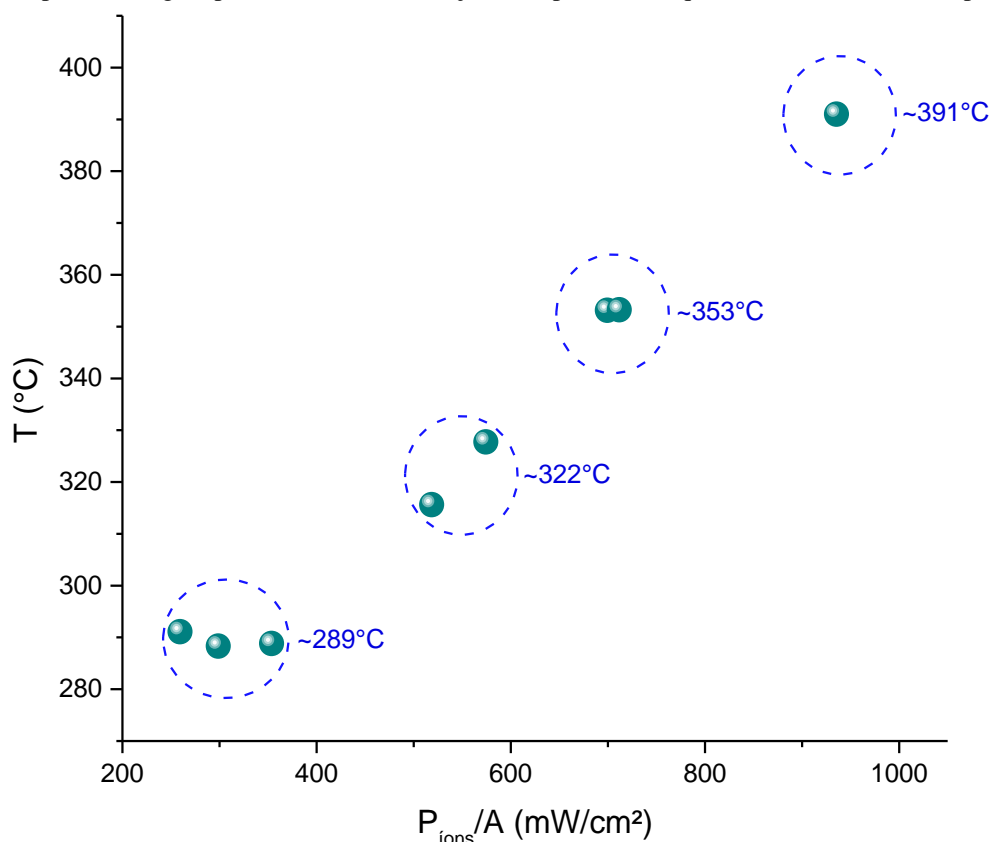
Figura 2.3. Representação simplificada do sistema de PIII, com a fonte pulsada de alta tensão sendo aplicada sobre o cátodo de aço 316L onde as amostras são posicionadas. A câmara é construída em aço inoxidável, com entrada de gás na parte superior e bomba de vácuo na parte inferior, fonte auxiliar de rádio frequência (RF) e sistema de resfriamento para as janelas base e sistema de RF.



Fonte: adaptado de Oliveira et al. (2018).



Figura 2.4. Temperatura em função da densidade de potência de íons  $P_{\text{ions}}/A_{\text{cát}} = VLI_{if}$ . Os círculos pontilhados em azul são apenas uma guia para observar cada conjunto de parâmetros que mostram a mesma temperatura.



Fonte: O autor

### 2.1.3 Difração de raios X (DRX) e quantificação de fases

A DRX foi realizada no CLabmu/UEPG com um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Ultima IV, e no departamento de Química da UEPG com um equipamento Shimadzu XRD-6000. Utilizou-se radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Em todas as amostras foi empregada a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) com a variação entre  $35^\circ$  e  $75^\circ$  e passo de  $0,02^\circ$ , com tempo de contagem de 10 s para cada passo e ângulo de incidência fixo, de  $30^\circ$ . Nessas condições, obteve-se maiores intensidades de pico, com o propósito de aumentar a fidelidade das quantificações de fase. A identificação das fases nos difratogramas de DRX foram realizadas por comparação com fichas cristalográficas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A quantificação das fases a partir dos difratogramas foi realizada com auxílio do software Fityk (WOJDYR, 2010). Em todos os difratogramas, as funções pseudo-Voigt

(combinação equilibrada entre funções de Gauss e de Lorentz) usadas no ajuste de multi-picos foram: uma função para o plano (110) da fase  $\alpha$ ; uma função para o plano (111) da fase  $\gamma$ ; uma função para a fase  $\varepsilon$  em  $43,9^\circ$ ; uma função, representado a soma das distribuições das fases  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  em aproximadamente  $41^\circ$  (utilizada quando necessário); duas funções que correspondem ao conjunto de fases substequiométricas que compõem a fase  $\gamma_N$  – austenita expandida. A classificação da austenita expandida em uma mesma superfície em  $\gamma_{N_1}$  e  $\gamma_{N_2}$  representa regiões com maior e menor concentração de nitrogênio, como observado por outros autores (MANOVA et al., 2017a). Para a medida da posição média do pico, de onde se obteve a deformação média da rede causada pelo N, foram aplicadas médias ponderadas nesses picos, onde o peso de cada posição era a intensidade integrada do próprio pico.

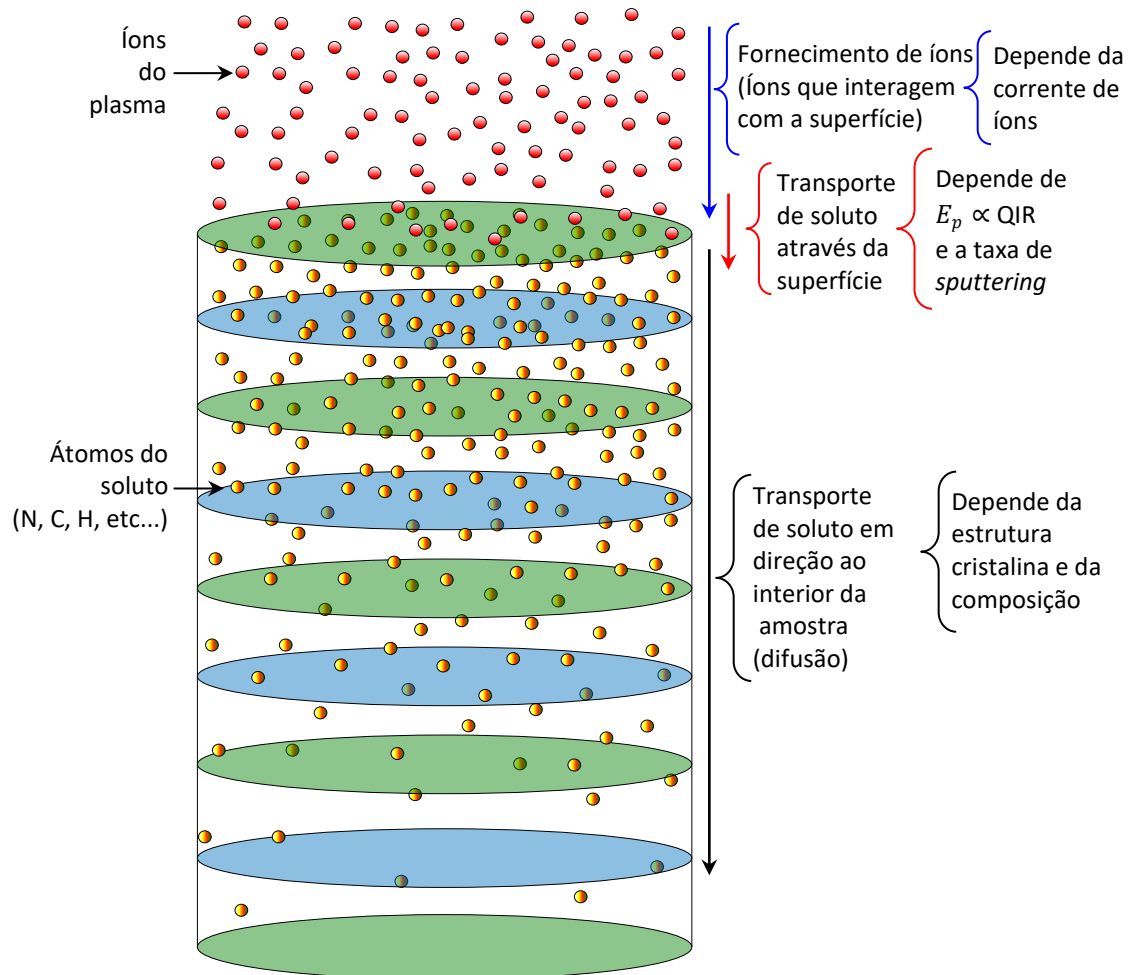
## 2.2 Fluxo de N e conservação de massa

Sabe-se que a ordem de grandeza da camada de difusão é de  $\mu m$ , que é muito maior que o alcance percorrido pelo átomo implantado, desacelerado até parar por completo, que é da ordem de  $nm$  (NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996). Por esses motivos, é razoável assumir que a maioria dos parâmetros experimentais controlam principalmente o transporte de N, ou de outros elementos intersticiais, o que inclui a fluência efetiva de íons, conhecida como dose, e a difusão do soluto na camada (GOEBEL et al., 2000).

A formação de  $\gamma_N$  está fortemente associada à captação e difusão do nitrogênio no sólido. A figura 2.5 esquematiza as etapas do transporte de N em um experimento, onde a inserção do soluto é baseada em processos assistidos por plasma. Pode-se dizer que o *transporte de nitrogênio* pode ser dividido em três processos fundamentais (MANOVA et al., 2017a) (Fig. 2.5):

- Fornecimento de nitrogênio à superfície (N que interage com a superfície, fluência);
- Transporte de nitrogênio através da superfície (N que irá compor a dose ou fluxo efetivo);
- Transporte de nitrogênio para o interior do volume (fluxo de N para o interior do material, difusão).

Figura 2.5. Figura representando as etapas do transporte de solutos (N, C, H, etc...) do plasma para o interior do material. A  $E_p$  é a energia média dos íons entregue por pulso em um sistema onde o aquecimento é proveniente da transformação de energia dos íons em calor. QIR é a quantidade de íons retroespalhados. A dependência de  $E_p$  com os íons retroespalhados e a taxa de *sputtering* está detalhada no apêndice A.



Fonte: O autor.

O transporte e conservação de N no material está intimamente ligado à termodinâmica e à mecânica dos sólidos (fato que será demonstrado no decorrer do trabalho), através do *volume parcial molar*, da *energia livre de Gibbs* e da *anisotropia*. Essas propriedades estão intrinsecamente ligadas ao *fluxo e ao transporte de N no material*, que se concentra no *equilíbrio entre o fornecimento efetivo de N e sua difusão no material*.

Para explorar esses aspectos essenciais para o entendimento de  $\gamma_N$ , é necessário construir instrumentos matemáticos provindos da termodinâmica e da mecânica dos sólidos. Esses instrumentos irão auxiliar na análise dos resultados experimentais, desempenhando um papel de conexão entre os diferentes experimentos realizados neste trabalho. Dessa maneira, na

seção 2.3 serão construídas ferramentas para a análise das amostras tratadas por PIII na seção 2.4.

### 2.3. A termodinâmica dos processos mecânicos

Por definição, o volume de um sistema é uma função de estado. Assim, em um sistema multicomponentes e aberto, a alteração de volume pode ser resultado tanto de variáveis extensivas quanto de mudanças de temperatura e pressão, quanto da remoção ou adição de material ao sistema. Portanto, a função volumétrica de estado é  $V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_\psi)$ , que é dependente do número de mols  $n_\psi$  de cada componente  $\psi$  (que nesse trabalho é N, mas poderia ser, por exemplo, C ou H), caracterizando-se uma variável extensiva. Dessa forma, se o sistema sofre uma mudança infinitesimal de estado, pode-se escrever (KLOTZ; ROSENBERG, 2008; ROBERT DEHOFF, 2006; SWALIN, 1972; WHITE, 2019):

$$dV_t = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_\psi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_\psi} dP + \sum_{\psi=1}^c \left(\frac{\partial V}{\partial n_\psi}\right)_{T, P, n_j \neq n_\psi} dn_\psi \quad (2.3)$$

Usando as relações de Maxwell,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_k} = V\alpha$  e  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_k} = -V\beta$  onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes de expansão térmica e o coeficiente de compressibilidade, respectivamente, e assumindo que haverá uma única espécie de átomos  $\psi$  (Que pode ser N, C e H, entre outros) adicionados ao sistema, é possível escrever a parcela relativa ao volume parcial molar como:

$$\sum_{\psi=1}^c \left(\frac{\partial V}{\partial n_\psi}\right)_{T, P, n_j \neq n_\psi} dn_\psi = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\psi}\right) dn_\psi \quad (2.4)$$

A concentração molar pode ser escrita como  $C_\psi = n_\psi/V$ , onde  $n_\psi$  é o número de mols do elemento  $\psi$ . Reescrevendo a expressão acima, obtemos

$$\frac{\partial V}{\partial n_\psi} = \frac{\partial V}{\partial (C_\psi V)} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial C_\psi} = \eta, \quad (2.5)$$

onde  $\eta$  é o volume parcial molar. A equação 2.3 se torna

$$V\alpha dT - V\beta dP + V\eta dC_\psi = dV_t = 0. \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, a diferencial de volume total  $V_t$  pode ser igualada a zero, porque é possível considerar que toda a deformação causada pelo soluto, descrita pelo termo:  $V\eta dC_\psi$ , é descrita pelos termos restantes do lado esquerdo da igualdade,  $V\alpha dT$  e  $V\beta dP$ . Essa equação pode ser encontrada em termos de deformação total ( $\varepsilon_t$ ), assumindo-se que tal termo pode ser considerado como zero desde que a profundidade da deformação química (devida ao soluto) que corresponde ao volume parcial molar  $\eta$  seja pequena em relação ao tamanho da amostra (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016a). No caso do trabalho citado, utilizou-se uma técnica de espelhamento por meio da definição de um plano posicionado em  $L/2$ , onde  $L$  é a profundidade total da camada, impondo-se que ambos os lados desse plano têm deformações iguais, em média. No entanto, a primeira explicação é mais aceitável no presente contexto, pois a técnica utilizada por Jespersen, Hattel e Somers (2016) foi aplicada no estudo da deformação, plano a plano, em função da profundidade e não da deformação média total que é o caso desse trabalho.

A compressibilidade é o inverso do módulo volumétrico,  $\beta = \frac{1}{K}$ ; no caso da compressão hidrostática, a pressão é  $p = -\sigma$ . Desse modo, tem-se que

$$\alpha dT + \beta d\sigma + \eta dC_\psi = 0. \quad (2.7)$$

Ou, isolando-se o termo de interesse, que é o volume parcial molar:

$$\eta dC_\psi = -\left(\alpha dT + \frac{d\sigma}{K}\right). \quad (2.8)$$

Estas equações também podem descrever todos os processos de tensão e deformação elásticos e térmicos que ocorrem em um material com solutos intersticiais, e é importante mencionar que elas funcionam tanto para pressões externas quanto para pressões causadas pelos solutos intersticiais. Equações aplicadas a solutos intersticiais, como estas, foram definidas por Larche e Cahn (1982), antes mesmo da descoberta da fase S. No entanto, somente nos últimos anos esses modelos foram resgatados para o estudo de difusão sob deformações plásticas, causadas por hidrogênio intersticial (MARTÍNEZ-PAÑEDA et al., 2016) e por nitrogênio (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016a; KÜCÜKYILDIZ et al., 2020b). Dessa maneira, uma equação mais geral deverá ainda incluir um termo relativo às deformações plásticas.

Para demonstrar a ligação entre a termodinâmica e mecânica dos sólidos feita nesse trabalho, essa equação será obtida utilizando a Lei de Hooke generalizada, que engloba deformações elásticas e térmicas, a qual pode ser escrita como (BOWER, 2001):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sigma_{i=j} + \alpha \Delta T \delta_{ij}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}, \quad (2.11)$$

Dessa equação podemos identificar duas parcelas de deformação,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^T$ , uma correspondente à deformação elástica  $\varepsilon_{ij}^e = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sigma_{i=j}$ , e a outra, correspondente à deformação térmica  $\varepsilon_{ij}^T = \alpha \Delta T \delta_{ij}$ . Na equação 2.11,  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, e  $\sigma_{i=j} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ . Assim, quando,  $i = j$ , obtêm-se para  $\varepsilon_{ij}^e$  as relações

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{11} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{22} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{22} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{33} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{33} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{cases} \quad (2.12)$$

De modo que quando, no regime hidrostático  $i = j$ , teremos a deformação total dada por (BOWER, 2001; NOYAN; COHEN, 1987):

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \frac{dV}{V_0}; \quad i = j \quad (2.13)$$

Em uma condição de pressão hidrostática,  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ , portanto, temos:  $-3P = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ , onde  $P = -\sigma$ . Assim, somando todas as parcelas de 2.12 conforme mostrado em 2.13, e considerando-se um incremento na tensão,  $d\sigma$ , obtém-se:

$$\frac{dV}{V_0} = \frac{3(1-2\nu)}{E} dP = -\frac{d\sigma}{K} \quad (2.14)$$

onde  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  é o módulo volumétrico (também conhecido como módulo de bulk). Substituindo a equação 2.14 pela parcela elástica da equação 2.11 e multiplicando  $dC_\psi$  em ambos os lados,

$$\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dC_\psi} dC_\psi = \eta dC_\psi = -\left(\frac{d\sigma}{K} + \alpha \Delta T\right); \quad (2.15)$$

Dessa forma, é possível chegar a mesma equação obtida usando termodinâmica básica, assim, é possível afirmar que as equações 2.7 e 2.11 são equivalentes, como pontos de partida. Mas é inegável que essas correlações já são consagradas no meio científico, no entanto, até o momento, não foram usadas para explicar os fenômenos de nitretação, cementação e hidrogenação. Existem, apenas alguns trabalhos recentes que se aproximaram delas, usando a

somatória das deformações possíveis para estudar a influência de deformações plásticas na difusão de solutos (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b; KÜCÜKYILDIZ et al., 2020b).

Estas equações fazem uma conexão profunda entre mecânica dos sólidos e termodinâmica que será discutida ao longo desse capítulo e de todo o trabalho. Para definir conexões entre a teoria discutida e a experimentação aqui realizada, algumas definições serão estabelecidas a seguir.

A deformação da estrutura cristalina pode ser definida como

$$\varepsilon^{[hkl]} = \frac{(a^{[hkl]} - a_0^{[hkl]})}{a_0^{[hkl]}}, \quad (2.16)$$

onde o parâmetro de rede de uma célula cúbica sob tensão (que nesse caso é causada pelo N) é  $a^{[hkl]} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}d^{[hkl]}$ , e o parâmetro de rede da célula, livre de tensões é dado por  $a_0^{[hkl]} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}d_0^{[hkl]}$ ;  $d$  é a distância interplanar. Essa equação é geral, e pode ser usada para calcular deformações elásticas, térmicas e também é comumente empregada na determinação de deformações da rede em função da concentração de nitrogênio.

Na equação 2.8, assumindo-se que a variação de temperatura seja igual a zero, tem-se a relação  $\frac{\partial V}{\partial c_\psi} \frac{1}{V_0} = -\frac{1}{K} \frac{d\sigma}{dc_\psi}$ , que pode ser escrita como:  $\frac{\Delta V^{[\phi]}}{V_0} = -\frac{1}{K^{[\phi]}} \Delta\sigma^{[\phi]}$ , onde a direção cristalina é dada por  $[\phi] = [hkl]$ :

$$\frac{\Delta V^{[\phi]}}{V_0} = \frac{[(a^{[\phi]})^3 - (a_0^{[\phi]})^3]}{(a_0^{[\phi]})^3} = -\frac{1}{K^{[\phi]}} \Delta\sigma^{[\phi]}, \quad (2.17)$$

é a forma experimental utilizada para se obter o que será denominado nesse trabalho, de *volume parcial molar direcional*<sup>3</sup>, onde  $K^{[\phi]} = \frac{E^{[\phi]}}{3(1-2\nu^{[\phi]})}$  (a quantificação dos picos, e o método de obtenção está descrita em detalhes na seção 2.1.3).

---

<sup>3</sup> Importante: O volume parcial molar direcional e questões sobre o módulo volumétrico direcional, serão abordados de maneira mais detalhada no capítulo 3. Esse termo é calculado a partir de uma única direção cristalina, e não está associado ao volume real, propriamente dito.

### 2.3.1. Potencial químico e energia livre de Gibbs

O potencial químico, também denominado como “*tendência de escape*” por G. N. Lewis<sup>4</sup> (LEWIS; RANDALL, 1923), pode ser descrito da seguinte maneira (ROBERT DEHOFF, 2006):

$$\mu_{\psi} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\psi}} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_{T,n_{\psi}} = \bar{G}_{\psi} \quad (2.16)$$

Onde  $\bar{G}_{\psi}$  é a energia livre de Gibbs parcial molar média causada pela mudança na quantidade de soluto  $\psi$ , que por definição é igual a  $\mu_{\psi}$  (ou  $G_{\psi} = n_{\psi}\mu_{\psi}$ , onde  $n_{\psi}$  é o número de mols do soluto  $\psi$ ). A relação entre o volume parcial molar  $\eta$  (descrito na seção anterior), o potencial químico e a energia livre de Gibbs, se dá através da relação (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; ROBERT DEHOFF, 2006):

$$\frac{\partial \mu_{\psi}}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\psi}} \right)_{T,P,n_j} = \frac{\partial \bar{G}_{\psi}}{\partial P} = \eta. \quad (2.17)$$

O potencial químico é análogo ao potencial gravitacional. Dois corpos com massas iguais e suspensos a mesma altura, é análogo a dois pontos, ou duas fases diferentes, com o mesmo potencial químico; daí a nomenclatura, *tendência de escape* (KLOTZ; ROSENBERG, 2008). Por esses motivos, o gradiente do potencial químico é crucial no estudo de fenômenos difusivos e de transporte de matéria, como será mostrado adiante.

Na figura 2.6, apresenta-se um gráfico representativo da energia livre de Gibbs para diferentes arranjos atômicos. Os pontos estáveis A e B representam fases cristalinas com diferentes arranjos atômicos (para exemplificar: o ponto A poderia ser  $\gamma$ , e o ponto B poderia ser  $CrN$ ), onde  $G_A > G_B$ . Qualquer transformação que resulte na diminuição da energia livre de Gibbs no produto da reação, é termodinamicamente possível, portanto o critério universal para a transformação de fases é (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; SCHROEDER, 2000; WHITE, 2019):

$$\Delta G = G_B - G_A < 0, \quad (2.18)$$

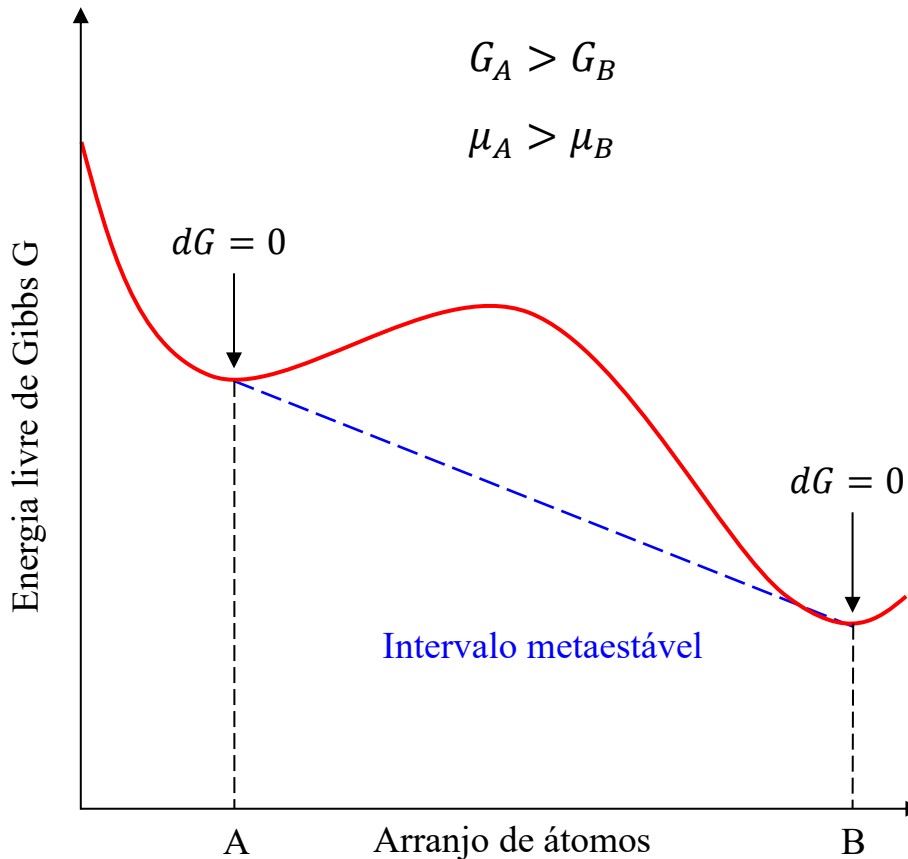
---

<sup>4</sup> As contribuições mais conhecidas do Físico Gilbert Newton Lewis, são a descoberta da ligação covalente, o conceito de pares de elétrons e a teoria de ligações de valência (HALL, 2002).



para que haja transição de A para B. A transformação não precisa ir diretamente de um estado para o outro, mas pode assumir uma determinada quantidade de estados metaestáveis antes de chegar ao seu estado mínimo de energia.

Figura 2.6. Energia livre de Gibbs em função do arranjo atômico de diferentes fases cristalinas A e B.



Fonte: O autor, baseado em Porter; Easterling; Sherif, 2009.

A resposta do quão rápido essa transição de fases ocorre é o campo de estudo chamado, em físico-química, de cinética. As mudanças de fase podem ter as mais variadas respostas. Um exemplo de cinética rápida são as explosões de vapor que ocorrem quando sais fundidos entram em contato com gás natural liquefeito (REID, 1983). O diamante é um caso de transição de fase com cinética lenta, pois ele pode existir quase que indefinidamente sob temperatura e pressão ambientes (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Para exemplificar e trazer o tema de interesse à discussão, têm-se o caso da  $\gamma_N$  que é metaestável, justamente devido à cinética lenta de transição  $\gamma_N \rightarrow CrN$ , conforme tem sido relatado na literatura sobre austenita expandida (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b). No caso de  $\gamma_N$  é óbvio que  $G_{\gamma_N} > G_{CrN}$ , e, portanto, essa transição é inevitável ao longo do

tempo. A função que descreve a energia livre de Gibbs na figura 2.6 deve, portanto, ser levada em consideração, a qual muda em função da temperatura e da pressão. Para uma estimativa do quanto longo seria esse tempo para uma temperatura considerada intermediária, para  $\gamma_N$ , em torno de 200 e 300°C, o decaimento da fase expandida em nitretos possivelmente ocorreria em um faixa entre 1000 e 10000 h, entretanto a temperatura ambiente, esse tempo é muito maior (MANOVA et al., 2017b).

Quanto maior a diferença  $\Delta G$ , maior será a probabilidade de decaimento, no entanto a forma e a intensidade da função do intervalo metaestável (Fig. 2.6) desempenhará um papel importante na cinética de transição de uma fase para outra. Esse gráfico mostra claramente uma tendência de escape do arranjo de átomos que compõem A para o arranjo de átomos que compõe B, devido à desigualdade do potencial químico  $\mu_A > \mu_B$  (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

### 2.3.2. Potencial químico aplicado a solutos intersticiais

Quando um soluto é inserido em uma estrutura cristalina, o processo ocorre em condições fora do equilíbrio do ambiente, inserido por métodos de nitretação por plasma, ou de modo não espontâneo. Ao se nitretar, cementar ou hidrogenar um material, é necessário que o soluto adquira energia suficiente para atravessar a barreira de óxidos da superfície e a barreira de potencial de superfície (DE OLIVEIRA et al., 2018a; MANDL; MANOVA; RAUSCHENBACH, 2002), o que é absolutamente crucial em processos de nitretação a gás ou por plasma (DE OLIVEIRA et al., 2018a). Supondo que não haja nenhuma camada de óxidos, ou que ela possa ser removida antes do tratamento, o potencial químico do nitrogênio intersticial  $\mu_N^{solid}$  deve ser preferencialmente menor do que o potencial químico do nitrogênio no gás  $\mu_N^{gas}$  da atmosfera de tratamento (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a; SASIDHAR; MEKA, 2019; WU et al., 2014b). Isto é expresso por

$$\mu_N^{gas} = \frac{1}{2} G_{N_2}^0 + RT \ln(a_N^{gas}) \geq \mu_N^{solid} = \mu_N^0 + RT \ln(a_N^{solid}) \quad (2.19)$$

onde  $G_{N_2}^0$  é a energia livre de Gibbs do nitrogênio gasoso à temperatura e pressão de tratamento e  $\mu_N^0$  é o potencial químico do nitrogênio em um estado padrão para referência com uma quantidade de N tendendo a zero. As atividades do nitrogênio no gás e em solução sólida são

representadas por  $a_N^{gas}$  e  $a_N^{solid}$ , respectivamente. Essa condição é chamada de “*nitrogen paraequilibrium solubility limit*”, uma condição mínima necessária para que o soluto de fato passe a ocupar um interstício, portanto o potencial químico deve satisfazer a relação  $\mu_N^{gas} \geq \mu_N^{solid}$ . No entanto, em trabalhos relativamente recentes, é sugerido que haja também uma contribuição da tensão causada pelo soluto na rede (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011; HE et al., 2005), assim o potencial químico do nitrogênio em solução sólida se torna (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008; LARCHE; CAHN, 1982):

$$\mu_N^{solid} = \mu_N^0 + RT \ln(a_N^{solid}) - \eta_N \sigma \quad (2.20)$$

A equação 2.20 pode ser obtida facilmente pela integração da equação 2.17, considerando-se que um gás real é inserido. A atividade  $a_N$  de um gás real pode ser definida como  $a_N = f_N/P_0$ , onde  $P_0$  é a pressão inicial de referência e  $f_N$  é a fugacidade em unidades de pressão, que é obtida experimentalmente como um desvio da idealidade da pressão do elemento  $N$  (que pode ser C, H, etc.) em um determinado instante de tempo de um sistema em um estado estacionário (ROBERT DEHOFF, 2006).

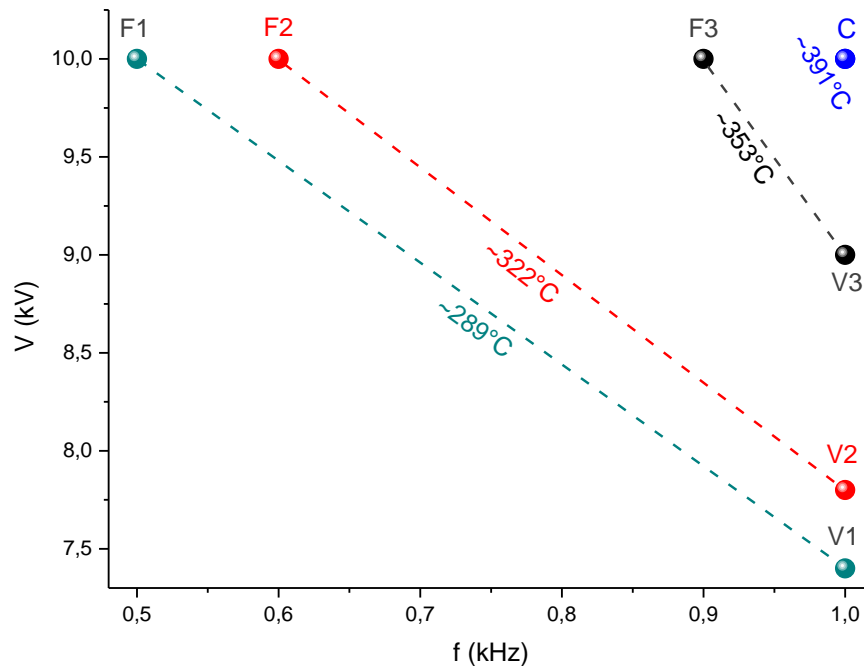
#### **2.4 Abordagem teórico-experimental dos tratamentos de nitretação por plasma em aços austeníticos por princípios termodinâmicos**

Nessa seção, as amostras tratadas em diferentes condições serão analisadas em detalhes, em função do conjunto de parâmetros descritos na seção 2.1.2. Durante a análise os conceitos de termodinâmica, mecânica dos sólidos e transporte serão resgatados e correlacionados aos resultados experimentais.

Ao comparar as diferentes condições de tratamento por PIII observa-se que tratamentos com menores tensões, representados por V (representados pelas condições V1, V2 e V3, apresentados na tabela 2.2), quando comparados às outras condições de tratamento, conforme pode ser visto na figura 2.7 (gráfico da frequência em função da tensão para cada tratamento); conseqüentemente, levando a uma energia máxima fornecida aos íons por pulso, reduzida, nesses casos. No entanto, nas condições V, a frequência é máxima, sendo 1074 Hz (nominal 1 kHz) para esse conjunto de parâmetros. Assim, quando comparadas com as condições F, nas quais a frequência é menor, a taxa de fornecimento de íons à superfície é maior para a condição V, mas com uma energia menor, o que pode fazer com que o N se aloje em regiões não tão profundas, mais próximas à superfície. Além disso, uma distribuição de energia dos íons com

baixa intensidade pode favorecer uma maior taxa de retroespalhamentos de N (conforme demonstrado no apêndice A).

Figura 2.7. Gráfico com parâmetros experimentais das condições F e V, de tensão  $V$  em função da frequência  $f$  nominais utilizadas em cada tratamento. As linhas do gráfico não representam uma tendência, mas sim a conexão entre condições de tratamento com a mesma temperatura (As condições de tratamento de cada amostra estão detalhadas na tabela 2.2).

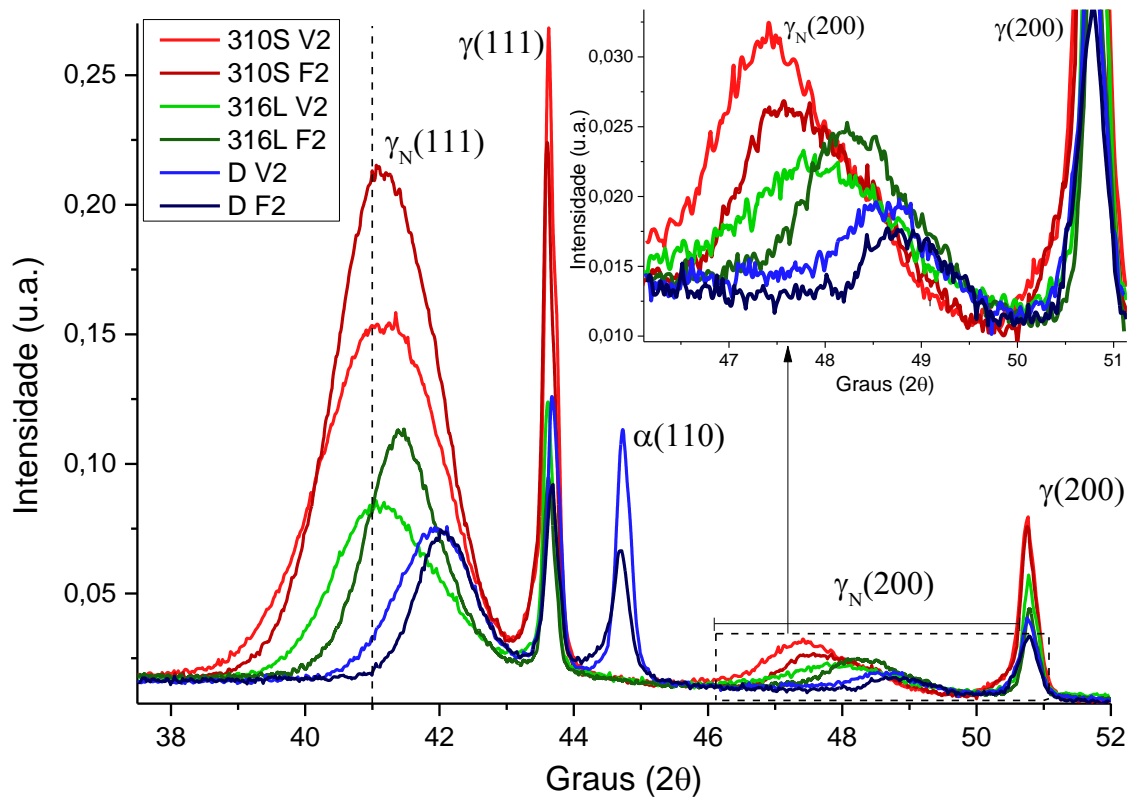


Fonte: O autor

A figura que se segue (Fig. 2.8) mostra a difração de raios X de amostras com diferentes composições dos principais elementos de liga,  $Cr$  e  $Ni$  (balanceados com o  $Fe$ ), com tratamentos por PIII feitos em temperaturas aproximadamente iguais de  $322\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que são condições intermediárias (condição 2 – temperatura de tratamento de  $\sim 322\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Embora a temperatura seja a mesma, as condições de frequência (amostras F) e condições de tensão (amostras V) foram diferentes para cada tratamento (Fig. 2.5). É possível ver claramente que todas as amostras tratadas apresentaram a fase S ( $\gamma_N$ ), identificada pelos picos largos situados à esquerda dos picos da austenita ( $\gamma$ ), o que é característico da deformação causada por solutos intersticiais, revelando a expansão da rede cristalina.

As amostras também apresentam intensidades de pico e deformações da rede variadas, que claramente dependem dos parâmetros de tratamento por PIII e também da composição do material, que por sua vez, dependem da do fluxo de N do plasma para a superfície e da superfície para o interior do material (Fig. 2.5).

Figura 2.8. Difração de raios X das condições de tratamento V2 e F2, para os aços 310S, 316L e D (os parâmetros de tratamento são apresentados integralmente na tabela 2.2). Ampliação dos picos  $\gamma(200)$  e  $\gamma_N(200)$ , onde há uma proximidade maior nas intensidades e a diferença de posição entre V2 e F2 pode ser claramente observada.



Fonte: O autor

A diferença entre os tratamentos fica evidente em amostras tratadas à mesma temperatura. Nesses casos, é possível ver claramente uma diferença na deformação da rede cristalina, entre os tratamentos V2 e F2, nos três aços analisados (figura 2.8). Observa-se também que, sob a condição de tratamento V2, as amostras apresentaram deformações maiores do que as F2. Ainda que essa diferença possa ser observada em ambos os planos (111) e (200), a deformação é vista de maneira mais clara no deslocamento dos picos de  $\gamma_N(200)$  em relação aos picos de  $\gamma(200)$  (região ampliada da figura 2.8).

Embora haja uma diferença de  $\sim 10^\circ\text{C}$  na temperatura média do tratamento por PIII, de modo que a temperatura média da condição V2 é maior do que a de F2 (o que deveria fazer com que a difusão fosse maior em V2), ainda assim a condição V2 pode-se alcançar deformações maiores (maior deslocamento relativo dos picos de  $\gamma_N$ ) devido à alta taxa de fornecimento de N. Essa correlação será feita mais adiante na análise do fluxo de N.

Outro fator importante é o tempo de pulso desligado. Se a frequência é menor, o fluxo de N (que pode ser definido como a taxa de variação da fluência) do plasma em direção à superfície também será menor (visto que a largura de pulsos, que corresponde ao tempo ligado,

foi a mesma em todos os tratamentos). Haverá um tempo desligado maior durante a implantação, onde uma quantidade muito pequena de íons de N atingirá a superfície do material; além disso, durante o desligamento do pulso, considera-se que a temperatura não diminui, e segundo medidas feitas nesse trabalho a variação da temperatura é menor do que  $\frac{1}{100} \text{ }^\circ\text{C}$  durante o tempo desligado de um pulso médio. Dessa maneira, o fluxo interno de N continua o mesmo durante o desligamento do pulso, em uma difusão contínua, com um número muito pequeno de N atingindo a superfície, que pode ser considerado desprezível, devido ao fato da maioria dos íons não ter energia suficiente para vencer a barreira de superfície. O conceito de fluxo interno de N pode ser melhor entendido observando-se a figura 2.5: mesmo que o fluxo de íons para a superfície seja muito pequeno, o transporte de massa dentro do material, ou difusão, continua ininterruptamente.

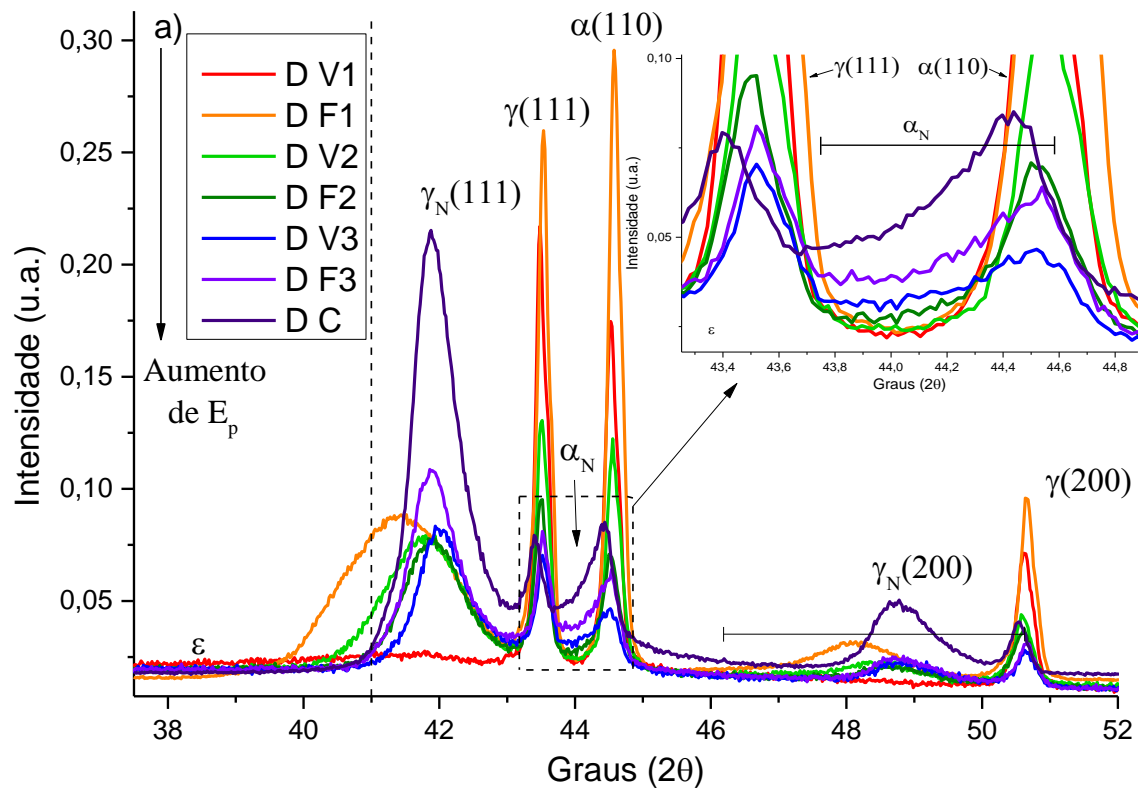
As figuras 2.9.a, b e c, apresentam a difração de raios X obtida para cada uma das amostras tratadas em diferentes condições. Cada gráfico mostra a comparação a difração de raios X entre todos os tratamentos de PIII, para as amostras D (Fig. 2.9.a), 316 L (Fig. 2.9.b) e 310S (Fig. 2.9.c).

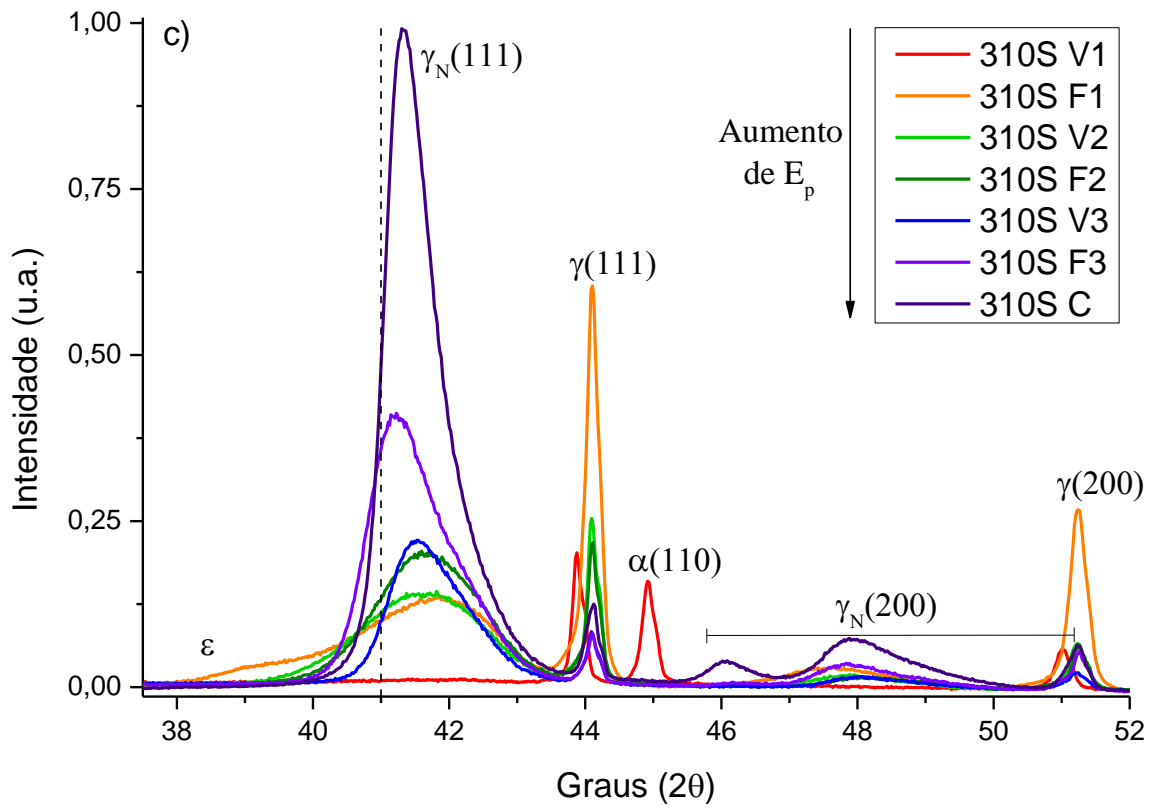
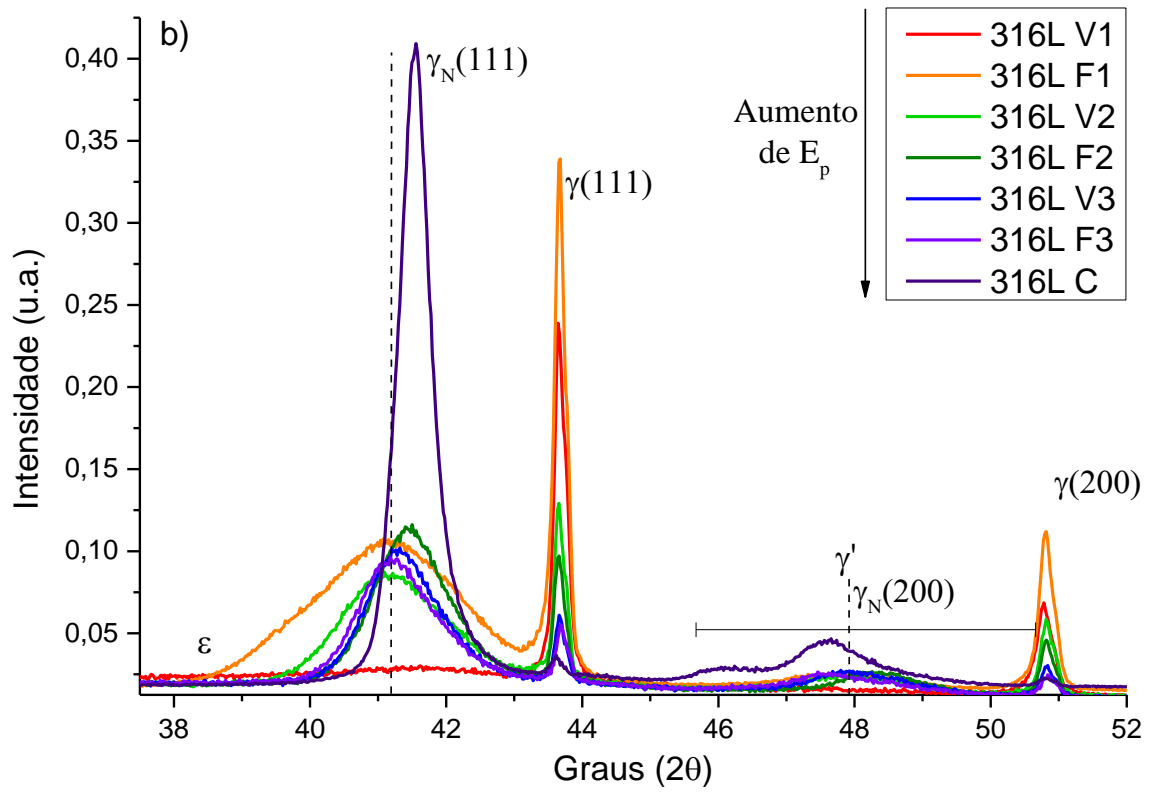
Além das diferenças nas deformações, é possível observar nas figuras 2.7.a, b e c, de forma qualitativa, que a razão de intensidades integradas  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  aumenta com a densidade de energia média por pulso  $E_p$ . O mais interessante é que essa constatação compreendeu todos os três tipos de aços analisados aqui. Primeiramente, a razão intensidades integradas, serão analisadas de forma qualitativa, onde é possível ver que a intensidade integrada da fase S aumenta ( $I_{\gamma_N}$ ), ao mesmo tempo que a intensidade integrada de  $\gamma$  ( $I_{\gamma}$ ), diminui (Em um segundo momento a intensidade integrada será quantificada e analisada). A razão  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  está associada, principalmente, à profundidade da camada. A deformação da rede, que nesse caso é uma deformação média dependente da distribuição dos picos, depende fortemente da concentração e da direção cristalográfica devida à sua anisotropia intrínseca (tópico a ser discutido nos próximos capítulos).

Além da proporcionalidade das intensidades integradas, observa-se também nos difratogramas, outras características comuns a amostras de uma mesma liga. Por exemplo, no aço duplex (D), figura 2.9.a, há uma pequena expansão ao lado esquerdo do pico correspondente à ferrita  $\alpha(110)$  que pode indicar ferrita expandida  $\alpha_N$ . A constatação dessa fase se mostrou interessante devido à proporcionalidade do aumento da intensidade de  $\alpha_N$  com  $E_p$ , o que corrobora à correlação entre deformação da estrutura com o fluxo de N através da superfície.

Outra constatação importante é que o fluxo de N é essencial para o entendimento das deformações resultantes na estrutura, mesmo entre arranjos atômicos diferentes, de modo que isso é válido tanto para a ferrita  $\alpha$  (CCC) quanto para a austenita  $\gamma$  (CFC).

Figura 2.9. Difratogramas raio X para ligas com diferentes proporções de Ni e Cr, em função das condições de tratamento (parâmetros apresentados na tabela 2.2). a) Amostra de aço duplex (D). b) Amostra de aço 316L. c) Amostra de aço 310S. As fases apresentadas aqui, também serão discutidas no capítulo 4.





Fonte: O autor

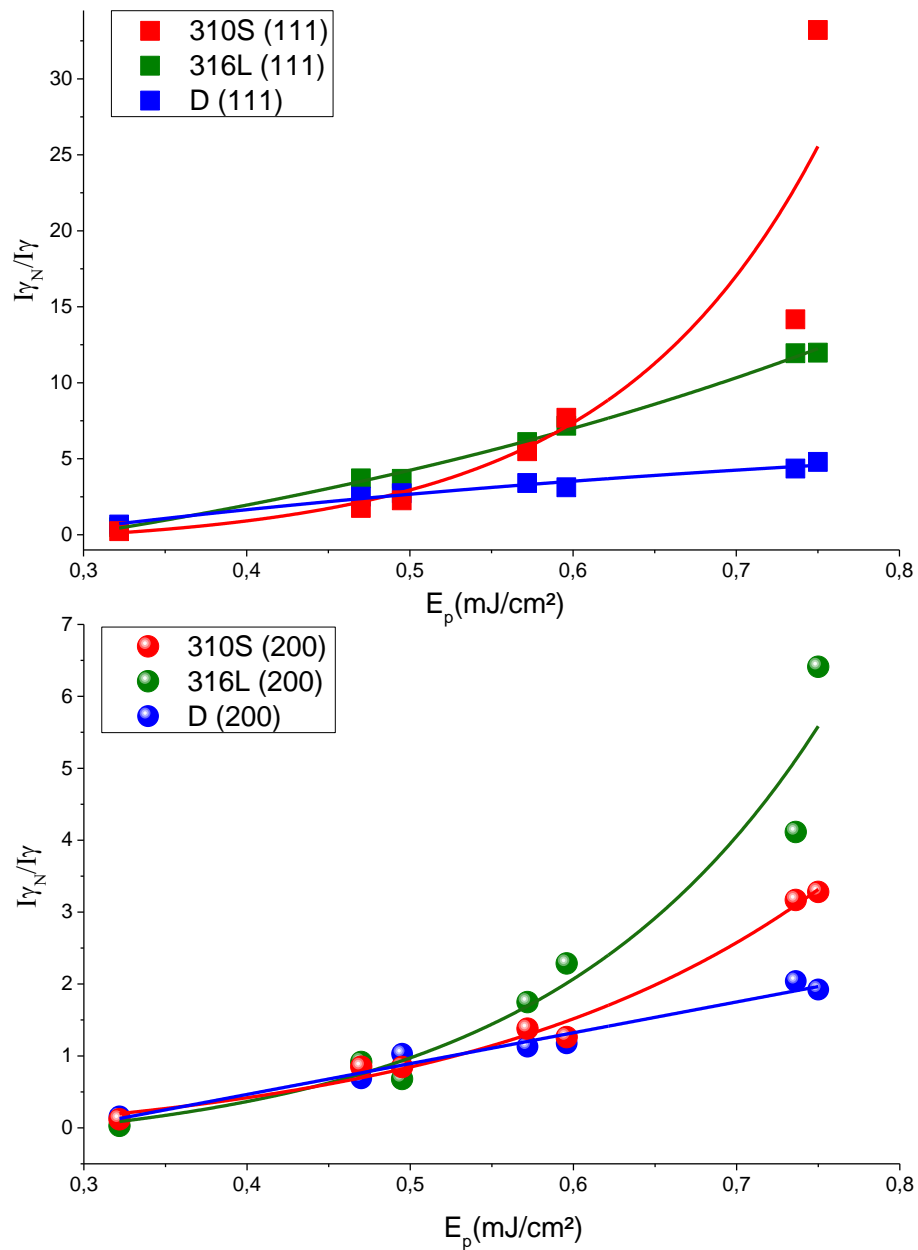


Para entender melhor os resultados da figura 2.9, um gráfico da quantificação de  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  em função de  $E_p$  foi feito para cada uma das amostras (Figura 2.10). A quantificação da austenita expandida foi realizada conforme descrito na seção 2.3, de onde foi possível obter o gráfico apresentado na figura 2.8.

Observa-se que a proporcionalidade  $E_p \propto I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  é de fato satisfeita, porém em alguns casos parece prevalecer um comportamento mais próximo ao de uma exponencial, o que de modo algum invalida a proporcionalidade, mas faz dessa relação uma forma interessante de se definir parâmetros para um determinado estudo envolvendo PIII. Essa forma de definir parâmetros pode oferecer ainda mais previsões em função do material usado quando se estuda a deformação média da rede causada pela inserção de N.

Observando as curvas dos aços 310S e 316L da figura 2.10, parece inicialmente não haver um padrão entre a quantidade de Cr e Ni do material e a proporcionalidade  $E_p \propto I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$ . Por exemplo, a  $I_{\gamma_N}/I_{\gamma}$  do aço 310S aumenta mais rapidamente na direção [111] do que na [200], o que ocorre na região entre  $E_p = 0,45 \frac{mJ}{cm^2}$  e  $E_p = 0,6 \frac{mJ}{cm^2}$ , porém para o aço 316L o aumento na taxa é mais proeminente na direção [200] do que em [111]. Essa correlação pode estar relacionada à anisotropia entre as diferentes direções cristalinas, que será abordada durante a discussão da deformação em função do fluxo de N.

Figura 2.10. Razão das intensidades integradas  $\frac{I_{\gamma_N}}{I_{\gamma}}$  da austenita expandida  $\gamma_N$  e da austenita  $\gamma$  em função da energia média de íons entregue por pulso  $E_p$ , analisada em ambos os planos (111) e (200).



Fonte: O autor

No entanto o valor da razão entre as intensidades integradas fornece pouca informação sobre a deformação da rede cristalina que é um fator fundamental para o entendimento da  $\gamma_N$  (Alguma informação sobre a intensidade integrada pode ser extraída da largura a meia altura, porém essa medida está mais associada a uma faixa de deformações possíveis do que com a deformação média da rede de  $\gamma_N$  em relação à  $\gamma$  pura). Assim, foi feito um gráfico do volume

direcional<sup>5</sup>, apresentado na equação 2.17 (Eq. 2.17:  $\frac{\Delta V^{[\phi]}}{V_0} = [(a^{[\phi]})^3 - (a_0^{[\phi]})^3] / (a_0^{[\phi]})^3 = -\frac{1}{\kappa^{[\phi]}} \Delta \sigma^{[\phi]} = \eta \Delta C_\psi$ ), e obtido a partir das equações básicas da termodinâmica e da mecânica dos sólidos. Assim, o volume parcial molar de nitrogênio será relacionado com a energia média de íons por pulso, o que permitirá um entendimento físico do processo de retenção de solutos na estrutura austenítica.

O difratogramas apresentados nas figuras 2.9. a, b e c mostram claramente que as deformações variam drasticamente entre os diferentes materiais e também em função de  $E_p$ , que como foi discutido, é o principal determinante do fluxo de N na superfície. Então, o que se tem são justamente os problemas de transporte de massa descritos nos início do capítulo, e que podem ser abordados pela perspectiva do fluxo de N através da superfície e do fluxo de N alojado superficialmente em direção ao interior do material (difusão, dependente da temperatura, composição e arranjo cristalino), conforme foi detalhado por (MANOVA et al., 2017a).

Esses problemas de fluxo podem ser resolvidos através da equação de conservação de massa, também conhecida como segunda Lei de Fick, dada por (LARCHE; CAHN, 1982; MONASTYRSKII; OLENYCH; PARANDII, 2001; SALINAS, 2005):

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N = 0, \quad (2.21)$$

onde  $C_N$  é a concentração de N e  $\vec{J}_N$  é o fluxo total de N através de uma superfície gaussiana. Uma forma geral da equação é

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N = g, \quad (2.22)$$

onde  $g$  representa uma fonte ou sumidouro dentro da superfície gaussiana, o que pode ser designado a um aprisionamento de N devido a uma transição de fase — ou o simples, porém relevante aprisionamento intersticial — como por exemplo  $\gamma_N \rightarrow CrN$ , (ou que também poderia ser  $Cr_2N$ ,  $Fe_{2-3}N$  ou  $Fe_4N$ ), ou a liberação desse N da fase, quando há uma nova transição, agora de nitreto para  $\gamma$ . No entanto, para a dos resultados desse capítulo, será levado em conta apenas o N intersticial, que é aprisionado em sítios de Cr, e o N que remanescente, considerando a transição de fase inexistente.

---

<sup>5</sup> Essas equações serão detalhadamente deduzidas e exploradas no capítulo 3.

Para esta aplicação, considera-se a transição de fases desprezível, o termo  $g$  será atribuído à taxa de aprisionamento e liberação de N em sítios de Cr, assim como para o N remanescente. Pode-se considerar que a concentração total  $C_N$  é igual à soma da concentração do N aprisionado em sítios de cromo  $C_N^{Cr}$  e da concentração de N remanescente  $C_N^{rem}$ , de modo que a relação  $C_N = C_N^{Cr} + C_N^{rem}$  seja satisfeita, onde para alguns modelos de difusão, somente o  $C_N^{rem}$  é considerado (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b). Logo, a equação 2.22 é a que melhor se adequa neste caso, onde a investigação principal levará em conta o volume parcial molar  $\eta$ , que é uma forma tridimensional de representar deformação média da rede  $\bar{\epsilon}$ .

Assumindo-se uma dependência linear do fluxo com o gradiente de concentração (SALINAS, 2005), é possível escrever o fluxo de N como (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2013; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019b):

$$\vec{J}_N = -L\nabla\mu(C_N, T, P), \quad (2.23)$$

onde  $L = \frac{DC_N}{RT}$  é conhecido como o coeficiente de Onsager, de maneira que  $D$  é o coeficiente de difusão, e  $\mu_N = \mu(C_N, T, P)$  é o potencial químico, geralmente definido pela equação 2.19 para modelos de difusão, e 2.20 para modelos de difusão com o acréscimo na tensão, provocando um aumento na difusão. No entanto, aqui essas equações serão usadas, principalmente para estudar a alteração média de volume na estrutura, causada pelo fluxo de N, e na sequência, a influência da tensão será discutida, afim de ampliar a discussão.

Substituindo 2.23 em 2.22, tem-se:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} - L\nabla^2\mu_N = g. \quad (2.24)$$

Da equação 2.9 temos a correlação com a energia livre de Gibbs média parcial molar  $\mu_N = \bar{G}_N$ .

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} - L\nabla^2\bar{G}_N = g. \quad (2.25)$$

Em coordenadas cilíndricas  $(\rho, \theta, z)$ , considerando que a concentração seja constante em  $\rho$  e  $\theta$ , em uma configuração rotacionalmente simétrica, onde a direção  $\vec{z}$  é definida a partir da superfície do material em direção ao seu interior, o laplaciano pode ser escrito da seguinte maneira, onde o  $\kappa$  é número total de secções transversais ao longo da camada analisada.

$$\nabla^2\bar{G}_N = \sum_{i=1}^{\kappa} \frac{\partial^2\bar{G}_N}{\partial z_i^2}. \quad (2.26)$$

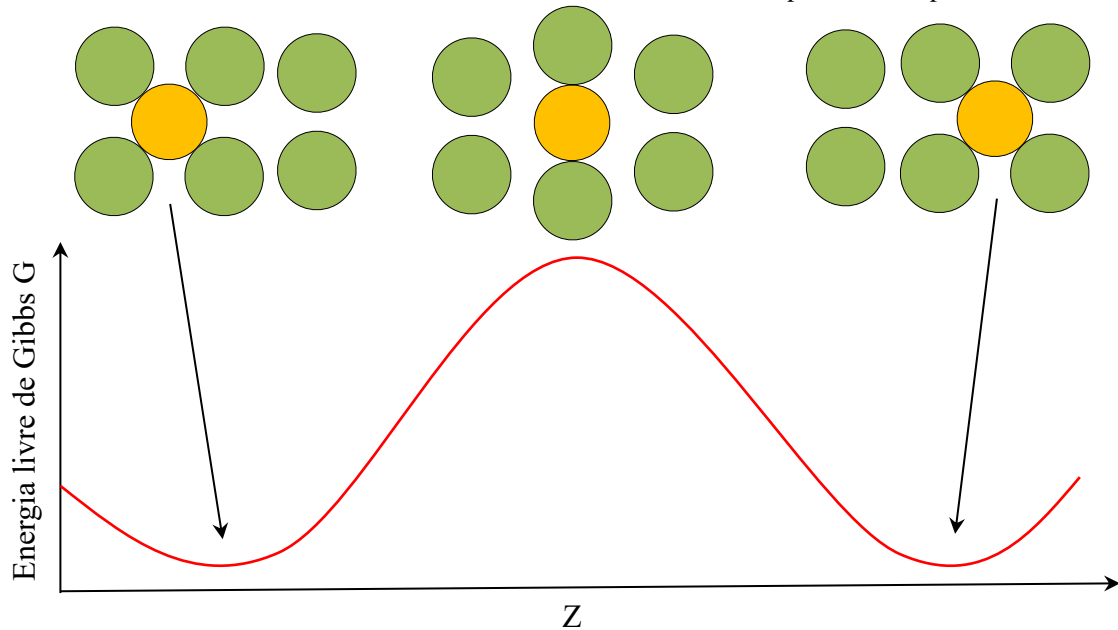
Essa equação mostra a definição de somatória do laplaciano em relação à profundidade  $z$  (LARCHE; CAHN, 1982). Viu-se que a relação entre a energia livre de Gibbs e volume parcial molar  $\eta$  (Eq. 2.17) é  $\frac{\partial \bar{G}_\psi}{\partial P} = \eta$ , e este pode ser correlacionado com a deformação da Lei de Hooke (o volume parcial molar foi deduzido a partir da Lei de Hooke na seção 2.3).

Na equação de conservação de massa ou equação de continuidade, o termo de fonte ou sumidouro  $g$ , dentro da superfície gaussiana, pode ser definido em função da concentração  $C_N = C_N^{Cr} + C_N^{rem}$  como a variação infinitesimal de  $C_N$  em relação ao tempo:

$$g = \underset{g}{\left( \frac{\partial C_N}{\partial t} \right)} = \underset{g}{\left( \frac{\partial C_N^{Cr}}{\partial t} \right)} + \underset{g}{\left( \frac{\partial C_N^{rem}}{\partial t} \right)}. \quad (2.27)$$

Para iniciar a uma explicação mais aprofundada das diferentes concentrações,  $C_N^{Cr}$  e  $C_N^{rem}$ , que serão de extrema importância para o trabalho como um todo, considere que a difusão de um único soluto intersticial atravessando uma rede cristalina orientada (Fig. 2.11). Na figura 2.11 é possível observar três diferentes momentos, em uma seleção representativa de átomos que tem dois interstícios, com menor energia livre de Gibbs e conseqüentemente, menor potencial químico. No centro há uma condição onde o soluto ganha energia e vence a barreira de potencial, e nesse ponto a energia livre de Gibbs é máxima e instável, o que força o soluto a migrar para outra posição com energia menor, onde o potencial químico é menor (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; SHEWMON, 1969; SHEWMON, 1989).

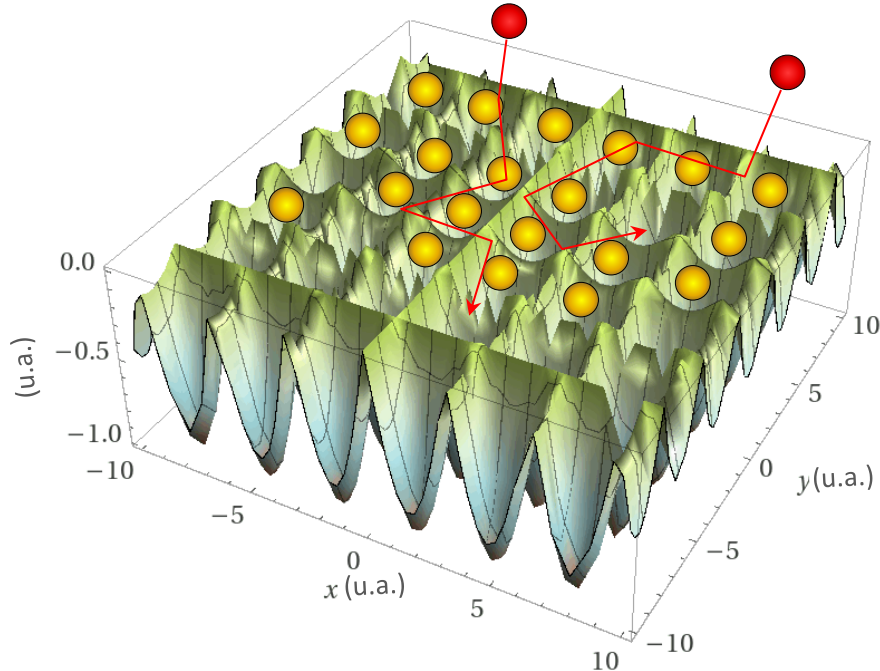
Figura 2.11. Energia livre de Gibbs em função da posição do átomo na rede, representando inicialmente um soluto, em amarelo, em um interstício de uma rede cristalina representada pelos círculos verdes.



Fonte: O autor, baseado em Shewmon, 1969; Shewmon, 1989.

É interessante começar com essa explicação simplificada porque, num sistema onde um material está sendo nitretado, é exatamente isso que ocorre. Isso ocorre por que o fluxo de N é dado pela equação  $\vec{J}_N = -L\nabla\mu(C_N, T, P)$ , ou seja, é proporcional ao gradiente do potencial químico  $\mu$ . Porém, no caso da nitretação, existe uma quantidade muito grande de interstícios que já foram preenchidos, e portanto, novos átomos de N que entram no material estarão em condições mais próximas da energia livre de Gibbs máxima, ilustrada no centro da figura 2.11. Essa condição fará com que o fluxo de N no interior do material (difusão) seja maior quando os interstícios estiverem preenchidos, levando os átomos a uma busca por uma condição de menor energia, conforme é representado na figura 2.12. O perfil médio de energia livre de Gibbs em função da profundidade  $z$  é ilustrado na figura 2.13. A migração do átomo ocorre até que se encontre um interstício ou um defeito na rede cristalina com menor energia livre de Gibbs. Logo, em um dado momento, a concentração total é dada pela soma das concentrações  $C_N = C_N^{Cr} + C_N^{rem}$ .

Figura 2.12. Representação bidimensional, aproximada e simplificada, da energia livre de Gibbs em uma rede cristalina, onde as esferas amarelas representam os átomos de N que estão alojados em alguns interstícios após um determinado tempo de nitretação, que em termos de concentração é representada por  $C_N^{Cr}$ . As vermelhas representam o N remanescente que está difundindo ao longo da rede em busca de uma condição de menor energia, representada por  $C_N^{rem}$  em termos de concentração. A seta vermelha representa possíveis trajetórias do N até encontrar uma condição mínima de energia.



Computed by Wolfram|Alpha

Fonte: O autor

A variação infinitesimal da concentração de N, dada por  $dC_N = \partial n_N / \partial V$ , onde  $n_N$  é o número de mols de N em um volume  $V$ . Assim pode-se escrever:

$$dC_N = \frac{\partial n_N}{\partial V} = \frac{1}{\eta}. \quad (2.28)$$

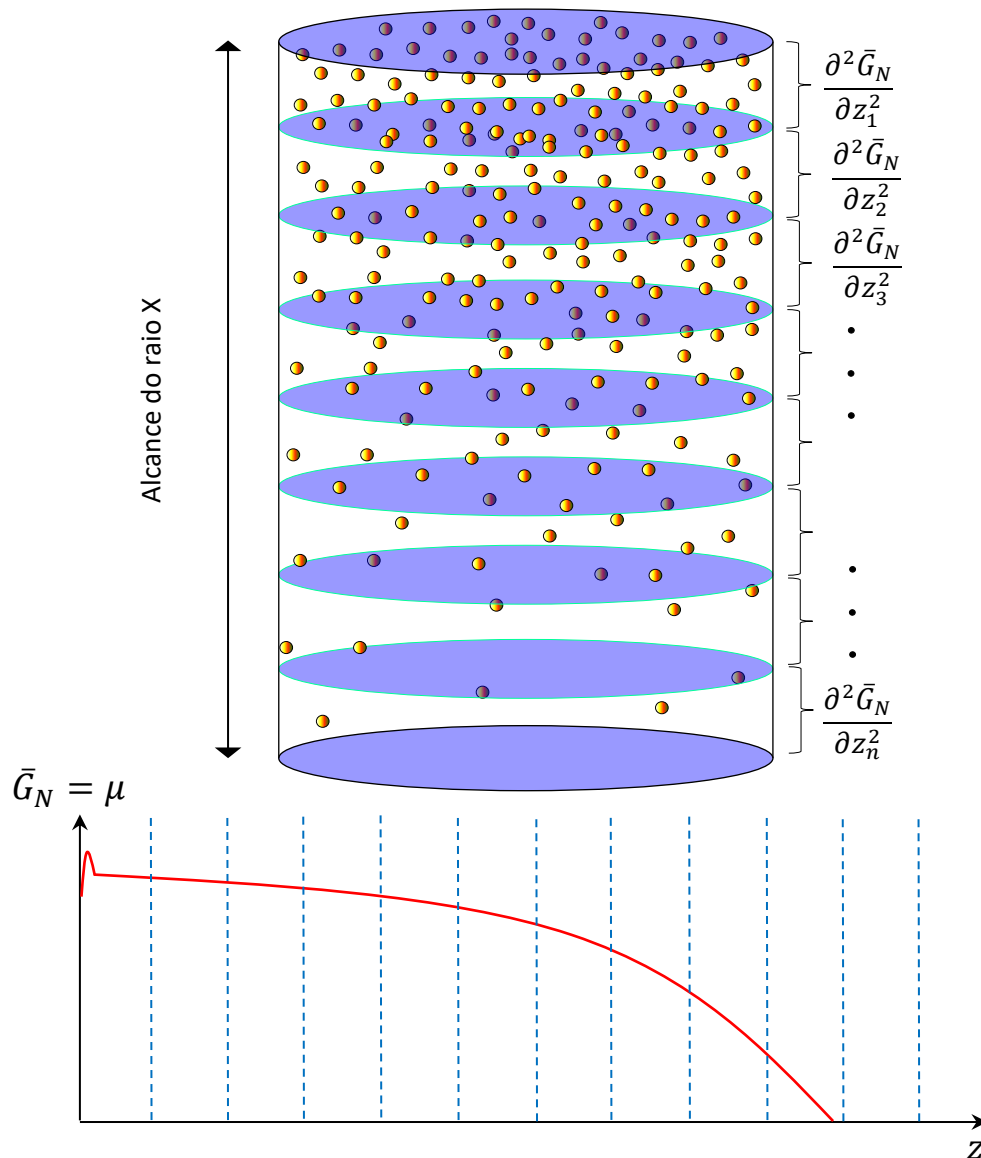
O termo  $g$  descreverá a taxa de variação de concentração total de soluto, nesse caso o N, retido ou liberado dentro de uma superfície gaussiana com profundidade  $z$ . No caso da análise de difração de raio X, será utilizada a profundidade da camada de  $\gamma_N$ . Embora a contribuição da intensidade do feixe não seja linear, o alcance do feixe no material é constante, e independente de  $C_N$ , uma vez que o coeficiente de absorção linear não varia significativamente entre  $\gamma$  e  $\gamma_N$  (DE OLIVEIRA et al., 2018b; WILLIAMSON et al., 1990).

Considerando a equação 2.25, diferentes valores de  $g$  podem ser determinados; os três mais importantes são:

- $g > 0$  : A taxa de entrada efetiva de N na superfície é *maior* do que a taxa de difusão, caracterizando um *aumento* de  $C_N$ ;

- $g < 0$  : A taxa de entrada efetiva de N na superfície é *menor* do que a taxa de difusão, caracterizando uma *diminuição* de  $C_N$ ;
- $g = 0$  : A taxa de entrada efetiva de N na superfície é *igual* a taxa de difusão, mantendo a difusão constante (condição de equilíbrio);

Figura 2.13. Gráfico de uma superfície gaussiana cilíndrica, com a origem no topo, um pouco abaixo da superfície do material, onde apenas o N efetivo age, com os pontos amarelos representando os átomos de N distribuídos na superfície em um tempo t. Ao lado direito as subdivisões (em tamanho propositalmente exagerado, para melhor visualização) que compõem o laplaciano  $\nabla_z^2 \bar{G}_N$  (Eq. 2.26). A figura abaixo representa a energia média livre de Gibbs parcial molar ou potencial químico, em função da profundidade da camada.





A fonte ou sumidouro da equação de continuidade (Eq. 2.25) também pode ser escrita usando a definição 2.28, obtendo-se:

$$g = \left( \frac{\partial C_N}{\partial t} \right)_g = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial n_N}{\partial V} \right), \quad (2.29)$$

considerando que as derivadas possam ser comutativas, e considerando o método para a obtenção das relações de Maxwell para princípios termodinâmicos, têm-se que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial n_N}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial n_N}{\partial t} \right). \quad (2.30)$$

Sabe-se que o fluxo de N é dado por  $J_N = \frac{\partial n_N}{\partial t}$ , assim obtêm-se:

$$\left( \frac{\partial C_N}{\partial t} \right)_g = \left( \frac{\partial J_N}{\partial V} \right)_g. \quad (2.31)$$

Essa equação mostra uma relação direta entre a taxa de retenção ou liberação de N na rede e a relação entre fluxo e volume causada pelo acúmulo ou distribuição de N.

A importância da equação 2.31 está na correlação entre variáveis mensuráveis, ou que podem ser estimadas, com a taxa de retenção ou distribuição de  $C_N$  (fonte ou sumidouro  $g$ ). Ainda mais interessante, ela é a correlação entre parâmetros externos de nitretação associados a  $J_N$  e fenômenos que ocorrem internamente no material, como a variação de volume e concentração, que por sua vez estão ligados a efeitos anisotrópicos, formação de defeitos, transição de fase e estequiometria. Os efeitos decorrentes no material estão relacionados com o acúmulo (saturação/aumento na  $C_N$ ) de soluto, além da quantidade suportada no limite elástico do material, (é óbvio que a temperatura terá um papel importante na transição de fases, mas as temperaturas tratadas aqui são relativamente baixas), que favorecem deformações plásticas e/ou transição de fase.

Como foi dito anteriormente, no início do capítulo, há uma proporcionalidade entre o fluxo de N efetivo e a densidade de energia de íons por pulso, para um sistema de PIII sem aquecimento externo, de maneira que  $E_p \propto \bar{J}_{N,ef}$  (DE OLIVEIRA et al., 2018a). Para definir essa correlação, primeiramente define-se a fluência de íons à superfície (GOEBEL et al., 2000):

$$F = \frac{j_i f L}{\bar{Z} e} \tau, \quad (2.32)$$

onde  $j_i$  é a densidade de corrente de íons através do cátodo,  $f$  é a frequência de pulsos,  $L$  é a largura de pulso,  $\bar{Z}$  é o número de carga dos íons (onde  $\bar{Z} \cong 1$  (SHAMIM et al., 1991)),  $e$  é a

carga elementar e  $\tau = \Delta t$  é tempo total de tratamento. Dessa equação é possível determinar o módulo do fluxo médio de íons que interage de alguma maneira com a superfície:

$$\bar{J}_N = \frac{\Delta F}{\Delta t} = \frac{j_i f L}{e}, \quad (2.33)$$

que pode ser escrita em termos de  $E_p$ :

$$\bar{E}_p = e \frac{V}{f} \bar{J}_N, \quad (2.34)$$

Nessa equação,  $\bar{E}_p$  depende da tensão e da frequência. Essa equação não pode ser uma igualdade da forma como é expressada, pela própria precisão dos termos que a compõe, pois ela é uma aproximação (Ver apêndice A).

Na figura 2.14, é apresentado um gráfico da variação normalizada de volume,  $\frac{\Delta V}{V_0} = \bar{\eta} \Delta C_N$ , em função da energia média entregue por pulso  $E_p$ , que como foi discutido é um excelente conjunto de parâmetros para regular o fluxo efetivo de N através da superfície.

As curvas da figura 2.14 apresentam um comportamento diferente em relação ao tipo de aço e ao tratamento. Em geral, observa-se que  $\eta dC_N$  obedece à desigualdade  $\left(\frac{dV}{V_0}\right)_{310S} > \left(\frac{dV}{V_0}\right)_{316L}$ , e esse comportamento deve estar vinculado à quantidade de Cr e de Ni no material, principalmente Cr. No mesmo gráfico, é possível observar que o comportamento da variação de volume muda significativamente conforme o conjunto de condições  $E_p$  do tratamento.

Da mesma maneira como foi feito para o  $g$  na figura 2.11, pode-se identificar as três principais regiões que coincidem com o valor do sumidouro ou fonte  $g$ . O ponto de inflexão, onde  $g = 0$  é o indicador de que o fluxo efetivo de N,  $\bar{J}_{N,ef}$  é igual à difusão de N. O estudo foi realizado depois, e não durante, a nitretação da amostra; é claro que a difusão varia com o tempo, porém, nesse caso, leva-se em consideração o fluxo efetivo médio  $\bar{J}_{N,ef}$  em relação ao tempo total de implantação de N. Se o tempo de nitretação fosse diferente de 3 h, a espessura da camada também seria diferente. Inicialmente, a taxa de variação de  $g = \frac{\partial C_N}{\partial t}$  mudaria mais rápido, e depois de um tempo, tenderia a diminuir, e  $g$  mudaria mais lentamente.

Uma estimativa muito boa para  $g = 0$  seria esperar o sistema entrar em equilíbrio através do crescimento de camada de difusão limitada, onde a camada não cresce mais, por que a taxa efetiva de N que entra no sistema é igual à taxa de difusão (MÄNDL, 2007). Vale lembrar

que a taxa efetiva de N é a taxa total subtraída da taxa de átomos removidos por *sputtering* e da taxa de N retroespalhados, além de outras possíveis formas de remoção de N que fazem o balanceamento da equação.

Devido à difusão rápida que ocorre quando os sítios intersticiais já estão preenchidos, onde o N busca um estado de mínima energia e que coincide com o estado com menor potencial químico, a variação de  $C_N$  é menor após o preenchimento total desses interstícios; isto provavelmente ocorre depois de um período não tão longo de nitretação. Assim, estima-se que 3 h de tratamento por PIII seja suficiente para se atingir uma condição muito próxima a  $g = 0$ .

Ao se comparar o ponto onde a derivada  $g = \left( \frac{\partial J_N}{\partial V} \right) = 0$  (Eq. 2.31), no ponto mínimo da função de ajuste que se aproxima dos pontos medidos (Fig. 2.14), observa-se que, na média entre os planos (111) e (200),  $g = 0$  ocorre em  $E_p = 0,65 \frac{mJ}{cm^2}$  para o 310S e em  $E_p = 0,75 \frac{mJ}{cm^2}$  para o D. Isso significa que a igualdade entre o fluxo de entrada de N e a difusão de  $C_N$  ocorre para um fluxo efetivo menor para o aço 310S, de modo que a taxa de nitrogênio retido é maior para esse aço, atingindo deformações maiores, mais rápido do que para o D nessa condição energética de nitretação. O termo  $g = 0$  significa que essa é uma condição onde não há mudança na  $C_N$  retida, e, portanto, não há variação na deformação causada pelo N, então,  $\left( \frac{\partial J_N}{\partial V} \right) = 0$ , nesse ponto. Além disso, pensando numa condição onde a nitretação ainda está ocorrendo, essa condição  $g = 0$  remete a situação onde o N que chega na superfície encontra uma camada em estágio avançado, e encontra um potencial químico decrescente que o leva a transitar em direção ao centro do material, assumindo uma condição de menor energia.

Voltando à equação 2.28, tem-se que  $dC_N = \frac{1}{\eta}$ ; assim, quando  $\eta = \frac{\partial V}{\partial n_N}$  é grande, com a mudança no incremento do volume sendo grande e o aumento na quantidade de N intersticial sendo pequena, a variação na concentração é pequena. Se  $\Delta C_N \sim 0$ , a taxa de entrada de N é aproximadamente igual à taxa de N que difunde para o interior do material.

Há também os casos onde  $g > 0$  e  $g < 0$ , para fazer analisar esse resultado,

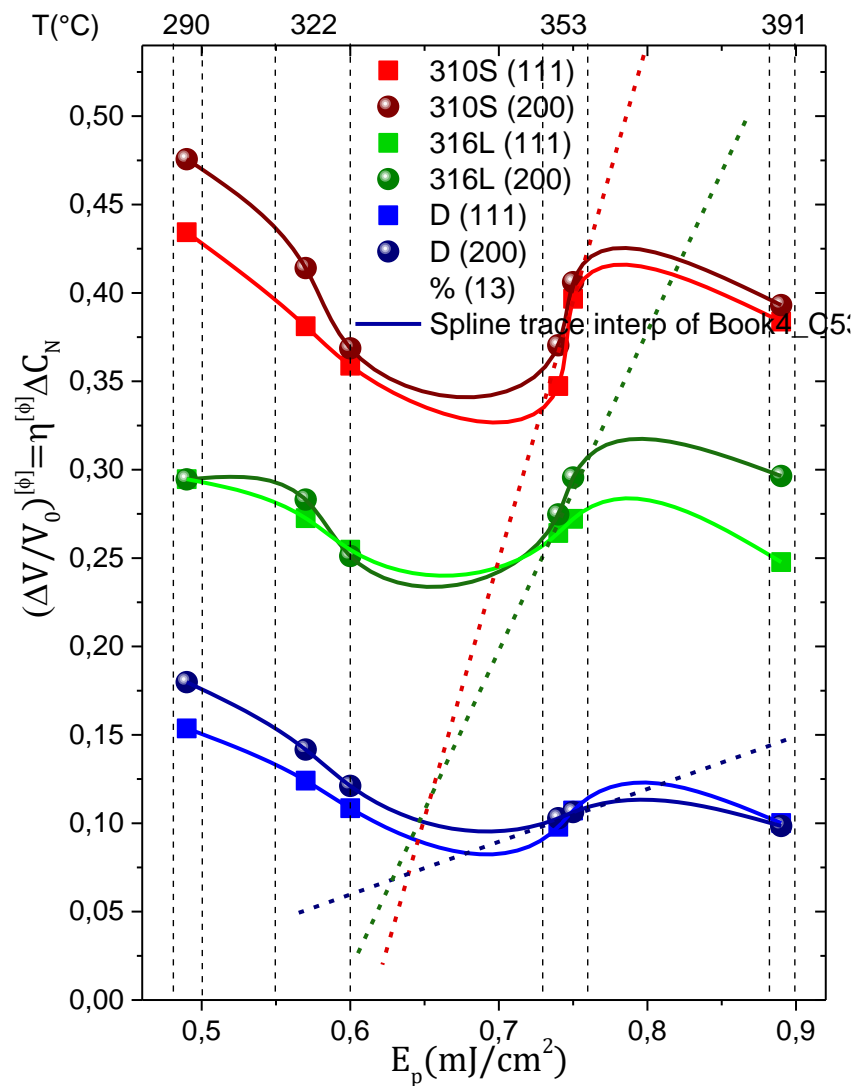
primeiramente escreve-se a equação  $g = \left( \frac{\partial J_N}{\partial V} \right) = \left( \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial J_N}} \right)$ .

- $g > 0$ : Sumidouro, onde a taxa de entrada de N é *maior* do que a taxa de difusão  $\left( \frac{\partial V}{\partial J_N} \right)$  se aproxima de zero, isso ocorre quando o fluxo de entrada aumenta

significativamente quando comparado ao aumento do volume. Faixa no gráfico entre 0,6 e 0,74  $\frac{mJ}{cm^2}$  e na faixa entre 0,75 e 0,88  $\frac{mJ}{cm^2}$ .

- $g < 0$ : Fonte, onde a taxa de entrada de N é *menor* do que a taxa de difusão, de modo que  $\left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_g < 0$ , isso ocorre quando a curva decresce, mesmo com alguma variação positiva de  $J_N$ .

Figura 2.14. Volume direcional  $\frac{\Delta V}{V_0} = \eta \Delta C_N$  em função da densidade de energia média por pulso  $E_p = \bar{V} \bar{J}_i L$ . Onde os aços 310S, 316L e D foram analisados em duas direções cristalinas diferentes [111] e [200]. As retas tracejadas foram obtidas a partir da derivada da função de ajuste, mostrando diferentes inclinações para condições iguais de tratamento, para os diferentes materiais.



Fonte: O autor

Na figura 2.14, as três primeiras condições mostram claramente que  $g < 0$ , caracterizando uma fonte, onde a taxa de entrada de N é *menor* do que a taxa de difusão, isso também é válido para a condição que se aproxima de 391°C. Ao centro da figura 2.14, nas condições de 353°C, é possível ver um crescimento da curva para todas as amostras, e nesse caso o  $g$  diminui. O que muda é a taxa de variação  $\left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_g$ , que segue a seguinte ordem  $\left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_{310S} > \left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_{316L} > \left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_D$  (essa diferença está representada na figura 2.14 através da inclinação das retas tracejadas). Esse resultado quer dizer que o aumento do volume é grande e o aumento na quantidade de N intersticial é pequena, e a variação na concentração é pequena. Logo, a taxa de entrada de N é aproximadamente igual à taxa de N que difunde para o interior do material. Se a derivada é diferente, significa que a difusão é diferente para uma mesma condição de implantação iônica. Pode-se dizer que o termo  $g$  segue a seguinte desigualdade:

$$g_{310S} < g_{316L} < g_D. \quad (2.35)$$

Esse resultado mostra que nessa condição (353 °C) a camada se comporta como um sumidouro, aumentando a quantidade de N retida na camada. Porém nesse caso o aço duplex D possui a menor variação de volume em função da variação taxa de entrada de N,  $\left(\frac{\partial V}{\partial J_N}\right)_D$ , e como a variação de  $C_N$  retida é inversamente proporcional, significa que para um fluxo igual de entrada de N em todos os materiais D, 316L e 310S, a taxa de aumento na  $C_N$  é mais próxima de zero para o aço 310S, menor para o 316L e ainda menor para o D. Essa evidência significa que há uma maior saturação de N no 310S, e conseqüentemente haverá uma difusão maior.

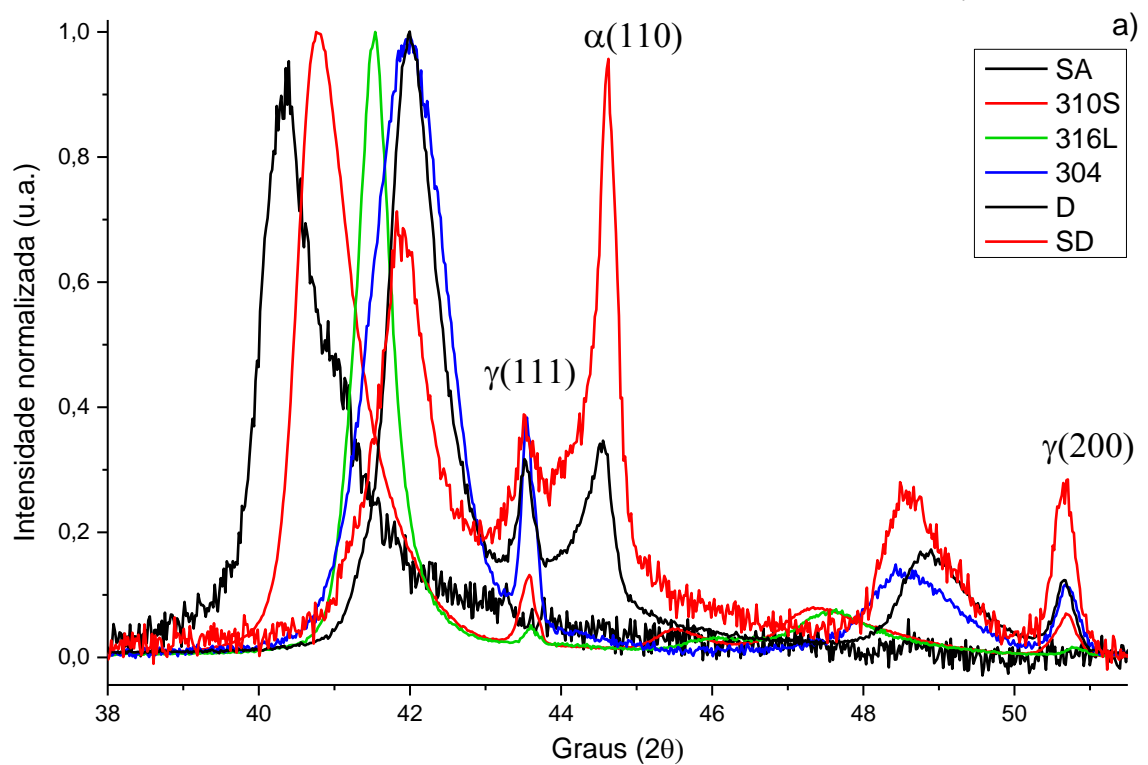
A tensão gera uma força motriz extra na difusão, em alguns casos de nitretação, fazendo com que o N seja empurrado para um local de menor tensão, que geralmente é em direção ao interior da amostra, gerando diferentes taxas de difusão dependentes da direção cristalina, conforme relatado por Öztürk e Williamson (ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995).

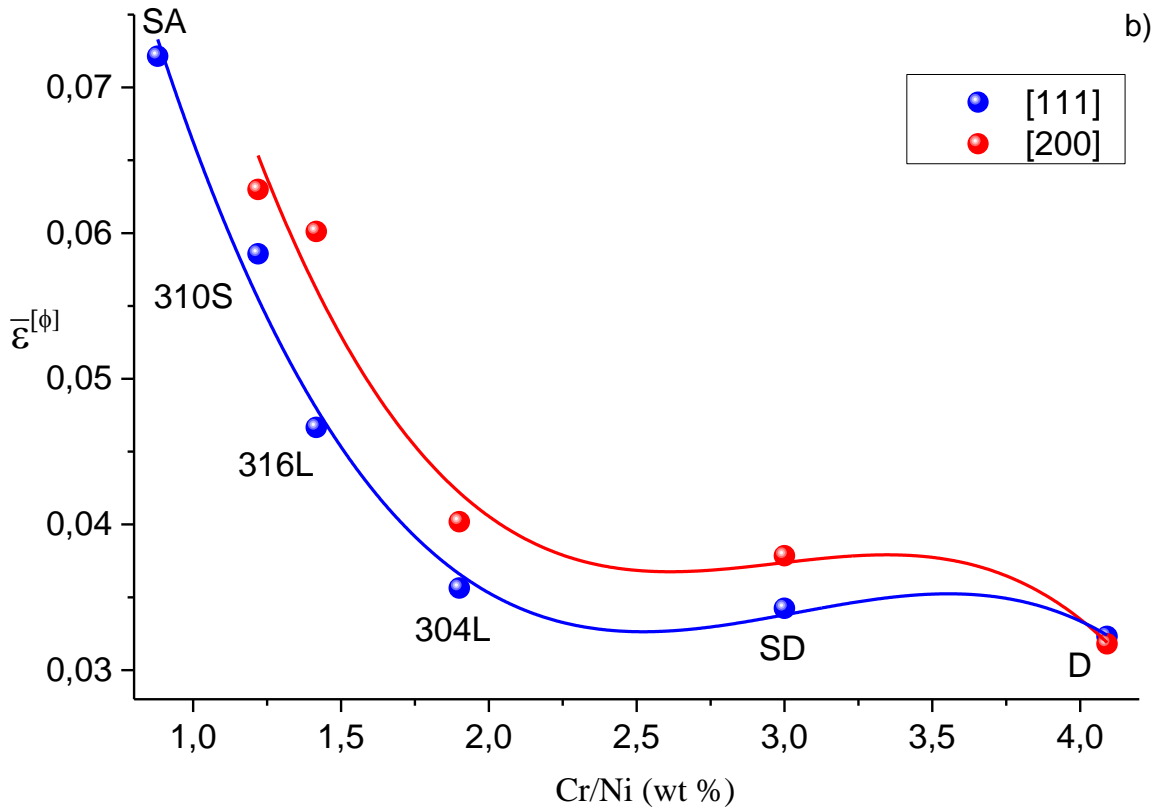
A deformação da rede produzida em diferentes tipos de aço apresenta correlação com os elementos de liga, conforme foi visto nos resultados acima. Para explorar melhor essa relação, também foram investigados os aços superaustenítico (SA), 304L e super duplex (SD), cujas composições químicas estão descritas detalhadamente na tabela 2.1. Para esses materiais, foi usada a condição de implantação C. Fazendo um gráfico da difração de raios X, percebe-se que há uma tendência em relação à composição, como observado na figura 2.11.

O resultado apresentado na figura 2.11 revela que a razão  $\frac{Cr}{Ni}$  é crucial na retenção de N na matriz. De acordo com (MANOVA et al., 2017b), tanto o Cr quanto o Ni são necessários

para manter a fase S estável no aço. A condição na qual se obtém a maior deformação em amostras com o mesmo tratamento por PIII ocorre para  $\frac{Cr}{Ni} \sim 1$ . É importante mencionar que a isso deve ocorrer em aços com uma quantidade de Cr razoável. O Cr é o elemento que faz o papel de aprisionar o N nos interstícios, devido a cinética lenta que leva a formação de CrN (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b), mas o Ni é aquele responsável pelo balanceamento com o Cr, mantendo a estrutura austenítica, mesmo que muito deformada.

Figura 2.15.a) Difração de raio X para seis tipos de aços contendo  $\gamma_N$ , 310S, SA, 316L, 304L, SD e D tratados na condição C. b) Gráfico da deformação média em função da razão de porcentagem em peso de  $\frac{Cr}{Ni}$ .





Fonte: O autor

Ao variar o fornecimento de N efetivo para o material, o sumidouro  $g = 0$  ocorrerá antecipadamente para materiais com uma razão  $\frac{Cr}{Ni} \sim 1$ , em aços que já possuam uma determinada quantidade de Cr, esse fato pode ser crucial no entendimento de propriedades elásticas e plásticas do material. Uma vez que a energia livre de Gibbs varia de formas diferentes nesses aços,  $\bar{G}_N = \bar{G}_0 + \int \eta dP$ , e ao correlacionar com a equação 2.18, é possível perceber que quanto maior  $\eta$  e  $dP$ , maior será o gradiente de  $\bar{G}_N$ , e portanto maior a difusão de N dada por  $\vec{J}_N = -L\nabla\bar{G}_N$ .

## 2.5 Conclusões sobre o transporte de nitrogênio

As mudanças no coeficiente de expansão térmica  $\alpha$ , no módulo de bulk  $k = \frac{1}{\beta}$ , e no volume parcial molar  $\eta$ , podem ser descritos pela equação  $\alpha dT + \beta d\sigma + \eta dC_\psi = 0$ .

Para seis tipos de aços, com a fase austenita, e com diferentes porcentagens em peso de Cr e Ni, foi possível obter uma relação empírica que relaciona a deformação média da rede

causada pelo N intersticial, do tipo  $\varepsilon^{[\phi]} \propto Cr \cdot e^{-\left(\frac{Cr}{Ni}\right)}$ , onde  $Cr$  e  $Ni$  são a porcentagem em peso desses elementos. É claro que essa aproximação só é válida para aços inoxidáveis que possuam a fase austenita e uma quantidade razoável de  $Cr$ .

A conservação de massa, e o fluxo efetivo de N em uma determinada camada delimitada por uma superfície gaussiana, é um trunfo importante para o entendimento a respeito da anisotropia, das deformações plásticas e das transições de fase. Essa equação fornece um método efetivo para a análise de diversos tipos de aço inoxidáveis, com diferentes estruturas cristalinas, e que também pode ser utilizada para outros materiais de interesse. Além disso, a equação da continuidade é uma Lei universal, onde também pode ser aplicada a diversos solutos intersticiais como o H e o C, por exemplo.

A equação da continuidade, dada por  $\frac{\partial c_N}{\partial t} - L\nabla^2 \bar{G}_N = g$ , faz uma importante ligação entre o fluxo, que inclui a taxa de entrada (controlada pelos parâmetros de nitretação) e a taxa de saída (controlada pela difusão no material), e quantidade de N retido na superfície. Ela ainda correlaciona a energia média livre de Gibbs  $\bar{G}_N = \mu$  ao termo que descreve a retenção e redistribuição de N,  $g = \left(\frac{\partial c_N}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial J_N}{\partial V}\right)$ , esse por sua vez, se correlaciona com a taxa de entrada de íons na superfície dado por um conjunto de parâmetros  $J_N \propto E_p = VLj_i$ , ajustáveis no PIII, e a deformação na rede cristalina que pode ser caracterizada pela relação  $\frac{dV}{V_0} = \eta dC_N$ .

Essa última equação, pode ser escrita da seguinte forma:  $\eta dC_\psi = -\left(\alpha dT + \frac{d\sigma}{K}\right)$ . Ao se considerar uma temperatura constante, surge naturalmente a equação  $\eta_\psi^{[\phi]} K^{[\phi]} = -X_\psi^{[\phi]}$ , que descreverá as tensões e deformações tanto durante a nitretação quanto durante o incremento de altas pressões, no entanto ela ainda não contempla a deformação plástica na rede.



### 3 SIMETRIA ENTRE A FORMAÇÃO DA FASE S E A SUBMISSÃO À ALTAS PRESSÕES

A expansão anisotrópica da fase S é largamente publicada na literatura, com as faixas de valores que variam entre 5 e 10% para o plano (111) e 8 e 12% para (200) (MANOVA et al., 2017a). Também há a difusão anisotrópica, que foi observada em aços inoxidáveis por Öztürk and Williamson (ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995), e em ligas a base de níquel, por He et al. (HE et al., 2003; HE et al., 2005; MÄNDL; MANOVA, 2018a). Esses estudos resultaram em taxas de difusão maiores em direções próximas a  $\langle 100 \rangle$ , e menores nas direções próximas a  $\langle 111 \rangle$ . Este capítulo está direcionado a compreensão desses fenômenos correlacionando-os a formação da fase S ( $\gamma_N$ ).

Mändl e Manova ressaltaram que a anisotropia da fase S é uma questão ainda em aberto (MÄNDL; MANOVA, 2018b). A anisotropia, no entanto, nem sempre se manifesta após experimentos de nitretação, então os autores sugeriram que alguns efeitos devidos ao processamento da superfície poderiam eventualmente mascará-la. Eles propõem que algum efeito competitivo entre o rendimento de desbaste iônico (*sputter yield*<sup>6</sup>) e a difusão de nitrogênio possa ocorrer o que, portanto, leva à redução e/ou destruição de evidências de anisotropia, uma vez que ambos dependem das orientações dos cristais. Esse foi o caso de experimentos de implantação de íons de baixa energia (LEII), onde não se observou diferenças no crescimento da camada modificada entre os grãos (200) e (111) - embora as direções cristalinas tenham forte efeito sobre as taxas de *sputtering* (desbaste iônico) (MANOVA et al., 2014b).

A dureza e o módulo de elasticidade ( $E$ ) da fase S também dependem da orientação cristalina. No entanto, os valores do módulo de elasticidade do SS 316L são invertidos entre as orientações [111] e [200] após a nitretação (STINVILLE et al., 2011a; TROMAS et al., 2012a), revelando dependência desta propriedade com o fator de orientação ( $\Gamma^{[\phi]} = \frac{h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}$ ). Para o substrato austenítico ( $\gamma$ )  $E_\gamma^{(100)} < E_\gamma^{(111)}$ , no entanto para a fase S ( $\gamma_N$ ), o módulo é maior para a direção que apresenta o menor  $\Gamma^{[\phi]}$ .

---

<sup>6</sup> *Sputter yield* é a taxa de átomos “arrancada” do material por íon incidido em sua superfície, quantidade adimensional medida em átomos/íon.

O módulo de elasticidade se correlaciona com  $\Gamma^{[\phi]}$  através de  $\frac{1}{E^{[\phi]}} = S_{11} - S_{44}[A - 1]\Gamma^{[\phi]}$ , onde  $A = \frac{2(S_{11}-S_{12})}{S_{44}}$  é a *razão de anisotropia Zener*, ou simplesmente, *razão anisotrópica*, e  $S_{ij}$  são as *constantes de deformação* (GRESSMANN et al., 2007; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a). As estruturas austeníticas que apresentam nitrogênio intersticial (geralmente comparadas, para fins de modelagem, com  $Fe_4N$ , uma rede de ferro CFC com um átomo de N na posição central) são conhecidas por apresentarem razões anisotrópicas anormais, com  $A < 1$ , onde para uma estrutura CFC convencional, o fator anisotrópico é  $A > 1$  (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011a; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019b). E esse é motivo pelo qual a estrutura  $Fe_4N$  pode ser comparada a  $\gamma_N$ , que como será demonstrado experimentalmente, há uma transição de  $A > 1$  para  $A < 1$ . As constantes elásticas  $S_{ij}$  devem ser alteradas para que essas transformações ocorram. No entanto, a conexão entre as tensões causadas na rede pelo nitrogênio intersticial e as alterações no módulo de elasticidade ainda não são bem conhecidas. Da mesma forma, não há ainda informações suficientes que correlacionem a anisotropia com a expansão da austenita.

Como apontado por Manova et. (MANOVA et al., 2014c, 2017b), dois tipos de expansão da rede podem ser identificados: baixa e alta expansão ou, como chamamos nesta tese, expansões de primeira ( $\gamma'_N$ ) e segunda ordem ( $\gamma''_N$ ), respectivamente. No caso das expansões de primeira ordem, os parâmetros de rede sofrem pequenas variações, caracterizadas por alargamentos assimétricos ou protuberâncias à esquerda dos picos do substrato de difração de raios X. Nesta situação, as constantes elásticas variam pouco quando comparadas às da austenita. Por outro lado, os deslocamentos angulares são muito maiores na expansão de segunda ordem (fase S ou  $\gamma_N$ ), onde efetivamente novos picos de difração aparecem, separados dos picos de substrato em cada uma das direções do cristal. Essa é a situação distinguida pela mudança das propriedades elásticas que, por sua vez, dependem de  $\Gamma^{[\phi]}$ . *Neste trabalho, propõe-se um modelo baseado em termodinâmica e mecânica dos sólidos, o qual também é submetido à validação experimental.*

Embora seja conhecido, a difusão não é o único processo que determina a evolução da microestrutura no estado sólido, que inclui o fluxo de N no material e a própria tensão mecânica (SOMERS; CHRISTIANSEN, 2005). Ambos são discutidos ao longo deste trabalho (capítulos 2 e 4), no entanto o presente capítulo se atém a aspetos relacionados às tensão-deformação na rede que é resultado da formação da fase S.

Sabe-se que o nitrogênio intersticial produz uma tensão biaxial compressiva na rede, que depende de  $\Gamma^{[\phi]}$  e pode resultar em diferentes taxas de difusão (HE et al., 2005; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011). Desse ponto de vista, outras questões surgiram e instigaram essa investigação: *o fenômeno inverso, a redistribuição de nitrogênio estimulada por uma força externa bem controlada, é um processo factível em uma camada modificada composta pela fase S? O processo depende da direção cristalina? Isso afeta a determinação de propriedades, como as mecânicas, quando elas envolvem tensões aplicadas no material?*

Portanto, nesta abordagem experimental, o aço inoxidável AISI 316L nitretado foi submetido a pressões muito altas, o que nos permitiu investigar a evolução estrutural da  $\gamma_N$  (fase S) sob compressão e descompressão. Foi possível também obter informações sobre as modificações impostas através de processos de tensão e deformação. Os difratogramas foram coletados in situ sob condições de alta intensidade e energia de feixe e com comprimento de onda bem definido, usando radiação sincrotron.

### 3.1 Sobre a anisotropia cristalina da fase S

É bem conhecido que a expansão da austenita resulta em tensões ao longo da camada modificada, cujos valores médios, em aços inoxidáveis, variam entre 2 e 4 GPa e podem atingir, em alguns casos, valores aproximados, entre 7 e 8 GPa (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012). Conseqüentemente, as tensões impostas pelo nitrogênio intersticial afetam a difusão desse mesmo elemento (ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995; HE et al., 2005), o que difere da nitretação gasosa. Em processos como a nitretação e a implantação iônica as tensões compressivas biaxiais podem ser ainda mais altas que as geradas pela nitretação gasosa (HE et al., 2003; GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011) devido ao maior fornecimento de nitrogênio à superfície e ao acúmulo de grandes quantidades de nitrogênio intersticial na estrutura da FCC. A deformação da estrutura cristalina é definida como

$$\varepsilon^{(hkl)} = \frac{(a^{(hkl)} - a_0^{(hkl)})}{a_0^{(hkl)}}, \quad (3.1)$$

onde  $a^{(hkl)} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}d^{(hkl)}$  é o parâmetro de rede da célula sob tensão, e  $a_0^{(hkl)} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}d_0^{(hkl)}$  refere-se à condição livre de tensões;  $d$  é a distância interplanar. Essa equação é comumente empregada para se determinar deformações da rede em função da concentração de nitrogênio, embora também se aplique a casos gerais.

A forma simplificada da Lei de Hooke, para uma dimensão, é

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j, \quad (3.2)$$

onde  $S_{ijkl}$  é o tensor de deformações. Os índices se referem a direções em um cubo unitário associadas aos eixos cartesianos, como mostra a Figura 3.1.

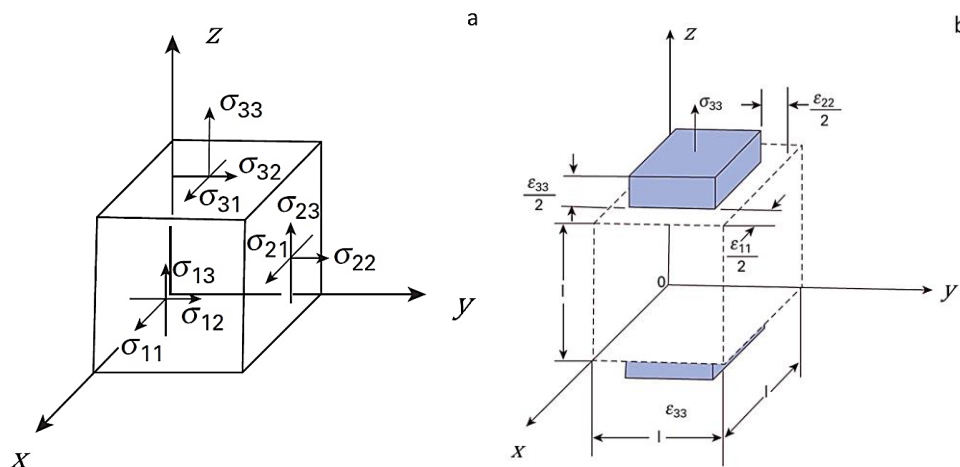
A deformação total na direção  $x$  é a soma das ações normais e cisalhantes,  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz}$ . Considera-se que as deformações cisalhantes são exclusivamente produzidas por tensões de cisalhamento, e as deformações puramente normais são produzidas por tensões normais. Sendo o coeficiente de Poisson  $\nu = -\varepsilon_{xy}/\varepsilon_{yy} = -\varepsilon_{xz}/\varepsilon_{zz}$ , é possível escrever as seguintes equações (MEYERS; CHAWLA, 2009):

$$\varepsilon_{xy} = -\nu\varepsilon_{yy} = -\nu\frac{\sigma_{22}}{E}; \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{xz} = -\nu\varepsilon_{zz} = -\nu\frac{\sigma_{33}}{E}. \quad (3.4)$$

$$\text{Logo, } \varepsilon_{11} = \frac{\sigma_{11}}{E} - \nu\frac{\sigma_{22}}{E} - \nu\frac{\sigma_{33}}{E}.$$

Figura 3.1. a) Cubo unitário sujeito a um estado complexo de tensões; (b) cubo unitário sob ação de uma tensão normal na direção  $z$ .



Aplicando-se esse raciocínio às demais deformações num sólido com simetria cúbica, que apresenta apenas três constantes de deformação ( $S_{11}, S_{12}$  e  $S_{44}$ ), é possível descrever o estado geral para o comportamento *puramente elástico* e à temperatura constante  $\sigma_{ij} = E_{ijkl} \varepsilon_{kl}$  como (BOWER, 2001; MEYERS; CHAWLA, 2009)

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \end{pmatrix} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

Onde  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  é o módulo de cisalhamento. Desta, as seguintes relações podem ser definidas:

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] \\ \varepsilon_{22} = \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] \\ \varepsilon_{33} = \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{G} \\ \varepsilon_{23} = \frac{\sigma_{23}}{G} \\ \varepsilon_{13} = \frac{\sigma_{13}}{G} \end{cases}$$

Para qualquer equação acima, é possível escrever a forma geral (BOWER, 2001):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sigma_{i=j}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (3.6)$$

Onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, e  $\sigma_{i=j} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ . Assim, quando,  $i = j$ , teremos a deformação total dada por (NOYAN; COHEN, 1987; BOWER, 2001). Assim, conforme foi visto no capítulo 2, quando,  $i = j$ , obtêm-se as relações (repetidas aqui para facilitar o acesso):

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{11} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{22} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{22} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{33} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{33} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{cases} \quad (3.7)$$

De modo que quando,  $i = j$ , teremos a deformação total dada por (NOYAN; COHEN, 1987; BOWER, 2001):

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \frac{dV}{V_0}; \quad i = j. \quad (3.8)$$

Em uma condição de pressão hidrostática,  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ , portanto, temos:  $-3P = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ , onde  $P = -\sigma$ . Assim, somando todas as parcelas de 3.7 conforme mostrado em 3.8, obtêm-se:

$$\frac{dV}{V_0} = \frac{3(1 - 2\nu)}{E} dP = -\frac{d\sigma}{K} \quad (3.9)$$

onde  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ . Essa equação, que foi mostrada também no capítulo 2 (no caso apresentado no capítulo 2, havia também uma parcela de deformação térmica), é válida para deformações puramente elásticas. No entanto, alguns modelos de difusão, tem levado em consideração a deformação plástica no processo de inserção de solutos (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016a; MARTÍNEZ-PAÑEDA et al., 2016). Essa alteração é atribuída a uma deformação plástica estimada de ~9%, gerada pela inserção de solutos (KÜCÜKYILDIZ et al., 2020).

Para um estado de tensões compressivas biaxiais rotacionalmente simétricas, que é a situação adotada para se descrever camadas nitretadas (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009; JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016b), podemos admitir que  $\sigma_{33} = 0$ , e  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ . A partir dessa imposição, temos a Lei de Hooke que melhor se aproxima dos resultados experimentais obtidos para camadas nitretadas,

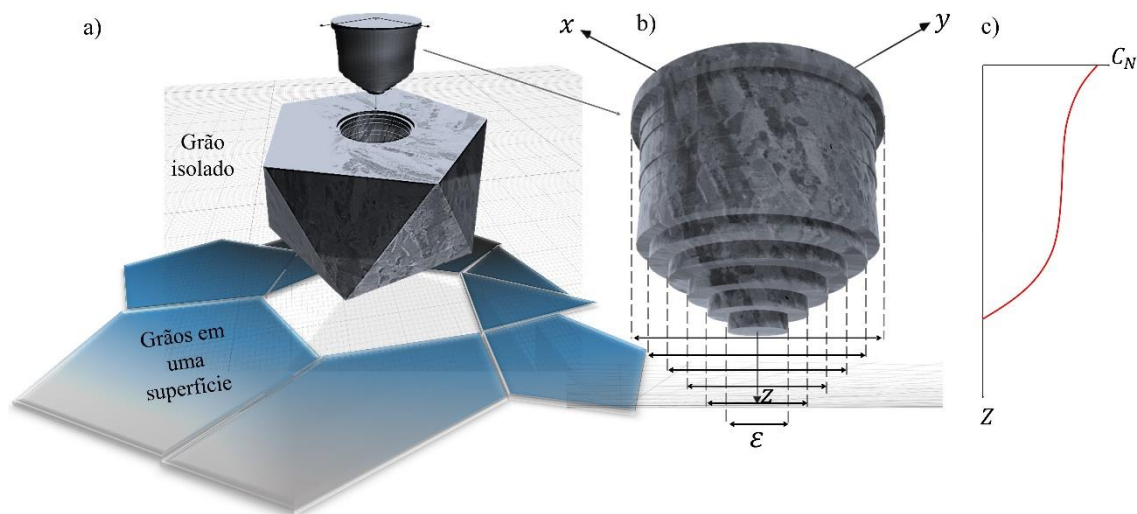
$$\varepsilon_{\parallel} = -\frac{(1 - \nu)}{E} \sigma_{\parallel}; \quad (3.10)$$

essa equação é válida para camadas nitretadas em uma amostra plana. No caso de amostras submetidas a pressão *quasi-hidrostática*, as tensões se igualam em todas as direções, onde é possível usar, como aproximação, a equação 3.9. No centro da camada as tensões são mais próximas da hidrostática, devido a concentração ser quase constante, que conseqüentemente leva a diferença de potencial químico (conforme foi visto no cap. 2 e será retomado no cap. 3) a atingir valores mínimos.

A figura 3.2 apresenta esquematicamente um grão na superfície nitretada, e de dentro deste um cilindro foi extraído, de maneira a não interferir na camada, agora a camada se encontra livre de tensões que a comprimiam, expandindo-se livremente nas laterais, onde várias secções circulares (com tamanho e espessuras exageradas para melhor compressão) que correspondem a deformações rotacionalmente simétricas, gradativamente decrescentes com a

profundidade. No entanto, nesse estado de tensões, ainda dentro do grão, a camada sobre uma amostra virtualmente infinita está impedida de se deformar nas laterais; esta situação ideal é bastante próxima de um caso real, para um material policristalino.

Figura. 3.2. a) Representação de um único grão que faz parte de uma superfície virtualmente infinita. b) Supondo que um cilindro pudesse ser extraído desse grão sem aquecimento e sem danos a estrutura, esse cilindro seria expandido (as seções transversais seriam praticamente contínuas, mas estão exageradas na figura para visualizar melhor). c) A figura ao lado representa um formato típico na concentração que causa a deformação representada na figura b.



Fonte: O autor.

Para descrever por completo a tensão e a deformação na camada, parte-se do fato de que a tensão média da rede da austenita expandida é razoavelmente bem descrita pela lei de Vegard (SOMERS; MITTEMEIJER, 1990a; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012):

$$a_N^{[\phi]} = a_0^{[\phi]} + \alpha_V C_N, \quad (3.11)$$

onde o subscrito  $N$  refere-se à presença de átomos de soluto na rede (neste caso, o  $N$ ), e o sobrescrito  $[\phi]$  refere-se à direção cristalina  $[hkl]$ . Os parâmetros  $a_N^{[\phi]}$  e  $a_0^{[\phi]}$  correspondem ao parâmetro de rede deformado em função da tensão e o parâmetro de rede livre de tensões, respectivamente, e  $\alpha_V$  é o coeficiente de expansão linear associado ao  $N$  intersticial (constante de Vegard) (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2013). A partir das equações 3.10 e 3.11, obtemos a microdeformação média de uma determinada direção  $[\phi]$ , que pode ser escrita como uma função da tensão causada pela concentração  $C_N$  de átomos de soluto  $N$ ,

$$\sigma_N = -\frac{E}{(1-\nu)} \frac{\alpha_V}{a_0} C_N. \quad (3.12)$$

Escrevendo a equação acima como uma variação de tensão infinitesimal devido a um aumento infinitesimal na concentração de nitrogênio na direção  $[\phi]$ , obtêm-se (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019c)

$$d\sigma_N = -\frac{E}{(1-\nu)} \frac{\alpha_V}{a_0} dC_N. \quad (3.13)$$

O gradiente da Eq. 3.12 indica que as tensões da rede variam conforme a concentração de nitrogênio se altera com a profundidade (SOMERS; MITTEMEIJER, 1990a), desde que as alterações paralelas à superfície sejam insignificantes, nesse caso.

Para a aplicação nesse trabalho a equação que deve ser utilizada é outra, uma vez que as condições são diferentes, no caso a pressão aplicada é quase hidrostática. Esse comportamento de pressão quase hidrostática pode ser atingido também no interior da camada nitretada, uma vez que o gradiente do potencial químico é pequeno no centro de uma camada relativamente espessa. Partindo da equação 2.7 (seção 2.3. “A termodinâmica dos processos mecânicos”), dada por:  $\alpha dT + \beta d\sigma + \eta dC_\psi = 0$ . Considerando a temperatura constante e reescrevendo a equação obtêm-se:

$$\frac{\partial V}{\partial C_\psi} \frac{1}{V_0} = \left(-\frac{1}{K}\right) \frac{\partial \sigma}{\partial C_\psi} \quad (3.14)$$

Essa equação também pode ser obtida utilizando a definição de módulo volumétrico (ROBERT DEHOFF, 2006),  $K = -V \frac{\partial P}{\partial V}$ , onde podemos multiplicar  $\frac{1}{\partial C_\psi}$  em ambos os lados, o que leva a  $\frac{\partial V}{\partial C_\psi} \frac{1}{V_0} = \left(-\frac{1}{K}\right) \frac{\partial P}{\partial C_\psi}$  onde  $\eta = \frac{\partial V}{\partial C} \frac{1}{V}$ . Onde  $\eta_N$  é volume parcial molar  $V = \frac{\partial V}{\partial n_N}$  definido na termodinâmica, onde  $n_N$  é o número de mols de  $N$ .

Observe que esse parâmetro apresenta formulação semelhante aos coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade definidos acima. Em uma rede cristalina, o coeficiente de compressibilidade  $\beta$  se correlaciona com o módulo volumétrico  $K$  por  $\beta = \frac{1}{K} = \frac{3(1-2\nu)}{E}$  (MEYERS; CHAWLA, 2009). Assim, é possível expressar a última equação como:

$$\eta_\psi^{[\phi]} K^{[\phi]} = -X_\psi^{[\phi]}, \quad (3.15)$$

onde  $-X_\psi^{[\phi]} = \frac{\partial \sigma_N^{[\phi]}}{\partial C_N} = -\frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\alpha_\psi}{a_0}$  é o fator de tensão anisotrópica (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019c).



O resultado 3.15 implica que a variação volumétrica média da estrutura cristalina devido ao soluto intersticial é inversamente proporcional ao módulo volumétrico. O módulo de Bulk é uma propriedade geralmente correlacionada com todo o volume de materiais isotrópicos; neste trabalho, no entanto, o  $K^{[\phi]}$  será determinado para cristais que constituem os grãos individuais na amostra diminuta empregada no ensaio (conforme seção 3.3), de modo que a denominação “*módulo volumétrico direcional*” parece mais adequada. Em *efeitos anisotrópicos sob pressões muito altas*, Seção 3.3, o volume será estimado como  $a^3$ , onde  $a$  é a distância interplanar para uma distância cristalográfica específica. Da mesma forma,  $\eta_{\psi}^{[\phi]}$  pode ser definido para uma determinada direção de cristal, mesmo que ele também seja uma propriedade volumétrica.

A partir da revisão da literatura, conclui-se que as constantes de deformação  $S_{ij}$  da fase S ainda não foram determinadas experimentalmente. A possível razão para isso é a variabilidade inerente dessas constantes, que dependem da concentração e tipo de soluto, assim como da composição da liga e sua estrutura cristalina, e também, das propriedades de tensão e deformação intrínsecas de cada material, e como isso varia com as condições de nitretação. Contudo, é possível identificar padrões de variabilidade para as constantes, conforme será explicado no decorrer deste capítulo.

O nitreto de ferro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N tem estrutura cristalina conhecida que é razoavelmente adequada para a modelagem da solução sólida de nitrogênio na austenita (STINVILLE et al., 2011a; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a). Sua estrutura é cúbica de face centrada, com o átomo de N no centro e átomos de Fe nos vértices. Usando as constantes elásticas do  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, Moskalioviene e Galdikas (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a) calcularam  $X_N^{[\phi]}$  em função do fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]} = \frac{h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}$ : a partir das equações 9 e 10,  $-X_{\psi}^{[\phi]} = \frac{\partial \sigma_N^{[\phi]}}{\partial C_N} = -\frac{E}{(1-\nu)} \frac{\alpha_{\psi}}{\alpha_0}$ , onde  $\frac{1}{E^{[\phi]}} = S_{11} - S_{44}[A - 1]\Gamma^{[\phi]}$ ; esta última será empregada mais tarde, especificamente na equação 15). Os autores observaram que o fator de tensão anisotrópica ( $X^{[\phi]}$ ) da austenita ( $\gamma$ ) aumenta com o fator de orientação. No entanto, ocorre uma inversão quando o nitrogênio é adicionado para produzir camadas da fase S (austenita expandida,  $\gamma_N$ ), de modo que  $X_N^{[\phi]}$  passa a diminuir em função do fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]}$ , seguindo a sequência  $X_N^{[100]} > X_N^{[311]} > X_N^{[110]} > X_N^{[111]}$  (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019c). As direções analisadas experimentalmente no presente estudo estão nos extremos dessa desigualdade ([100] e [111]). Observa-se que, para uma determinada quantidade de nitrogênio inserida em direções

$[hkl]$  diferentes de austenita ( $\gamma$ ) e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, a resposta da tensão anisotrópica correspondente  $-X_N^{[\phi]} = \frac{\partial \sigma_N^{[\phi]}}{\partial c_N}$  será diferente.

Além da realocação de solutos induzida por pressão na fase expandida de nitrogênio, a equação 3.15 e análises anteriores proporcionam compreensões adicionais ao próprio processo de nitretação. Várias questões levantadas na literatura visam explicar os diferentes efeitos da nitretação observados nas direções [111] e [200]. A difusão é maior na direção [200] do que na direção [111], da mesma maneira que a expansão da rede é maior em [200] (ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995; HE et al., 2003; HE et al., 2005; MANOVA et al., 2014c). No entanto, outras questões mais sutis surgiram de experimentos DRX *in situ*, onde foi observado que a expansão da rede, durante a formação da fase S, surge mais rapidamente no plano (111) do que no plano (200) (MANOVA et al., 2012).

Como observado por Manova et al. (2014a), durante a nitretação, o parâmetro da rede (111) começa com um rápido aumento, que depois se torna mais lento. Segundo os autores, esse efeito resulta de uma menor expansão da rede ou de uma possível saturação precoce do (111) em comparação com (200). Obviamente, fatores externos como a fluência de íons também devem ser considerados ao analisar as taxas de expansão da rede (MANOVA et al., 2014c).

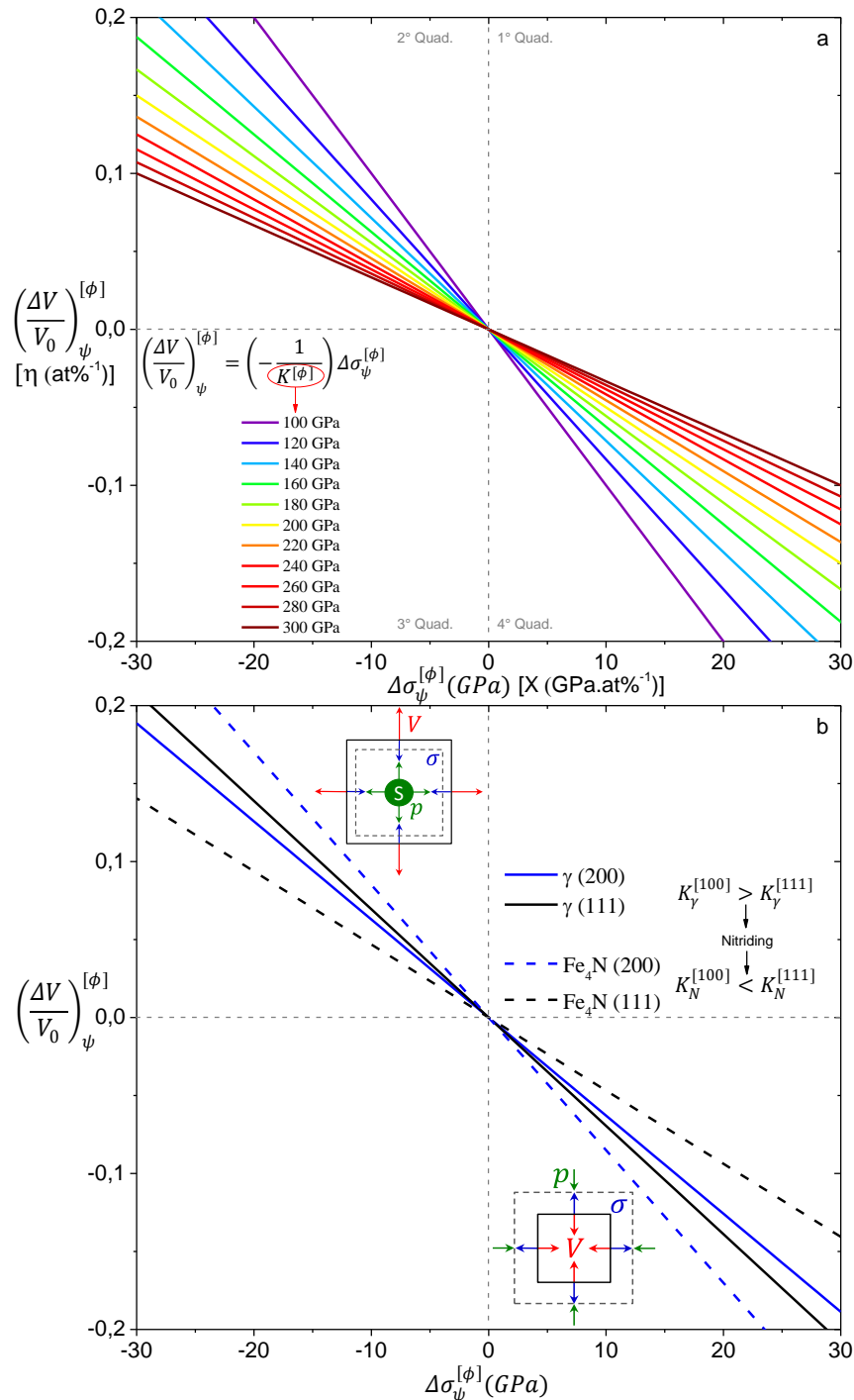
Essa abordagem, baseada nos princípios da termodinâmica e mecânica dos sólidos, é útil para discutir tais descobertas. Também é relevante considerar que vários estudos indicam que as propriedades elásticas da austenita passam por uma inversão de magnitudes relativas após o surgimento da fase S (STINVILLE et al., 2011a; TROMAS et al., 2012b; FERNANDES et al., 2015; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a) – tal efeito também é observado e levado em conta nesse trabalho. Ao observar a equação 3.15, nota-se que o coeficiente de expansão volumétrica por soluto intersticial  $\eta_\psi^{[\phi]}$ , um parâmetro dependente da direção cristalina, cresce rapidamente para valores de  $K^{[\phi]}$  mais baixos. Por outro lado, o módulo volumétrico direcional, medido em testes de compressão *quasi-hidroestáticos*, diminui com o fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]}$ , de modo que  $K^{[100]} > K^{[111]}$  na austenita  $\gamma$ . Essa condição faz com que  $\varepsilon_N^{[111]}$  cresça, inicialmente, mais rápido que  $\varepsilon_N^{[100]}$ ; com a formação de  $\gamma_N$ , há uma inversão no módulo volumétrico direcional,  $K_N^{[100]} < K_N^{[111]}$ . Nesse cenário,  $\eta_N^{[100]}$  cresce mais rápido após a inversão nas constantes elásticas.

Usando a equação 3.15, é possível simular o coeficiente de expansão volumétrico por soluto intersticial  $\eta_\psi^{[\phi]} = \frac{dV^{[\phi]}}{dc_\psi} \frac{1}{V_0^{[\phi]}}$  em função do fator de tensão anisotrópica  $-X_N^{[\phi]} = \frac{\partial \sigma_N^{[\phi]}}{\partial c_N}$ ,

que é equivalente a  $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_\psi^{[\phi]}$  em função de  $\Delta\sigma_\psi^{[\phi]}$ , cujo o gráfico está representado na figura

3.3. Nesse gráfico, o coeficiente angular de cada uma das linhas apresentadas é  $-\frac{1}{K^{[\phi]}}$ , um parâmetro dependente da direção do cristal. O 2º quadrante se refere aos processos de nitreção, onde as tensões compressivas biaxiais são negativas, enquanto as variações de volume são positivas; o 4º quadrante corresponde à compressão hidrostática do mesmo sistema, onde as tensões são positivas e as variações de volume são negativas.

Figura 3.3. a) Simulação de  $(\Delta V / V_0)_{\psi}^{[\phi]}$  em função de  $\Delta\sigma_{\psi}^{[\phi]}$  (a partir da equação 10), que é equivalente a um gráfico do coeficiente de expansão volumétrica por soluto intersticial  $\eta_{\psi}^{(\phi)}$  em função do fator de tensão anisotrópica  $-X_{\psi}^{(\phi)}$ . Cada reta corresponde a um único módulo de bulk direcional  $K^{[\phi]}$ , em GPa, cujos valores foram escolhidos na faixa aproximada de interesse para o presente estudo. O coeficiente angular é dado por  $-1/K^{[\phi]}$ . O 2º quadrante corresponde a deformações expansivas (aqui interpretado como a nitretação de uma liga austenítica à base de Cr), enquanto o quarto quadrante representa um estado de compressão hidrostática. O  $K^{[\phi]}$  depende da quantidade de átomos de soluto, como o nitrogênio. b) Após a nitretação, uma inversão entre  $K^{[100]}$  e  $K^{[111]}$  é esperada, devido a mudanças nas constantes elásticas, medidas sob tais condições, as figuras quadradas no 2º e no 4º quadrante na figura b, representam respectivamente a resposta de tensão e expansão da rede devida à inserção do soluto e a aplicação de pressão no material.



Fonte: O autor.

Resultados da simulação numérica mostrada no 2º quadrante da figura 3.3 revelam que, quanto menor o módulo volumétrico direcional, maior a variação de  $\bar{\eta}_N^{[\phi]} \left( \approx (\Delta V / V_0)_N^{[\phi]} \right)$  em função da variação da tensão  $X_N^{[\phi]} \left( \approx \Delta\sigma_N^{[\phi]} \right)$ . Logo, para uma mesma fluência efetiva de íons nos tratamentos por plasma, causando uma variação na concentração igual para ambos os planos cristalinos, a expansão e a tensão gerada na rede serão diferentes, dependendo do módulo volumétrico direcional.

A partir da análise da equação 10, é possível afirmar que o módulo volumétrico direcional na direção [200] é menor do que em [111] para a austenita expandida  $\gamma_N$ , pois a taxa de aumento volumétrico da rede por incremento de concentração será maior em [200] (Ver  $Fe_4N$ , análogo a  $\gamma_N$ , na figura 3.3.b). Além disso a variação de tensão  $\Delta\sigma_\psi^{[\phi]}$ , causada pelo aumento na concentração de N na direção [111] é maior que na direção [100], isto é,  $\Delta\sigma_N^{[111]} > \Delta\sigma_N^{[100]}$ . A diferença na tensão faz com que a direção [111] atinja sua expansão máxima, no limite de deformação elástica, antes da direção [100] (MICHAL et al., 2014), o que é possível observar na Fig. 3.3.b, considerando o fato de que  $K^{[111]} < K^{[100]}$  para  $\gamma$ . Na direção [111], o regime plástico é alcançado antes de [100] para uma mesma variação de volume, mas para uma mesma variação de volume a tensão na direção [100] é maior que em [111]. Por isso é provável que o nitrogênio seja obrigado a ocupar espaços preferenciais em direções com menor fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]}$  um pouco antes de defeitos cristalinos, oriundos da nitretação, começarem a aparecer.

Trabalhos recentes vem fortalecendo a ideia de que a difusão de um soluto intersticial é um fator diretamente associado a  $X_\psi^{(\phi)}$  (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2015). No entanto, tem-se discutido que uma possível estrutura da  $\gamma_N$  ainda é uma questão em aberto (FEWELL; PRIEST, 2008; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019c). Se há uma mudança no comportamento mecânico da superfície após a inserção do soluto é possível que ela não seja fruto de transições de fases estáveis. Mas sim de modificações nas constantes elásticas a partir de deformações causadas na rede cristalina, e que, por sua vez, estão relacionadas a um arranjo de curta ordem (*short-range order*) (CZERWIEC et al., 2019), entre o N e Cr em um interstício, que por natureza é metaestável, além da deformação causada pela concentração de N remanescente que foi discutido no capítulo 2. Modificações de constantes elástica, através de tensão- deformação, são conhecidas em casos onde há mudanças no módulo de elasticidade medido (BYRNES; GRUJICIC; OWEN, 1987). Assim é possível que a mesma variação da

concentração, e conseqüentemente da entropia, que muda as constantes elásticas no ato de uma medida causando uma incerteza, seja também a variação que torna possível a anisotropia, uma vez que, antes da nitretação, temos  $X_0^{[111]} > X_0^{[110]} > X_0^{[311]} > X_0^{[200]}$  e após a inserção de nitrogênio intersticial, temos  $X_N^{[100]} > X_N^{[311]} > X_N^{[110]} > X_N^{[111]}$ . Nas próximas seções todas essas informações serão confrontadas com resultados experimentais, validando a equação 3.15, proposta neste trabalho.

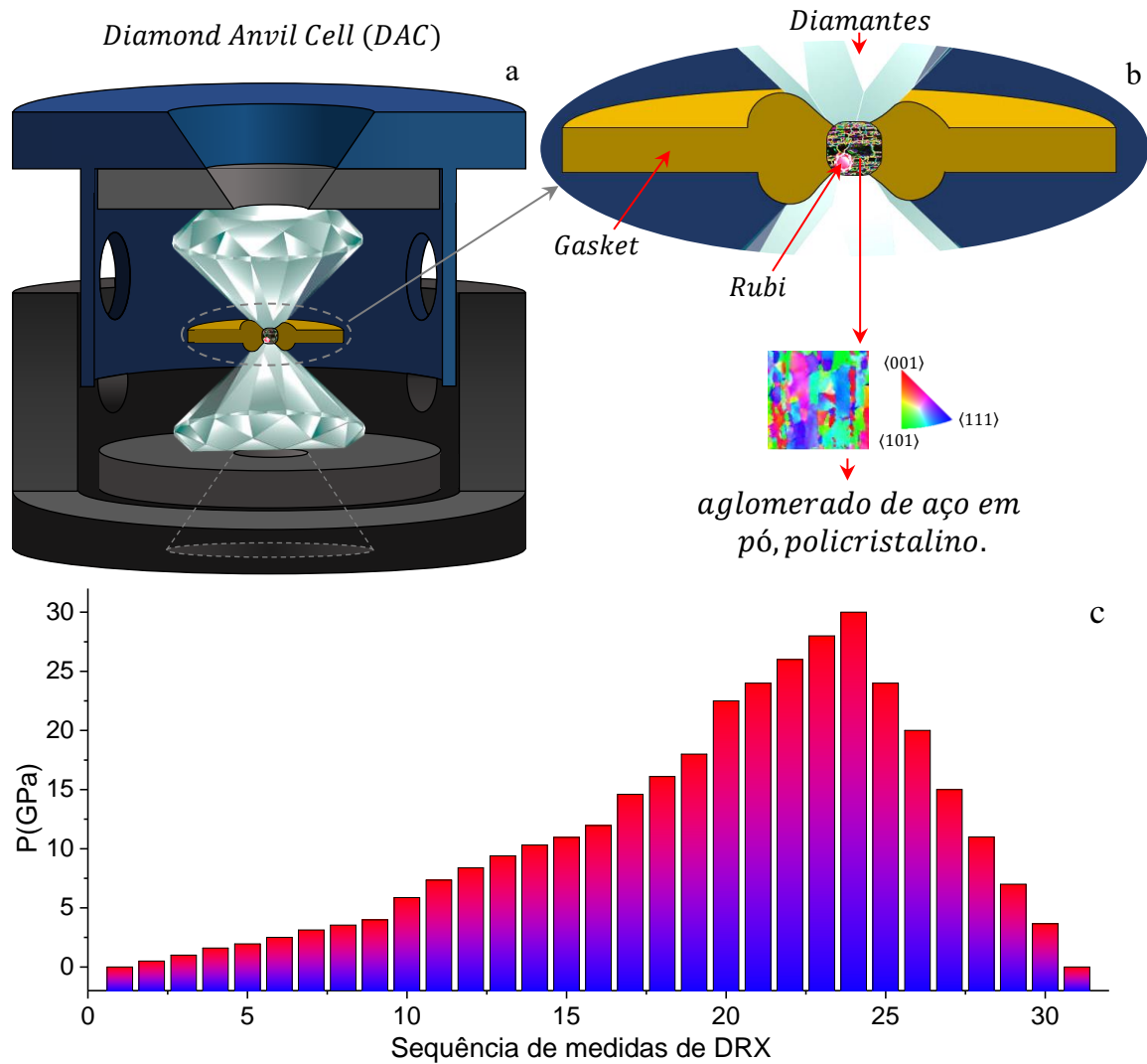
### 3.2 Procedimento experimental da análise em altas pressões

Amostras de aço AISI 316L em pó (produzidas por atomização a gás inerte) foram submetidas à nitretação por plasma (PN) sob corrente contínua. Em ensaios preliminares, determinou-se a condição ideal para que a proporção de austenita expandida ( $\gamma_N$ ) em relação à austenita  $\gamma$  fosse a maior possível nas partículas do aço em pó. A pressão na câmara foi de ~575 Pa. A tensão e a corrente foram de ~485 V e ~220 mA, respectivamente, e a temperatura de ~370°C. O pó foi submetido a uma limpeza inicial por decaagem (*sputtering*) sob atmosfera de Ar (75%) + H<sub>2</sub> (25%) durante 30 min, e em seguida ele foi submetido a um tratamento modulado de 6h (2 h + 2 h + 2 h) por PN com atmosfera de N<sub>2</sub> (75%) + H<sub>2</sub> (25%). A cada 2 h o pó foi redistribuído na superfície do cátodo a fim de que lados diferentes das partículas fossem expostos à nitretação. Entre cada seção, um *sputtering* de 10 minutos foi realizado.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas *in situ*, enquanto as amostras foram submetidas a condições de pressão extrema, nas instalações da linha de luz XDS (Difração de raios X e espectroscopia) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil. A célula de compressão (*Diamond Anvil Cell* - DAC), mostrada na Fig. 3.4.a, foi o aparato utilizado em tais experiências. Devido às dimensões das DAC's, em todos os experimentos testamos um único grão policristalino de pó, de cerca de 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio.

A DAC foi preenchida com neônio em forma de gás, através do procedimento descrito em (RIVERS et al., 2008). A fluorescência do rubi sensível à pressão, estimulada por um laser verde focado na DAC concomitantemente com a radiação de raios X, permitiu a inferência dos valores de pressão no interior da célula, conforme detalhado por (CHIJOKE et al., 2005).

Figura 3.4. Arranjo experimental para XRD sob altas pressões de um grão policristalino ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) do aço 316L em pó, utilizando radiação sincrotron. (a) DAC sob atmosfera de neônio. (b) Amostra entre os diamantes da DAC e o *gasket* (anel de vedação) de rênio acompanhado de um rubi para o auxílio na medição da pressão. No detalhe, imagem (apenas ilustrativa) de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) de uma peça polida de aço. (c) Gráfico da pressão utilizada em cada medida de XRD.



Fonte: O autor.

As medidas foram realizadas na geometria de transmissão de raios X através dos diamantes e da amostra na DAC, com detecção de imagem no plano, utilizando a energia do feixe de 20 keV ( $\lambda \cong 0,62 \text{ \AA}$ ). O tempo de exposição à radiação, a cada passo da pressão, foi de 600 s; o tempo entre a estabilização da pressão e o final de uma aquisição foi de 1800 s. As etapas de pressão, esquematizadas na Fig. 3.4.c, foram tão curtas quanto possível, conforme permitido pela configuração experimental. A descompressão ocorreu a  $\sim 5,0$  GPa. As imagens de difração de projeção plana foram convertidas em difratogramas unidimensionais utilizando

o software DIOPTAS (PRESCHER; PRAKAPENKA, 2015). As contagens de DRX foram normalizadas com base na corrente do anel síncrotron no momento da medição.

Os perfis de DRX foram ajustados com funções pseudo-Voigt, conforme descrito em (DE OLIVEIRA et al., 2018), usando o software Fityk (WOJDYR, 2010), para obter as posições médias dos picos, intensidades integradas e largura a meia altura (HWHM, do inglês: *Half-Width at Half Maximum*) dos picos de  $\gamma$  e  $\gamma_N$ . Diferentemente de (DE OLIVEIRA et al., 2018), aqui aplicamos médias ponderadas com base na intensidade integrada para quantificar os picos de austenita expandida, uma vez que a assimetria dos picos evoluiu com a pressão, exigindo mais de uma função para cada pico de  $\gamma_N$ . As experiências de DRX *in situ* foram realizadas em duplicata, produzindo resultados equivalentes entre si. Neste trabalho, são apresentados apenas um deles por razões práticas.

### 3.3 Efeitos anisotrópicos sob pressões muito altas

A Fig. 3.5 mostra os difratogramas obtidos *in situ* durante a evolução da pressão. Observa-se que picos de DRX se deslocam para ângulos maiores, onde são aplicadas variações de pressão, partindo da pressão atmosférica a até 30 GPa. Tais deslocamentos são perceptíveis e correspondem a uma redução no parâmetro da rede; os picos retornam a posições semelhantes às originais com a liberação de pressão. Além disso, a intensidade integrada dos picos de austenita,  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$ , diminuiu com o aumento da pressão, correspondendo à perda de cristalinidade pela formação de defeitos nos cristais, além de uma possível migração de nitrogênio em determinadas direções cristalinas, que serão explorados no texto que se segue.

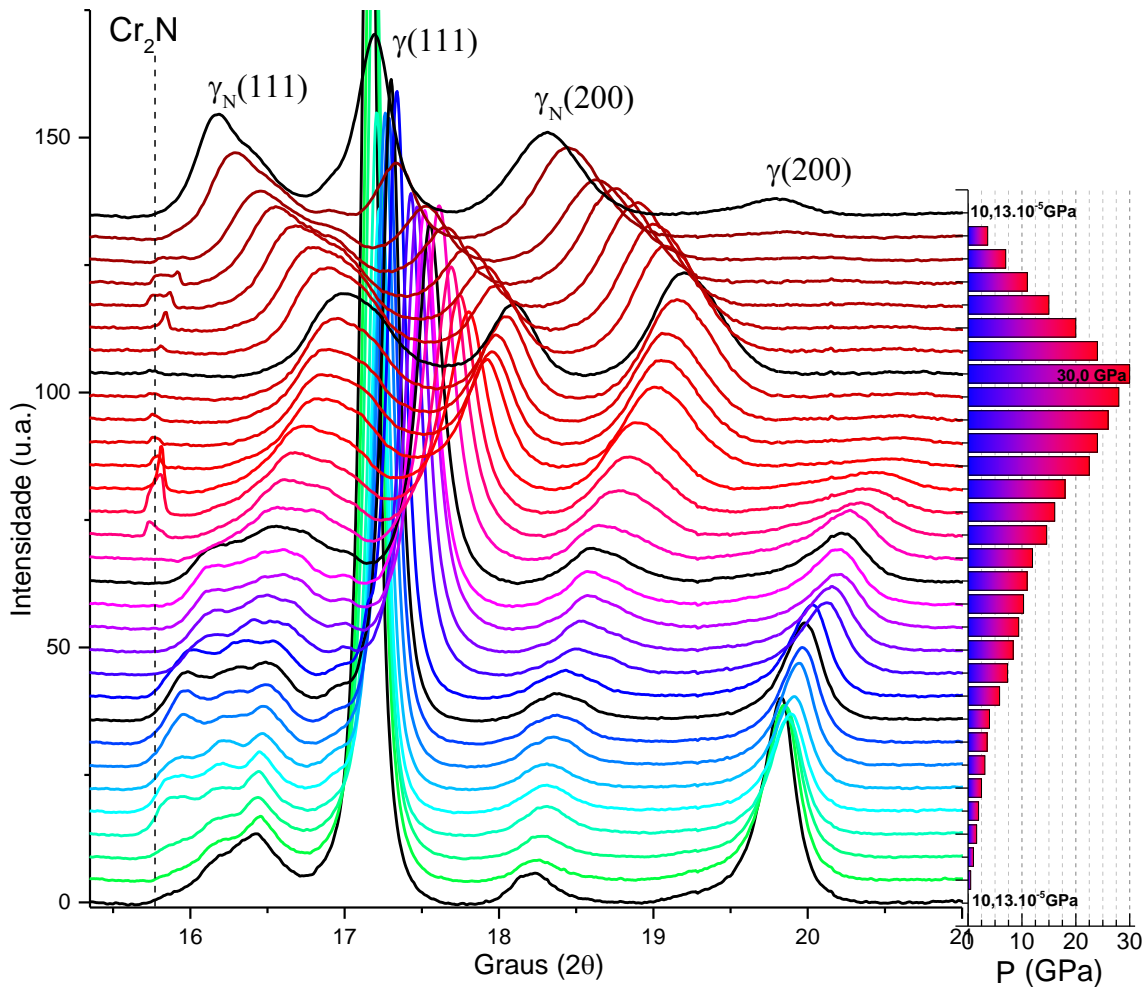
A ampliação do HWHM dos picos  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$  também é observada nos difratogramas (Fig.3), como resultado do aumento da quantidade de diferentes microdeformações que ocorrem no regime elástico. Pode-se dizer que há uma espécie de “degenerescência de microdeformações”, que seria uma ampliação na quantidade de diferentes deformações sobrepostas no difratograma.

Um fenômeno interessante, visto pela primeira vez, é a precipitação de um nitreto, que possivelmente é  $Cr_2N$  (pico que melhor se aproxima da posição do difratograma) no aço austenítico nitretado devido às altas pressões aplicadas (Fig. 3.5), sem incrementos na energia térmica. A transição de fase ocorreu logo após o momento em que a tensão de escoamento provavelmente atingiu todos os grãos, marcado na figura 3.6 pela linha tracejada, e persistiu entre 14 e 22 GPa, aproximadamente. O pico correspondente desapareceu para pressões



aplicadas mais altas, surgindo novamente durante o descarregamento na mesma faixa de pressão. É possível ver claramente que, à medida que a pressão diminui, a largura a meia altura (HWHM) aumenta (Fig. 3.5), o que pode indicar que essa é a faixa de estabilidade da  $Cr_2N$ .

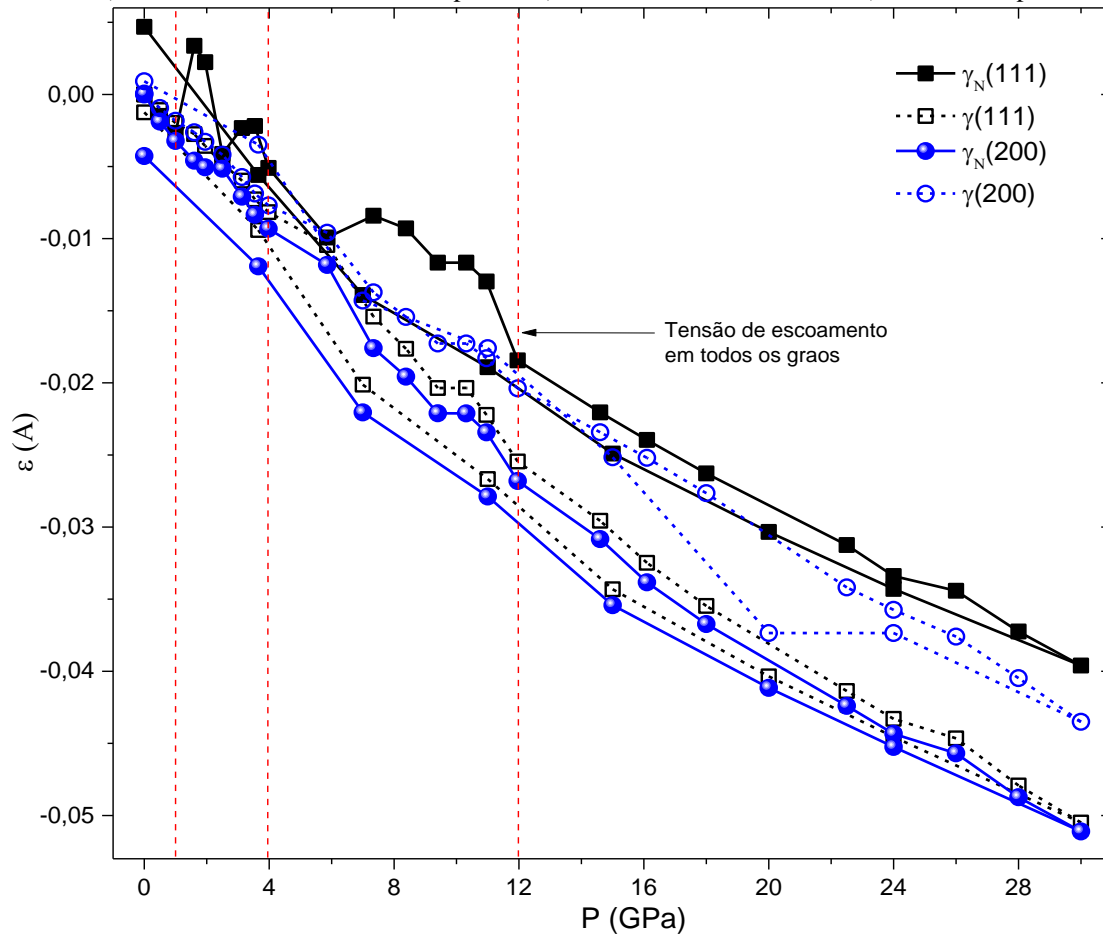
Figura 3.5. Difração de raios X em função da pressão aplicada, representada pelas barras na horizontal ao lado de cada raio X, a partir da pressão atmosférica até 30 GPa, seguido do decréscimo da pressão até as condições ambiente, novamente.



Fonte: O autor.

Nas duas figuras seguintes, cada ponto corresponde a um dos difratogramas mostrados na figura 3.5. No gráfico de deformação em função da pressão, figura 3.6, as curvas  $\gamma(200)$  e  $\gamma(111)$  apresentaram inclinações diferentes com a evolução da pressão, um resultado direto da anisotropia do material. Observa-se também que, para a austenita  $\gamma$ ,  $\varepsilon^{(111)} > \varepsilon^{(200)}$ , mas para a austenita expandida  $\gamma_N$  o efeito oposto foi observado, ou seja,  $\varepsilon^{(111)} < \varepsilon^{(200)}$ . Tais respostas dependentes da pressão, representadas por mudanças nas inclinações das curvas  $\gamma(hkl)$  e  $\gamma_N(hkl)$  na figura 3.6, são discutidas nesta seção.

Figura 3.6. Deformação  $\varepsilon$  (Å) (Eq.1) em função da pressão externa aplicada no material, inferida a partir de análises dos picos de DRX. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3. As linhas tracejadas (em vermelho) delimitam diferentes faixas de pressão (descritas em detalhes no texto) de interesse para discussão.



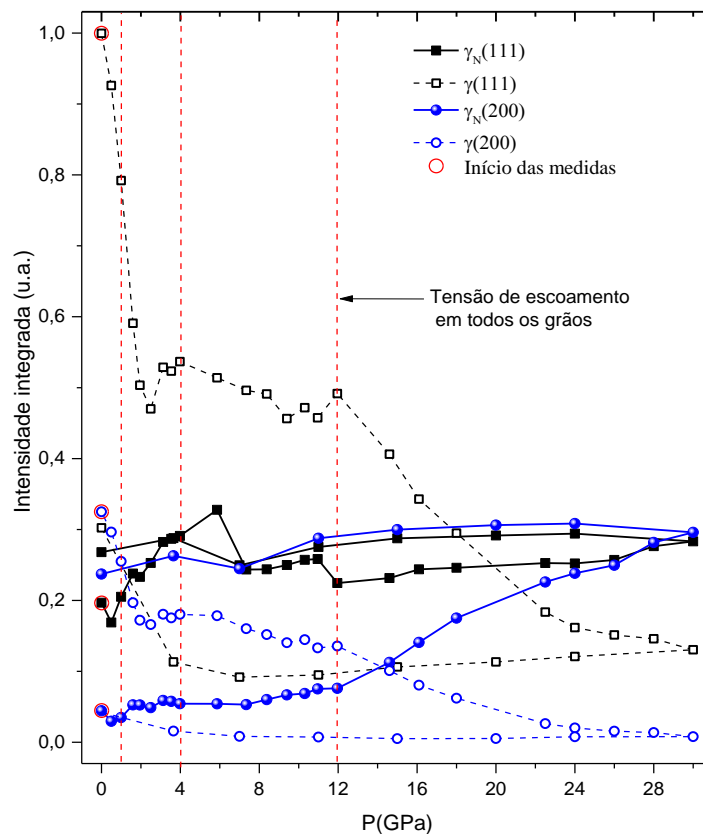
Fonte: O autor.

As intensidades integradas dos picos de difração são mostrados na Fig. 3.6. O pico de  $\gamma_N(200)$  apresenta um aumento significativo na intensidade integrada, de aproximadamente 5 vezes sua intensidade inicial. Para o pico  $\gamma_N(111)$  a intensidade aumentou em torno de 2 vezes; no entanto, ocorre simultaneamente o aumento da largura desse pico na direção de ângulos menores, o que significa que o parâmetro de rede está aumentando (Fig. 3.8). Diferentemente, o pico  $\gamma_N(200)$  se desloca para ângulos maiores, diminuindo o parâmetro de rede. Este resultado sugere o deslocamento de nitrogênio entre direções cristalográficas, que é o fenômeno de destaque neste capítulo. Tal variação no comportamento de  $\gamma_N(hkl)$  em relação a  $\gamma(hkl)$  pode ser visualizada na figura 3.8, na qual os picos do substrato estão alinhados, descontando-se os efeitos da compressão.

A figura 3.7 apresenta as intensidades integradas dos picos em função da pressão. A intensidade integrada de  $\gamma_N(200)$  apresentou um aumento significativo de cinco vezes, para a

pressão mais alta (30 GPa) em comparação com a intensidade inicial. O pico de  $\gamma_N(111)$  aumentou cerca de duas vezes na mesma faixa de pressão. Concomitantemente, essa largura de pico também aumentou (ver a figura 3.8, onde os picos de  $\gamma$  estão alinhados), deslocando sua posição média para ângulos menores, como consequência de um aumento no parâmetro de rede. Por outro lado, o  $\gamma_N(200)$  mudou para ângulos maiores devido a uma redução no parâmetro da rede. Esse comportamento interessante de  $\gamma_N(hkl)$  e  $\gamma(hkl)$  sugerem que o nitrogênio foi deslocado entre diferentes direções cristalinas.

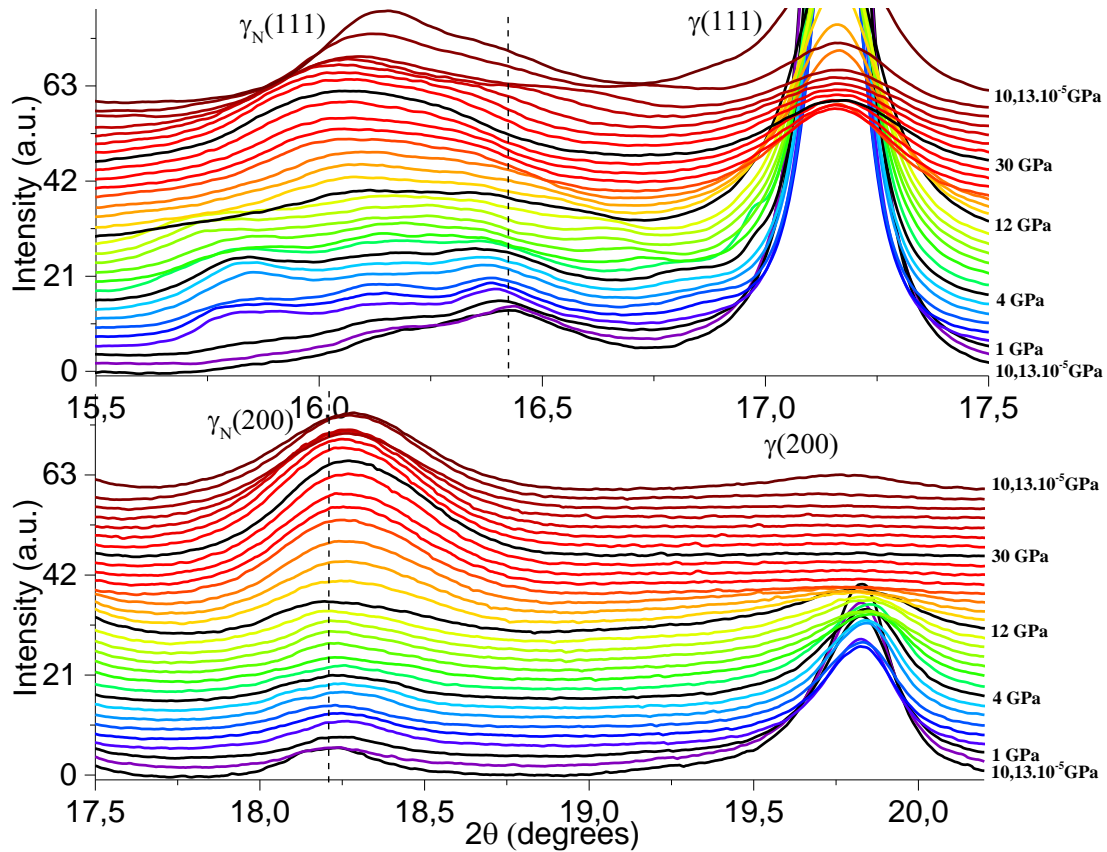
Figura 3.7. Intensidades integradas de picos de DRX durante testes de compressão. Os pontos circulosados em vermelho correspondem à primeira medição, realizada na pressão atmosférica, que evoluiu até 30 GPa e depois foi descomprimida novamente até a atmosférica. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3. As linhas tracejadas (em vermelho) delimitam diferentes faixas de pressão de interesse para discussão.



Fonte: O autor.

As figuras 3.6 e 3.7 apresentam quatro regiões distintas, identificadas pela análise da evolução de fases durante o teste de compressão. A faixa entre  $10^{-5}$  e 1 GPa apresenta um comportamento muito próximo do material após a nitretação, sem muitas modificações irreversíveis, o que também pode ser visto nos 3 primeiros difratogramas da figura 3.8. O parâmetro de rede não se altera em grandes proporções nessa faixa (Fig. 3.6), embora ainda possa haver alguma mudança na concentração de nitrogênio intersticial.

Figura 3.8. Difratogramas obtidos *in situ* durante os testes de compressão, destacando duas faixas angulares da Fig. 3. Os difratogramas foram alinhados em relação ao plano  $\gamma$  (111), a fim de descartar efeitos de compressão e facilitar a análise. As linhas tracejadas são apenas guias para visualização, fixadas nas posições iniciais dos picos de  $\gamma_N$ .



Fonte: O autor.

O parâmetro de estrutura da fase  $\gamma$  variou linearmente com a pressão na faixa de 1 a 4 GPa (Fig. 3.6), caracterizando um típico comportamento elástico. Nesta região, os parâmetros da rede de  $\gamma_N$  também variaram, em média, negativamente com a pressão, mas  $\varepsilon^{(111)}$  acabou tendo taxas de variação positivas; esse comportamento geralmente não é esperado nos testes de compressão.

A faixa entre 4 e 12 GPa apresentou uma separação clara entre as deformações dos planos (111) e (200), o que é mais expressivo para  $\gamma_N$  do que para  $\gamma$  (Fig.3.6). Na figura 3.7, as intensidades integradas de  $\gamma$  são praticamente constantes para ambos os planos, nessa faixa (entre 4 e 12 GPa), apesar do aumento da HWHM (Fig. 3.8).

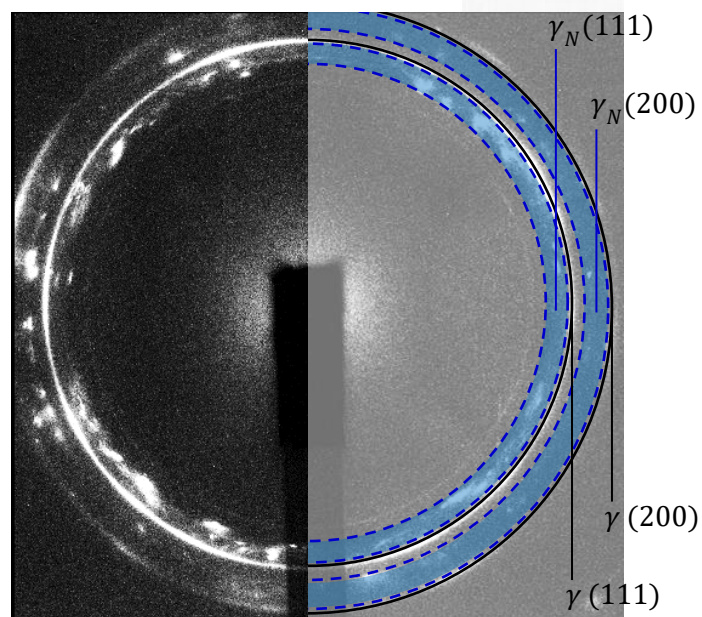
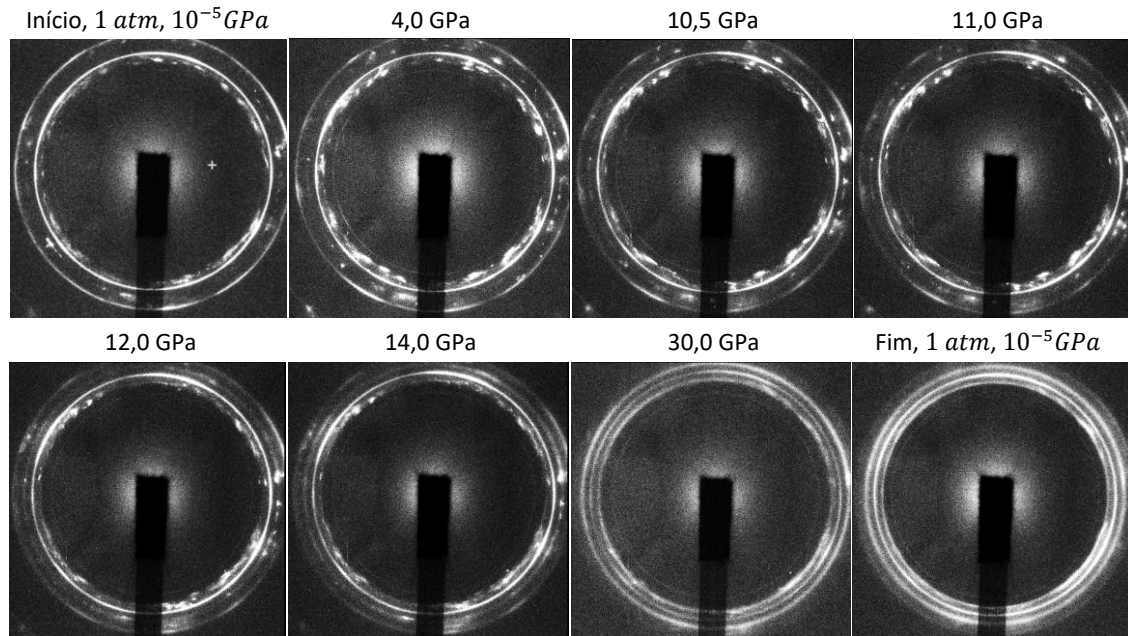
Entre 12 e 30 GPa, a evolução dos picos com a pressão foi notavelmente diferente entre as duas fases. Em  $\gamma$ , as intensidades integradas diminuíram abruptamente a partir de 12 GPa (Fig. 3.7). Concomitantemente, a intensidade de  $\gamma_N(200)$  revelou um aumento significativo, acompanhado pela redução de seu parâmetro de rede (Fig. 3.6). Esse fenômeno pode ser

facilmente correlacionado com a redução na concentração de nitrogênio em  $\gamma_N(200)$ , da mesma forma que é observado na difusão térmica (DONG, 2010). Por outro lado, a intensidade do pico  $\gamma_N(111)$  caiu abruptamente logo no início desta faixa de pressão (Fig. 3.7), mas permaneceu praticamente constante. Outro fato é que o pico manteve uma forma relativamente simétrica com a evolução da pressão nessa faixa, apesar da redução da HWHM (Fig. 3.8).

A constatação de uma simetria do pico da fase expandida na faixa de pressões 12-30 GPa, o qual anteriormente era assimétrico ( $10^{-5} - 12 \text{ GPa}$ ), pode ser melhor explorada em termos de quebra de continuidade da rede. Quando o material sofre deformações plásticas, o alcance das microtensões e microdeformações causadas na rede diminui (NOYAN; COHEN, 1987). Logo, se a quantidade de deformações plásticas é grande, o campo de microtensões e microdeformações diminui ainda mais, o que podemos comparar uma diminuição no tamanho dos cristais (grãos) que compõem o mosaico da matriz do material (CULLITY; STOCK, 2001).

Na figura 3.9, as imagens obtidas a partir da detecção no plano mostram os anéis de Debye da difração e, compondo os anéis, os pontos de Laue. Quanto menores são os cristais (grãos) que compõem o material, maior o número de pontos de Laue. Conforme o tamanho do cristal é reduzido, os pontos de Laue se fundem gradativamente para formar um único anel de Debye (CULLITY; STOCK, 2014).

Figura 3.9. a) Anéis de Debye, medidos em pressões consideradas de importância (detalhadas no texto). As medidas foram iniciadas sob pressão atmosférica, com incrementos que foram até 30 GPa, e retornaram a pressão inicial. b) Identificação dos anéis correspondentes a cada plano cristalino medido, e suas respectivas faixas de  $\gamma_N$ , onde pode haver expansão da rede.



Fonte: O autor.

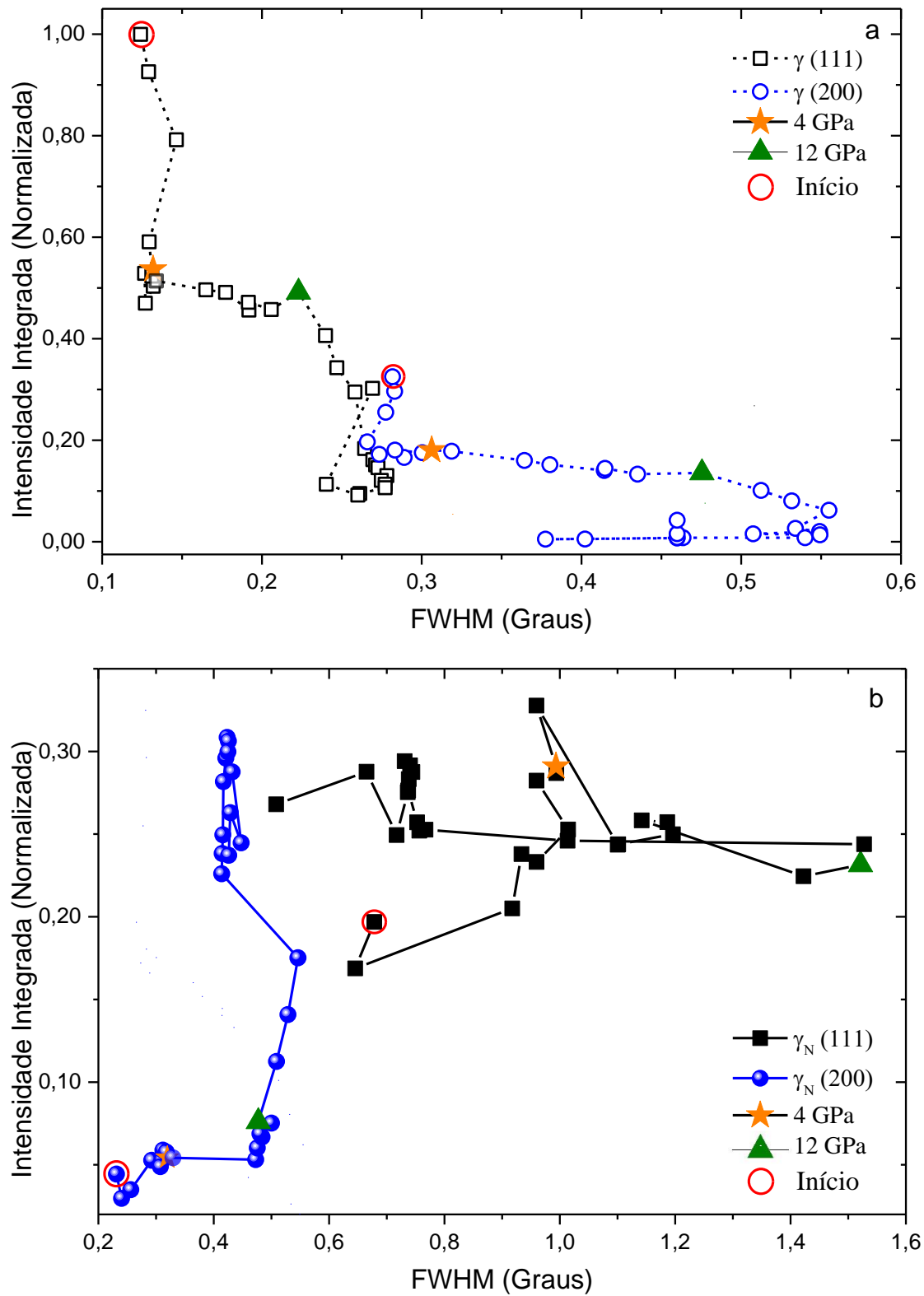
No caso de  $\gamma_N$ , isso pode implicar na divisão de um grão, que anteriormente era único tornar-se vários aglomerados separados, com possível realocação de nitrogênio. De fato, houve uma evidente fusão de pontos de Laue entre 11 e 12 GPa (Fig. 3.9) para  $\gamma_N$ . É possível ver uma redistribuição de intensidades, que estavam mais concentradas em determinadas regiões em 11

GPa, e logo em seguida, em 12 GPa, os pontos apresentam um aspecto mais difuso, que se alastra ao longo da extensão do anel.

O efeito ocorreu também para a região dos anéis que representa a fase  $\gamma$ , porém de modo mais brando, uma vez que o anel já se encontrava parcialmente contínuo em várias regiões. A maior largura de pico nas análises de compressão *in situ* corresponde, via de regra, a tensões próximas à força de escoamento final (YU et al., 2012); no presente caso, esse efeito ocorreu simultaneamente para os planos  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$ , o que pode ser observado na figura 3.10.a, onde as intensidades desses picos caíram abruptamente a partir de 12 GPa. Para  $\gamma_N$  (Fig. 3.10.b), como já foi discutido anteriormente, a FWHM diminuiu muito, a partir de 12 GPa para o plano  $\gamma_N(111)$ , o que significa que o número de diferentes microdeformações também diminuiu, assim como a microtensão interna dos cristais. Esse fenômeno impacta na tensão média do aglomerado cristalino (NOYAN; COHEN, 1987). O processo de queda abrupta na largura à meia altura e a diminuição das tensões internas ocorreu mais de uma vez durante os ensaios de compressão, onde o critério de Von Misses é satisfeito, não como evento único, mas em posições diferentes em momentos diferentes. As magnitudes de diferentes microtensões dependem da orientação de um cristal, assim quando as tensões cisalhantes atingem o ponto máximo em um grão e uma grande quantidade de deformações plásticas são formadas, os grãos vizinhos têm mais liberdade para se deformar, até que as tensões sejam balanceadas novamente.

Note que esta não é apenas uma condição aplicável a pressões exercidas extensamente, mas para tensões internas, oriundas da nitretação. *A importância desse experimento não está apenas na experimentação fenomenológica, mas no entendimento da própria nitretação.* Em um contexto de nitretação de um aço inoxidável austenítico, teremos a expansão da rede até o instante onde as deformações plásticas começam a ocorrer, como foi observado por diversos autores (SOMERS; MITTEMEIJER, 1990b; MÄNDL et al., 2003; KEDDAM et al., 2017). O desencadeamento deste processo pode restringir as microdeformações e as microtensões em uma determinada direção  $[hkl]$  e afetar as tensões e deformações de cristais vizinhos.

Figura 3.10. Intensidades integradas normalizadas em função de FWHM, com ênfase a pontos críticos (ver texto). a) Evolução da forma dos picos da austenita  $\gamma(hkl)$  em relação à pressão. b) Evolução da forma dos picos de  $\gamma_N(hkl)$ .

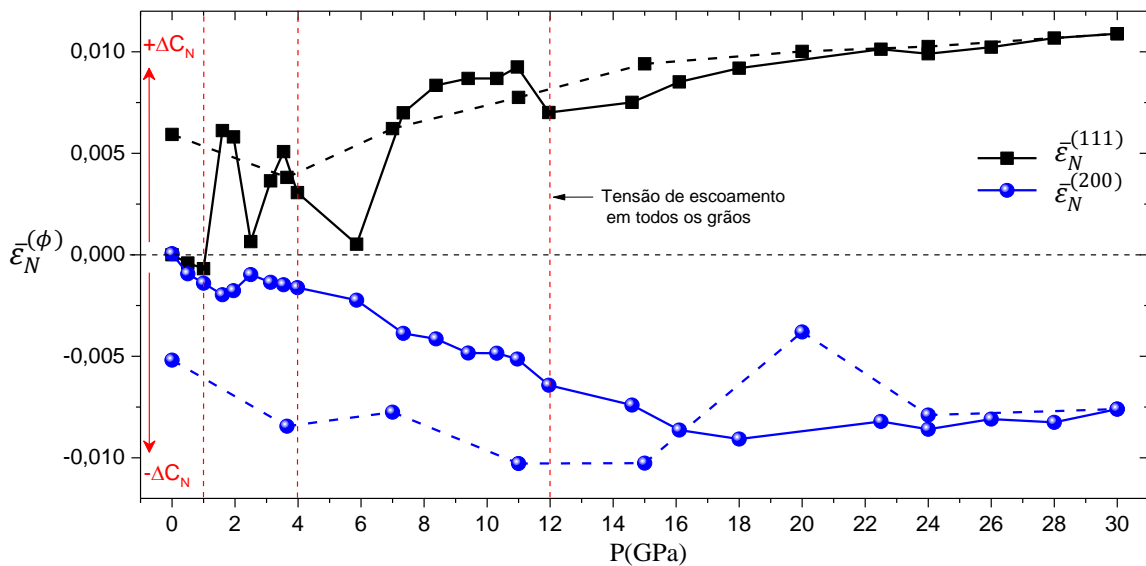


Fonte: O autor.



A partir da Eq. 1, a deformação média  $\bar{\varepsilon}_N^{(\phi)}$  devido a mudanças na concentração de nitrogênio, que por sua vez são estimuladas pela pressão externa aplicada, pode ser escrita como  $\bar{\varepsilon}_N^{(\phi)} = \frac{(\bar{a}_N^{(\phi)} - a_0^{(\phi)})}{a_0^{(\phi)}}$ , onde  $\bar{a}_N^{(\phi)}$  é a média ponderada do parâmetro da rede de  $\gamma_N(\phi)$  e  $a_0^{(\phi)}$  é o parâmetro da rede  $\gamma(\phi)$ . A partir da evolução de  $\bar{\varepsilon}_{N,P}^{(\phi)}$  com a pressão mostrada na figura 3.11, a variação de concentração de nitrogênio  $C_N$  é claramente observada através do aumento na deformação de  $\gamma_N(111)$ , enquanto diminuiu em  $\gamma_N(200)$ . Esse processo depende da faixa de pressão que escolhermos para análise, conforme indicado pelas inclinações da curva. Além disso, o  $C_N$  passou por mudanças irreversíveis, mesmo após a liberação da pressão. Este resultado confirma a migração de nitrogênio entre as direções do cristal durante o teste, como também foi demonstrado na figura 3.7.

Figura 3.11. Deformação média  $\bar{\varepsilon}_N^{(\phi)}$ , resultado de alterações da concentração de nitrogênio  $C_N$ , medida a partir dos picos de DRX  $\gamma_N$  durante os experimentos *in situ*. Os pontos conectados por linhas sólidas se referem à compressão, enquanto as linhas tracejadas são o ciclo de decompressão. Cada ponto corresponde a um difratograma da Fig. 3.5.



Fonte: O autor.

### 3.4 Transição de propriedades elásticas

As constantes de deformação  $S_{ijkl}$  (vindas da lei de Hooke  $\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$ ) podem variar de acordo com o modelo usado para determiná-las (WU et al., 2008). Os modelos Voigt e Reuss são os mais conhecidos. Ambos assumem interações entre grãos adjacentes no material, o que se adequa à situação encontrada no presente estudo, com pequenos grãos SS 316L policristalinos. O tensor de deformação do modelo Voigt requer componentes iguais em todas as direções. Por outro lado, o modelo de Reuss assume o tensor de tensão com os mesmos componentes em todas as direções (WU et al., 2008). Portanto, este último é mais adequado para o presente experimento de compressão, onde o agregado policristalino, como uma liga metálica típica, sofre uma deformação não uniforme em trabalho a frio (CULLITY; STOCK, 2001).

Embora o objetivo fosse obter compressões hidrostáticas, a variação de forma dependia não apenas das forças aplicadas ao sólido, mas também das interações ocorridas entre as superfícies delimitadoras dos grãos em contato, além do contato com o *gasket* (anel de vedação) e com o Rubi utilizado para medir a pressão. As forças entre os grãos adjacentes levaram o material a se deformar de uma maneira diferente daquela de um monocristal. As deformações plásticas podem ocorrer nos limites dos grãos, deixando-os elasticamente flexionado ou distorcido (em inglês: *elastically bent or twisted*); esses grãos também podem assumir um estado uniforme de tensão ou compressão, mas esse é um evento menos comum (CULLITY; STOCK, 2001).

Ainda que os grãos possam sofrer microtensões diferentes em grãos diferentes, neste trabalho será considerado a macrotensão média ao longo do aglomerado policristalino, o que pode ser chamado de pseudo-macro tensão (CULLITY; STOCK, 2014). Isso não será problema para fins de aproximação, pois a deformação medida também é uma média de todos os grãos do material, o que é muito semelhante à análise do DRX convencional de uma superfície nitretada relativamente grande, onde uma grande quantidade de grãos é analisada simultaneamente a partir de um único pico. Portanto, as constantes calculadas através das medidas neste trabalho foram valores médios do aglomerado policristalino.

O modelo de Reuss também é apropriado para o caso de um estado de tensão rotacionalmente simétrico. Czerwiec et. al (CZERWIEC et al., 2009) utilizaram esse recurso para analisar planos cristalinos de  $\gamma_N$  paralelos à superfície. Também empregando esse modelo, cálculos teóricos para o módulo de elasticidade do SS 316L realizados por Stinville et al.

(2011b) e Keddani et al. (2017) forneceram valores coerentes com os achados experimentais. As constantes elásticas dos cálculos baseados em Reuss resultaram em modelos de difusão, divulgados na literatura, que corroboraram os dados experimentais (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a).

Em estruturas cúbicas, as constantes elásticas de difração de raios X (XECs - *X-ray elastic constants*) se correlacionam com o módulo de elasticidade e a razão de Poisson por (GNÄUPEL-HEROLD; BRAND; PRASK, 1998; FERNANDES et al., 2015)

$$\frac{1}{E^{[\phi]}} = \frac{S_2^{[\phi]}}{2} + S_1^{[\phi]} \quad (3.16)$$

e

$$\nu^{[\phi]} = -S_1^{[\phi]} E^{[\phi]}. \quad (3.17)$$

Neste trabalho as XECs, calculadas na literatura, foram utilizadas principalmente para obter o coeficiente de Poisson teórico dependente da direção cristalina de uma estrutura cubica através da equação 3.17. As XECs estimadas a partir de  $E^{[\phi]}$  e  $\nu^{[\phi]}$  provenientes de resultados experimentais de  $-1/K^{[\phi]}$  foram utilizadas somente para fins de comparações com os valores da literatura.

O módulo de elasticidade pode ser escrito em função das constantes de deformação  $S_{ij}$  através da seguinte equação (GRESSMANN et al., 2007):

$$\frac{1}{E^{[\phi]}} = S_{11} - S_{44}[A - 1]\Gamma^{[\phi]}, \quad (3.18)$$

onde  $\Gamma^{[\phi]}$  é o *fator de orientação*, e  $A$  é *fator de anisotropia Zener* ou simplesmente fator anisotrópico, que pode ser escrito em função das constantes de deformação  $S_{ij}$  ou constantes de rigidez elástica  $C_{ij}$ ,

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = \frac{G^{[111]}}{G^{[100]}}. \quad (3.19)$$

$G^{[\phi]} = \frac{E^{[\phi]}}{2(1+\nu^{[\phi]})}$  é o módulo de cisalhamento, dependente das direções cristalinas<sup>7</sup>  $[\phi]$  (BORESI; SCHMIDT; SIDEBOTTOM, 2007; MEYERS; CHAWLA, 2009).

A Tabela 3.1 apresenta os valores de XECs, calculados (Calc.) a partir do modelo de Reuss para  $\gamma$  e  $Fe_4N$  (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011a). A tabela também

---

<sup>7</sup>  $[\phi] = [hkl]$ .

mostra valores experimentais (Exp.) para o módulo volumétrico direcional  $K^{[\phi]}$ , obtido a partir de  $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\psi}^{[\phi]} = -\frac{\Delta P}{K^{[\phi]}}$  (Eq. 3.15) e calculado para as 4 faixas de pressão diferentes (delimitadas por linhas tracejadas nas figuras 3.6, 3.7 e 3.11). A inclinação da curva  $-\frac{1}{K^{[\phi]}}$  variou para cada uma das faixas. A partir da medição de  $K^{[\phi]}$  e o coeficiente de Poisson  $\nu^{[\phi]}$  calculado pela equação 3.17, inferiu-se os módulos de elasticidade dependentes de direção  $[\phi]$ . Com  $\nu^{[\phi]}$ , também calculamos os valores das XECs e do módulo de elasticidade experimental. Empregamos a mesma metodologia para  $Fe_4N$ ; neste caso, a razão de Poisson era a mesma que para  $\gamma$ , mas foi alternada entre as direções  $[200]$  e  $[111]$ , um procedimento que é justificado a seguir.

O uso de  $Fe_4N$  como um modelo ideal para a austenita expandida é um procedimento frequentemente visto na literatura. Por exemplo, no trabalho de Tromas et al. (TROMAS et al., 2012b), o módulo de elasticidade estimado usando as constantes elásticas de  $Fe_4N$  apresentou boa concordância com as medidas de nanoindentação em  $\gamma_N$ . No entanto, no que diz respeito à determinação das propriedades *per se*, elas se limitam a proporcionalidades como  $E^{[200]}/E^{[111]}$  (STINVILLE et al., 2011b; FERNANDES et al., 2015), já que o coeficiente de Poisson de  $\gamma_N$ , dependente das direções do cristal, ainda é desconhecido.

Tabela 3.1. As XECs ( $S_1^{[\phi]}$  e  $S_2^{[\phi]}/2$ ) de  $\gamma$ , calculadas (Calc.) a partir do modelo de Reuss, obtidas de (FERNANDES et al., 2015). O coeficiente de Poisson  $\nu^{[\phi]}$  foi calculado através da equação 14,  $\nu^{[\phi]} = -S_1^{[\phi]}E^{[\phi]}$ , e o módulo de elasticidade  $E^{[\phi]}$  a partir das equações 16 e 17; essas propriedades e o módulo volumétrico direcional  $K^{[\phi]}$  são dados para cada um dos  $[\phi] = [hkl]$ . As XECs de  $Fe_4N$  foram obtidas através das equações 16 e 17 usando as *constantes de deformação*  $S_{ij}$  obtidas de (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011b). Nessa metodologia,  $\nu^{[\phi]}$  assume os mesmos valores de  $\gamma$ , porém com valores invertidos entre as direções do cristal (consulte o texto para obter detalhes). Os valores experimentais (Exp.) de  $K^{[\phi]}$  são resultados desse estudo, onde  $E^{[\phi]}$  e as XECs foram obtidas.

Fase	Faixa de P (GPa)	$[\phi]$	$S_1^{[\phi]}$	$S_2^{[\phi]}/2$	$E^{[\phi]}$ (GPa)	$K^{[\phi]}$ (GPa)	$\nu^{[\phi]}$ (Calc.)	
$\gamma$ Reuss	Calc.	200	-4,3	15,0	93	159	0,40	
		111	-0,7	4,3	278	152	0,19	
$\gamma$	$10^{-5}$ -1	200	-3,6	12,8	110	183	0,40	
		111	-0,6	3,8	312	168	0,19	
	1 - 4	200	-4,0	14,1	99	165	0,40	
		111	-0,7	4,1	292	157	0,19	
	Exp.	4-12	200	-3,1	10,9	128	214	0,40
			111	-0,7	4,6	259	139	0,19
		12-30	200	-2,4	8,4	167	278	0,40
			111	-0,4	2,4	495	266	0,19
	$Fe_4N$	Calc.	200	-2,7	7,1	226	122	0,19
	Reuss		111	-4,6	12,2	128	213	0,40
$\gamma_N$	$10^{-5}$ -1	200	-1,0	6,3	190	102	0,19	
		111	-5,4	18,8	74	124	0,40	
	1 - 4	200	-0,6	3,8	316	170	0,19	
		111	-3,2	11,2	125	209	0,40	
	Exp.	4-12	200	-0,6	4,0	296	159	0,19
			111	-2,4	8,3	169	282	0,40
		12-30	200	-0,4	2,3	510	274	0,19
			111	-2,2	7,6	184	307	0,40

Fonte: O autor.

A inversão adotada para o coeficiente de Poisson, onde  $\nu_{\gamma}^{[200]} > \nu_{\gamma}^{[111]}$  sofre uma transição para  $\nu_{\gamma_N}^{[200]} < \nu_{\gamma_N}^{[111]}$  usando os valores obtidos para  $\gamma$ , nos deu uma boa estimativa

para os módulos de elasticidade calculados a partir dos módulos volumétricos direcionais. Por outro lado, se tivéssemos empregado o coeficiente de Poisson de  $Fe_4N$  ou o mesmo de  $\gamma$  (sem qualquer modificação), o resultado final de  $E_{\gamma_N}^{[\phi]}$  obtido a partir de  $K_{\gamma_N}^{[\phi]}$  seria diferente dos resultados encontrados na literatura (STINVILLE et al., 2011a; TROMAS et al., 2012b).

O procedimento acima não foi arbitrário. Surgiu de investigações anteriores de outros autores sobre o austenita expandida com nitrogênio. Estudos teóricos relatados por Stinville et al. (2011a) e Fernandes et al. (2015) (que também adotaram, para fins de modelagem,  $Fe_4N$  como uma estrutura equivalente à  $\gamma_N$ ) forneceram as seguintes relações:  $E_{\gamma}^{[200]}/E_{\gamma}^{[111]} = 0.33$  e  $E_{Fe_4N}^{[200]}/E_{Fe_4N}^{[111]} = 1.81$ . Os valores experimentais de módulo de elasticidade obtidos por eles resultaram em razões semelhantes (STINVILLE et al., 2011b; TROMAS et al., 2012b). No presente estudo,  $E^{[\phi]}$  está relacionado às XECs através das equações 13 e 16, e depende dos respectivos coeficientes de Poisson  $\nu$ . Este, por sua vez, é uma propriedade do sólido submetido a uma tensão uniaxial ( $\nu = -\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}$ ). Sabendo-se que a relação entre deformações em diferentes direções cristalinas é inversa à do módulo de elasticidade,  $\frac{E^{[200]}}{E^{[111]}} \cong \frac{\varepsilon^{[111]}}{\varepsilon^{[200]}}$ , verifica-se que a razão entre os coeficientes de Poisson são aproximadamente iguais a razão  $E^{[200]}/E^{[111]}$  para ambas as fases  $\gamma$  e  $\gamma_N$ , porém invertidos entre as direções [100] e [111]. Ou seja, para  $\gamma$ , o valor do coeficiente de Poisson medido é  $\sim \nu$ , mas para  $\gamma_N$  o valor medido é  $\sim 1/\nu$ , em uma primeira aproximação.

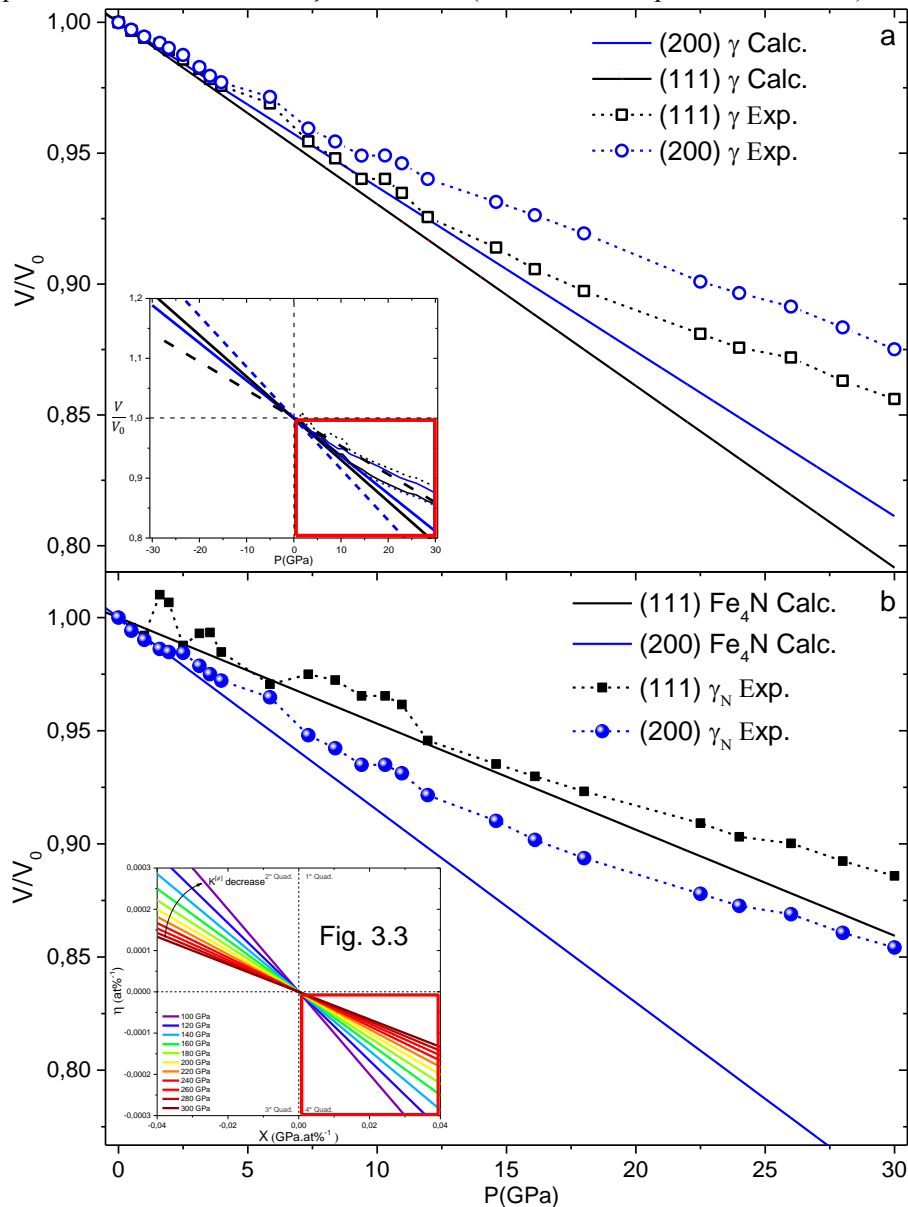
De fato, esses fenômenos foram verificados nos resultados apresentados aqui, a partir de  $\nu^{[\phi]}$  calculado com a equação 14 e apresentado na Tabela 3.1, tem-se que  $\nu_{\gamma}^{[200]}/\nu_{\gamma}^{[111]} = 2.1$  e  $\nu_{Fe_4N}^{[200]}/\nu_{Fe_4N}^{[111]} = 0.47$ . Entende-se que a inversão entre os coeficientes de Poisson direcionais das fases  $\gamma$  e  $\gamma_N$  é fortuita, pois deve existir uma dependência desta propriedade com a concentração de solutos intersticiais, o que obviamente precisa ser investigado com mais profundidade.

O módulo volumétrico direcional teórico de  $\gamma$  é dado pela desigualdade  $K_{Reuss}^{[200]} > K_{Reuss}^{[111]}$ , cuja correlação, como esperado, é inversa à do módulo de elasticidade,  $E_{Reuss}^{[200]} < E_{Reuss}^{[111]}$  (Tabela 3.1). Os resultados experimentais revelaram as mesmas desigualdades. Na primeira faixa de pressão, entre  $10^{-5}$  e 1 GPa, o módulo volumétrico direcional de  $\gamma$  foi um pouco maior do que o observado em outras faixas, possivelmente como resultado da acomodação de grãos adjacentes na amostra e entre superfícies de interface da configuração experimental (anel de vedação, rubi e diamantes). Considera-se que não ocorreram deformações plásticas muito

grandes nas faixas entre 1-4 GPa e 4-12 GPa uma vez que, nessas condições, os resultados obtidos experimentalmente para  $\gamma$  de  $K^{[\phi]}$ ,  $E^{[\phi]}$  e das XECs foram muito próximos dos valores teóricos (os valores calculados apresentados na tabela 3.1 são comparados com a literatura em outros pontos desse trabalho). Outro fato que leva essa aproximação, é a baixa variação da intensidade integrada, que pode ser observado nos pontos entre as linhas tracejadas de 1 e 12 GPa (Figuras. 3.7 e 3.10).

A figura 3.12 apresenta a curva experimental de  $\left(\frac{V}{V_0}\right)_N^{[\phi]}$  em função de  $P$  para  $\gamma[\phi]$  e  $\gamma_N[\phi]$ , bem como curvas teóricas calculadas com o módulo volumétrico direcional do modelo de Reuss (Tabela 3.1). Essa figura se refere à equação 10, com coeficiente angular  $-1/K^{[\phi]}$ ; a simulação mostrada na figura 3.3 é reproduzida novamente, para comparação, na figura 3.12. No início da compressão, quando as deformações eram principalmente elásticas, as previsões teóricas e os resultados experimentais revelaram uma concordância muito boa para ambas as fases. Entre 12 e 30 GPa,  $K^{[\phi]}$  e  $E^{[\phi]}$  divergiram dos valores de outras faixas de pressão, evidenciados na figura 3.12 por fortes mudanças nas inclinações da curva. Esse fenômeno está relacionado à resistência máxima ao escoamento e ao início concomitante de deformações plásticas (como emissão de discordâncias e bandas de deslizamento), que resultam em algum alívio da tensão. Consequentemente, o material encolheu a uma taxa diferente porque as emissões de defeitos começaram a competir e tendiam a limitar as deformações elásticas de longo alcance. Aqui, podemos vislumbrar os limites do presente modelo, que leva em conta apenas deformações elásticas e não as plásticas que vem sendo atualmente utilizadas em modelos de difusão (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016a). Esse modelo é adequado para as discussões realizadas nesse trabalho, no entanto um modelo que abrange deformações plásticas está em andamento.

Figura 3.12. Relação entre o volume medido e o volume livre de tensão  $\frac{V}{V_0}$  em função da pressão aplicada  $P$ . O volume foi estimado por  $V = a^3$ , onde  $a$  é o parâmetro de estrutura. Linhas sólidas correspondem a cálculos teóricos, inferidos a partir de  $\left(\frac{V}{V_0}\right)_N^{[\phi]} = 1 - \frac{\Delta P}{K^{[\phi]}}$ , usando os valores calculados de  $K^{[\phi]}$ , dados na Tabela 3.1, e variações de pressão de acordo com o experimento. (a) Comparação entre as curvas experimental (Exp.) e as teóricas (Calc.) de  $\frac{V}{V_0}$  em função de  $P$  para  $\gamma$  nas direções [111] e [200]. b) Curvas experimentais de  $\frac{V}{V_0}$  em função de  $P$  para  $\gamma_N$  nas direções [111] e [200], comparada com a curva teórica (Calc.) para  $Fe_4N$ . Nesse último,  $\nu^{[\phi]}$  era igual ao de  $\gamma$ , porém invertido entre as direções do cristal (consulte o texto para obter detalhes).



Fonte: O autor.

A partir dos dados da tabela 3.1 e das equações 3.16, 3.18 e 3.19, as *constantes de deformação*  $S_{ij}$  foram calculadas, e são apresentadas na tabela 3.2. As constantes foram obtidas a partir de dados médios ponderados dos picos de DRX, conforme descrito na seção



denominada “procedimento experimental da análise em altas pressões”, de modo que a camada modificada contém diferentes concentrações de nitrogênio e experimenta um gradiente de tensões e deformações em função da profundidade. Portanto, os  $S_{ij}$  da tabela 3.2 correspondem aos valores médios encontrados na camada. Ainda assim, sua relevância está em auxiliar na compreensão de alguns aspectos da natureza da formação da fase S.

Tabela 3.2. Coeficiente de anisotropia Zener  $A$  e as constantes de deformação  $S_{ij}$  ( $10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ ) calculadas (Calc.) de  $\gamma$  e  $Fe_4N$ , (GRESSMANN et al., 2007; STINVILLE et al., 2011a) e obtidas experimentalmente (Exp.) utilizando as equações 3.18 e 3.19.

Fase	Faixa de P (GPa)	$A$	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{44}$
$\gamma$ Reuss	Calc.	3,49	10,7	-4,3	8,6
$\gamma$ Exp.	$10^{-5}$ -1	3,35	9,1	-3,6	7,6
	1-4	3,47	10,1	-4,0	8,2
	4-12	2,37	7,8	-3,1	9,2
	12-30	3,49	6,0	-2,4	4,8
$Fe_4N$	Calc.	0,53	4,4	-1,4	21,7
$\gamma_N$ Exp.	$10^{-5}$ -1	0,33	5,3	-1,0	37,6
	1-4	0,34	3,2	-0,6	22,3
	4-12	0,49	3,4	-0,2	14,9
	12-30	0,31	2,0	-0,4	15,2

Fonte: O autor.

Antes da tensão de escoamento atingir todos os grãos (faixa entre 12-30 GPa), a anisotropia Zener  $A_\gamma$  para a austenita  $\gamma$  decresceu com a pressão, enquanto que  $A_{\gamma_N}$  para a fase S ( $\gamma_N$ ) aumentou. Entretanto, o fator anisotrópico foi  $A_\gamma > 1$  e  $A_{\gamma_N} < 1$  em todas as medições, conforme o esperado (GRESSMANN et al., 2007; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019b). Como mencionado anteriormente, as constantes elásticas de  $Fe_4N$  têm sido utilizadas para simular a fase  $\gamma_N$ ; este é um procedimento adequado apenas porque a anisotropia Zener (Eq. 3.19) obedece à desigualdade  $A_{Fe_4N} < 1$  enquanto que, na austenita, tem-se  $A_\gamma > 1$ , tal como normalmente é observado em metais com estrutura CFC (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019a).

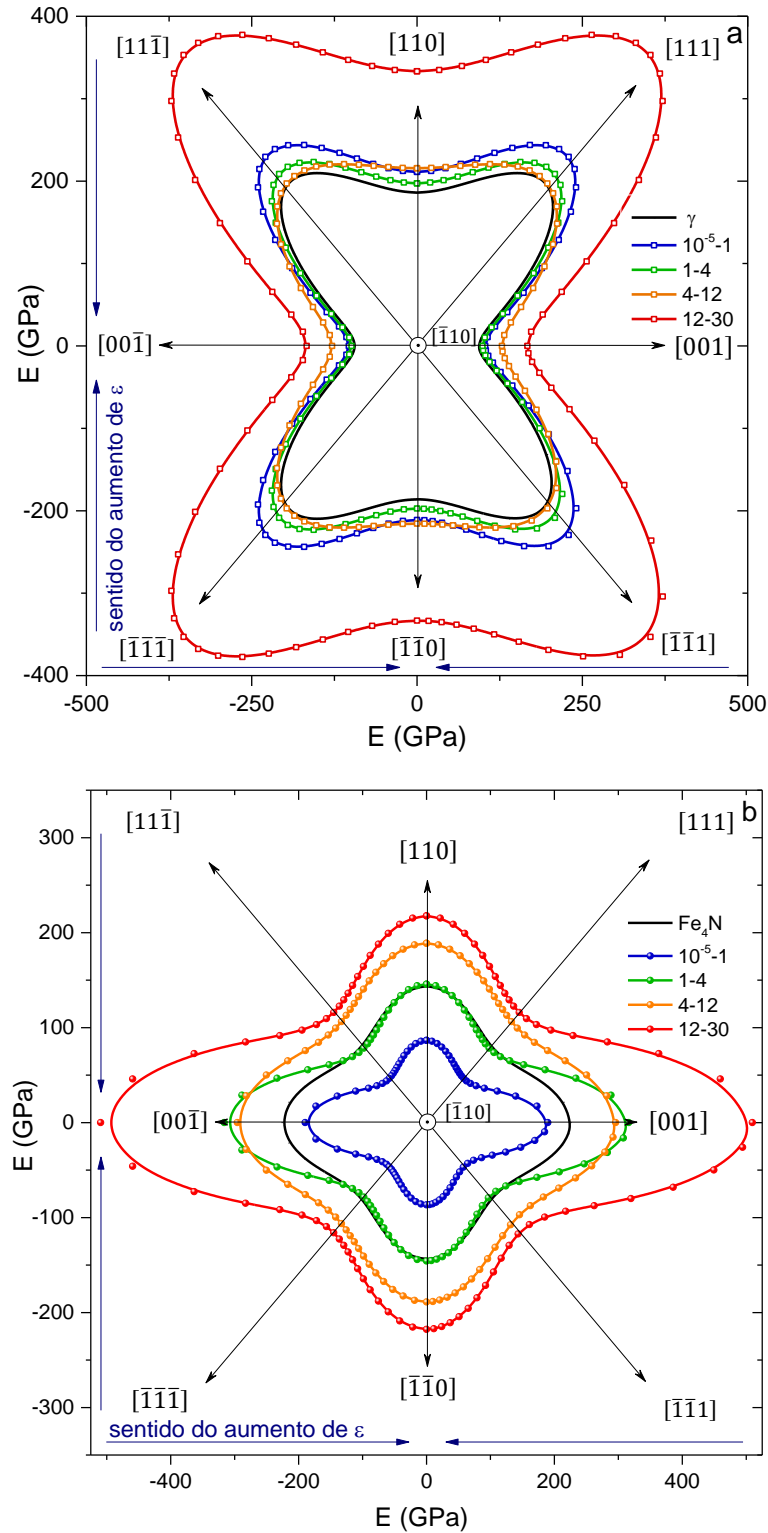
Como mencionado anteriormente, o módulo de elasticidade e o módulo volumétrico direcional sofrem uma inversão de magnitude entre as direções [111] e [200] quando  $\gamma$  é transformado em  $\gamma_N$ , como resultado de alterações nas constantes elásticas. Em algum momento durante a inserção do nitrogênio, a anisotropia de Zener deve sofrer uma transição de  $A > 1$  para  $A < 1$ . Na maioria dos casos, esse fenômeno pode ser observado logo no início dos

experimentos de nitretação, no momento em que a expansão da estrutura cristalina muda de  $\varepsilon^{[111]} > \varepsilon^{[200]}$  para  $\varepsilon^{[111]} < \varepsilon^{[200]}$ .

Construiu-se a figura 3.13 utilizando as constantes elásticas experimentais (Tabela 3.2) e a equação 3.18 para compará-las com os resultados teóricos para  $\gamma$  e para  $Fe_4N$ , obtido por Gressmann et. al (2007). A variação de pressão medida através da configuração experimental deve ser, em média, aproximadamente a mesma para qualquer direção. Assim, as figuras 3.13.a e b também representam o comportamento inverso da deformação  $\varepsilon$  em todas as faixas de pressão, tanto para  $\gamma$  quanto para  $\gamma_N$ ; quanto mais distante um determinado ponto estiver do centro da figura, menor será a deformação nessa direção.

Vamos observar o comportamento correspondente a  $\gamma$ , na figura 3.13.a. A região compreendendo as três primeiras faixas de pressão (antes da tensão de escoamento atingir todos os grãos em  $\sim 12$  GPa) revela que  $E$  diminuiu e  $\varepsilon$  aumentou com a variação de pressão para a família de direções  $\langle 111 \rangle$ , enquanto que  $E^{(\phi)}$  aumentou, e  $\varepsilon^{(\phi)}$  diminuiu para  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Tal efeito foi mais aparente na faixa de 4-12 GPa, na qual as intensidades integradas de picos de  $\gamma$  foram constantes (Fig. 3.7), o que corresponde à predominância de deformações elásticas. Na última faixa de pressão (12-30 GPa, após a tensão de escoamento na figura 3.13.a),  $E^{[\phi]}$  aumentou abruptamente com uma redução concomitante de  $\varepsilon^{[\phi]}$ , algo que foi notável nas direções  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ , sendo menos significativo em  $\langle 100 \rangle$ . Esse comportamento geral implica que a família  $\langle 111 \rangle$  se deforma mais rápido e  $\langle 100 \rangle$  se deforma mais lentamente na fase  $\gamma$ , como mostra a figura 3.12.a.

Figura 3.13. Módulo de elasticidade  $E^{[\phi]}$  em função das direções cristalinas  $[\phi]$ , representado em coordenadas polares com centro na direção  $[\bar{1}10]$ . As principais famílias de direções são as  $\langle 111 \rangle$ :  $[111]$ ,  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ;  $\langle 100 \rangle$ :  $[200]$ ,  $[001]$ ,  $[00\bar{1}]$  e  $\langle 110 \rangle$ :  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . As curvas de  $E^{(\phi)}$  foram calculadas usando a equação 3.18 com os valores de  $S_{ij}$  da tabela 3.2; as curvas teóricas de  $\gamma$  e  $Fe_4N$  (GRESSMANN et al., 2007) são as linhas pretas sólidas, enquanto as experimentais são as linhas coloridas com pontos. (a) Curvas para cada uma das quatro faixas de pressão, apresentadas na tabela 3.2, para o substrato  $\gamma$ . b) Curvas para  $\gamma_N$  (fase S).



Fonte: O autor.

Parece plausível supor que constantes elásticas de  $\gamma_N$  (Fase S) calculadas para a faixa de pressão mais baixa ( $10^{-5} - 1 \text{ GPa}$ , Fig. 3.13. b), onde as mudanças na concentração de nitrogênio foram menos significativas, são as que melhor representam a amostra nitretada. É razoável assumir isso mesmo que alguma difusão de nitrogênio possa ter ocorrido. Observe que  $E^{[\phi]}$  apresenta o valor mais baixo e  $\varepsilon^{[\phi]}$  o valor mais alto nessa faixa, caracterizada pela menor excentricidade na figura 3.13.b. Esse comportamento é confirmado pela análise da figura 3.8 na mesma faixa de pressão, em que os picos da fase S mostraram alterações muito pequenas quando comparados com a condição não compactada. Isso também se confirma pela figura 3.9, onde as deformações em direções diferentes eram muito semelhantes nas mesmas circunstâncias.

Na segunda faixa de pressões ( $1 - 4 \text{ GPa}$ ) da figura 3.13.b,  $E_{\gamma_N}$  é alongado na direção  $\langle 100 \rangle$ , que corresponde claramente a uma deformação não homogênea. De fato, como discutido anteriormente, a partir deste ponto nas figuras 3.8 e 3.11 todas as curvas começaram a divergir devido à variação de  $C_N$  com a variação da pressão. Se há mudança de concentração dependente da direção, espera-se que a curva de uma determinada faixa de pressão na figura 9.b aumente assimetricamente quando comparada à faixa anterior, estendendo-se em direção a uma determinada direção quando  $C_N$  reduz, e encurtando quando  $C_N$  aumenta. Na terceira faixa de pressão ( $4-12 \text{ GPa}$ ), a curva de  $\gamma_N$  apresentou assimetria mais significativa quando comparada às curvas anteriores. Esse comportamento se correlaciona diretamente com uma migração dependente de direção da concentração de soluto.

O módulo de elasticidade é inversamente proporcional à deformação causada pela variação da tensão. Quando os solutos intersticiais entram no sólido, eles alteram o módulo de elasticidade de uma maneira diferente para cada direção do cristal. As variações das deformações são menores em direções que apresentam a maior expansão da estrutura. Consequentemente,  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} > E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle}$ , o que é uma conclusão óbvia, já que as deformações resultantes de forças externas são menores nas direções mais expandidas pelos átomos de soluto. À medida que os solutos se deslocam na rede, as deformações produzidas por uma mesma tensão serão maiores se os átomos intersticiais migrarem para outras direções  $[\phi]$  (talvez uma direção com baixa ou nenhuma concentração de nitrogênio), levando a uma redução do módulo de elasticidade  $E_{\psi}^{[\phi]} = \frac{\Delta\sigma_{\psi}^{[\phi]}}{\Delta\varepsilon_{\psi}^{[\phi]}}$ . Este foi o caso, na figura 3.13.b, para as direções  $\langle 100 \rangle$ , no terceiro intervalo ( $4-12 \text{ GPa}$ ) quando comparado com o intervalo anterior ( $1-4 \text{ GPa}$ ), em que  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle}$  claramente diminuiu. O argumento oposto também se aplica: se os solutos expandem

uma direção específica, a deformação correspondente a uma força aplicada será menor, com o aumento concomitante do módulo de elasticidade. Este foi o caso das direções  $\langle 111 \rangle$ , quando comparadas entre as 3ª e 2ª faixas de pressão, onde  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle}$  aumenta. Aqui, o aumento da deformação nas direções  $\langle 100 \rangle$  sob compressão corresponde ao deslocamento de nitrogênio para outras direções; a diminuição da deformação  $\langle 111 \rangle$  correspondeu à migração do soluto para esta, vindo de outras direções. Esses achados demonstram que o nitrogênio tende a se deslocar para direções com maior fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]}$ , sob tensões compressivas.

Os módulos de elasticidade na primeira faixa de pressão ( $10^{-5} - 1 \text{ GPa}$ ) foram  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle} \sim 74 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} \sim 190 \text{ GPa}$ , como mostrado na tabela 3.1. Esses valores diferem dos resultados experimentais disponíveis na literatura para o mesmo SS 316L submetido à nitretação a plasma. Usando nanoindentação, Tromas et al. (TROMAS et al., 2012b) obtiveram  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle} \sim 225 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} \sim 260 \text{ GPa}$ , enquanto que Stinville et al. (STINVILLE et al., 2011b) mediram valores de  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle} \sim 220 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} \sim 240 \text{ GPa}$ . No entanto, em nosso experimento, à medida que a pressão quasi-hidroestática variou, os módulos de elasticidade também mudaram. No intervalo de 1-4 GPa, eles se tornaram  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle} \sim 125 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} \sim 316 \text{ GPa}$ , e na 3ª faixa (4 - 12 GPa), esses valores foram de  $E_{\gamma_N}^{\langle 111 \rangle} \sim 169 \text{ GPa}$  e  $E_{\gamma_N}^{\langle 100 \rangle} \sim 296 \text{ GPa}$ . Observe que nessas três faixas, caracterizadas por um comportamento elástico predominante ( $10^{-5} - 12 \text{ GPa}$ , Fig. 3.7), os módulos de elasticidade se aproximavam cada vez mais daqueles medidos por nanoindentação.

Sobre a anisotropia cristalina da fase S, Seção 3.1 a alteração da entropia  $\Delta S$  deve ser zero no regime elástico, a menos que a concentração do soluto  $\Delta C_N$  varie. Em um regime elástico em que a concentração de soluto varia, a mudança de entropia não é zero. Tal situação foi observada nas faixas de pressão de  $10^{-5} - 12 \text{ GPa}$ , com comportamentos elásticos predominantes. A concentração de nitrogênio variou com os incrementos de tensão produzidos pela pressão externa aplicada, o que influenciou diretamente o módulo de elasticidade medido, conforme mencionado anteriormente.

Como exemplo de situação de tensão-deformação, é possível sugerir que esse efeito ocorra em testes de indentação. Nessa metodologia, o módulo de elasticidade é proporcional à rigidez  $S = dP/dh$  (onde  $h$  é a profundidade de penetração), e também depende da área de contato por  $A_c^{-1/2}$ ; o primeiro é medido no segmento de descarregamento de um teste de penetração (OLIVER; PHARR, 2004). As tensões hidroestáticas responsáveis pelas deformações elásticas sob a ponta certamente alteram  $C_N$  de maneira irreversível, com

consequências para o módulo de elasticidade da fase S medido. O que resta saber é o quanto isso influencia na precisão das medidas.

Os resultados experimentais desse estudo confirmaram, indiretamente, a ocorrência do deslocamento anisotrópico de átomos de soluto induzida por tensão (HE et al., 2005; GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011). A camada da fase S produzida por nitretação geralmente apresenta uma concentração uniforme de nitrogênio com a profundidade até uma certa profundidade, quando ela passa a decrescer rapidamente (MÄNDL, 2007; MANOVA et al., 2011; MICHAL et al., 2014). Isso resulta, aproximadamente, em um estado de tensão rotacionalmente simétrico e em um estado de deformação assimétrico. Ambos os efeitos favorecem a migração de nitrogênio para valores mais baixos de  $\Gamma^{[\phi]}$ , como é visto no 2º quadrante da figura 3.3. Como discutido anteriormente, o coeficiente angular da Eq. 10 ( $\eta_{\psi}^{[\phi]} K^{[\phi]} = -X_{\psi}^{[\phi]}$ ), dado por  $-1/K^{[\phi]}$ , é a variável responsável por determinar qual das direções do material é capaz de sofrer a deformação mais rápida, governando a expansão induzida por soluto intersticial (2º quadrante da figura 3.3) e compressão (4º quadrante da figura 3.3).

A mudança de  $K^{[\phi]}$  e  $E^{[\phi]}$  com a inserção do soluto é crucial para o entendimento da formação da fase S e suas propriedades únicas, bem como para obter informações sobre por que elas não são observadas em outras estruturas cristalinas. A hipótese é que a chamada saturação colossal da fase S é possível devido a uma transição da expansão de primeira ordem para a expansão de segunda ordem, que está ligada às transições do fator anisotrópico  $A$ , não observadas em outras estruturas. A transição implica que

$$S_{44} < 2(S_{11} - S_{12}) \rightarrow S_{44} > 2(S_{11} - S_{12}). \quad (3.20)$$

Provavelmente não é uma transição suave, porque o parâmetro da rede pode sofrer mudanças bruscas. A transição a que nos referimos foi indiretamente observada em experimentos relatados por Manova e colaboradores (MANOVA et al., 2011). Eles mostraram diferentes expansões  $\gamma$  sob baixo e alto fornecimento de nitrogênio à superfície. A baixa concentração de nitrogênio resultou em expansões de 3,8% e 3% para (111) e (200), respectivamente, enquanto a alta concentração gerou expansões de 7% e 8,8% para os mesmos planos (MANOVA et al., 2017a). Um efeito semelhante foi relatado para uma variação abrupta do parâmetro de rede em função da concentração de nitrogênio (WU et al., 2014). Estes estudos são fortes candidatos para demonstrar o fenômeno da transição do fator anisotrópico  $A$  (Eq. 3.20) que, em relação ao

módulo de elasticidade, é ilustrada pela transição de um padrão apresentado na figura 3.13.a para um padrão mostrado na figura 3.13.b.

Direta ou indiretamente, os efeitos da transição do fator anisotrópico explicam mudanças em  $K^{[\phi]}$  e  $E^{[\phi]}$  e, portanto, mudanças no fator anisotrópico (Eq. 3.20), uma vez que as deformações são dependentes das direções dadas pela equação 3.15 ( $\eta_{\psi}^{[\phi]} K^{[\phi]} = -X_{\psi}^{[\phi]}$ ). Provavelmente, o efeito não é permitido nas transições de primeira ordem, que envolvem estruturas cristalinas não regidas pela conversão mostrada na equação 3.20, na presença de nitrogênio intersticial.

### 3.5 Conclusões sobre a anisotropia da fase S

O modelo proposto para discutir a anisotropia da fase de austenita expandida com nitrogênio, dada por  $\eta_{\psi}^{[\phi]} K^{[\phi]} = -X_{\psi}^{[\phi]}$ , descreve razoavelmente bem a expansão de rede de primeira ordem por solutos intersticiais, bem como a fase S ( $\gamma_N$ ), que é denominado de expansão de segunda ordem. O modelo também explica a migração direcionada de nitrogênio na fase S, quando é submetida à compressão quase hidrostática, um expediente que funciona como ponto de ancoragem para o entendimento da expansão anisotrópica durante a nitretação. A transição da expansão de primeira ordem para a de segunda ordem (fase S) é caracterizada por uma inversão de magnitudes relativas, entre direções cristalinas, do módulo volumétrico direcional  $K^{[\phi]}$ , onde  $K_{\gamma}^{(100)} > K_{\gamma}^{(111)}$  se torna  $K_{\gamma_N}^{(100)} < K_{\gamma_N}^{(111)}$ , enquanto o módulo de elasticidade transita de  $E_{\gamma}^{(100)} < E_{\gamma}^{(111)}$  para  $E_{\gamma_N}^{(100)} > E_{\gamma_N}^{(111)}$ . Um comportamento oposto entre  $K^{(\phi)}$  e  $E^{(\phi)}$ , onde o valor experimental de  $K_{\gamma_N}^{(\phi)}$  aumenta em função do fator de orientação  $\Gamma^{[\phi]}$  enquanto que  $E_{\gamma_N}^{(\phi)}$  diminui com  $\Gamma^{[\phi]}$ , levam à conclusão de que a razão direcional de Poisson também sofre inversão das magnitudes relativas durante a formação da fase S.

Em  $\gamma$ , a taxa de deformação nas direções  $\langle 111 \rangle$ , são mais rápidas do que em  $\langle 100 \rangle$ , o que explica a razão das rápidas expansões iniciais em direções  $\langle 111 \rangle$  durante a nitretação. Nessas condições de expansões de primeira ordem, com baixa concentração de nitrogênio  $C_N$ , o coeficiente de expansão volumétrico por soluto intersticial é regido pela desigualdade  $\eta_N^{[111]} > \eta_N^{[200]}$ . Diferentemente, quando  $C_N$  é maior, as deformações são mais significativas em direções com baixos valores de  $\Gamma^{[\phi]}$ , obedecendo a desigualdade:  $\eta_N^{[111]} < \eta_N^{[200]}$ .

Inversões da magnitude relativa observadas nas propriedades elásticas, entre as direções de cristal [111] e [200], surgem da inversão do fator de anisotropia de Zener de  $A_\gamma > 1$  para  $A_{\gamma N} < 1$ , que é uma propriedade intrínseca da austenita nitretada. Possivelmente, a afinidade de Cr e N fornece condições para que as tensões internas causadas por solutos intersticiais atinjam níveis muito superiores aos permitidos em outras estruturas, com solutos do mesmo tipo ou diferentes; isso ainda deve ser investigado com mais profundidade.

Observa-se a redistribuição de nitrogênio induzida por tensão a temperatura constante, mesmo no regime elástico. Esse fenômeno tem consequências nos métodos utilizados para determinar as propriedades elásticas que envolvem ciclos de tensão-deformação, uma vez que promovem variação irreversível da entropia na fase S como resultado de alterações na  $C_N$ . Assim, o módulo de elasticidade evolui com as tensões aplicadas ao sólido, afetando sua determinação. No entanto, não se sabe ao certo o quanto essa redistribuição de solutos pode influenciar na medida.

Da mesma forma, nos experimentos de compressão de até 30 GPa, as propriedades elásticas da fase S são marcadas por diferentes faixas de pressão devido a variações no comportamento do material. Sob baixas pressões quase-hidroestáticas (condição mais próxima da condição atmosférica), as constantes elásticas medidas para a fase S foram de  $S_{11} = 5,3$ ,  $S_{12} = -1,0$  e  $S_{44} = 37,6$ , (em  $10^{-3} GPa^{-1}$ ), em boa concordância com previsões teóricas; os módulos de elasticidade medidos para o substrato  $\gamma$  são  $E_\gamma^{[200]} = 110 GPa$  e  $E_\gamma^{[111]} = 312 GPa$ , e para a fase S,  $E_{\gamma N}^{[200]} = 190 GPa$  e  $E_{\gamma N}^{[200]} = 74 GPa$ .

Um achado adicional foi a possível formação de nitreto de cromo ( $Cr_2N$ ) na faixa de pressão de 14-22 GPa, possivelmente uma fase instável, para confirmar essa transição de fase, experimentos adicionais devem ser feitos.



## 4 EVOLUÇÃO TÉRMICA

Nesse capítulo se abordará a evolução térmica da austenita expandida de amostras com diferentes composições químicas, variando-se os principais elementos de liga nesses aços inoxidáveis, Cr e Ni. Comparou-se também os diferentes tratamentos de implantação de íons por imersão em plasma (PIII, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*), alterando-se principalmente as taxas de fornecimento de N à superfície e a taxa de difusão do N retido em direção ao substrato. Os experimentos de tratamento térmico foram realizados *in situ* com radiação sincrotron no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

### 4.1 Análise da deformação em função da temperatura

No estudo da fase S, considera-se que um dos problemas que ainda carecem de entendimento é a dinâmica da transição da austenita expandida de baixa concentração de N para a austenita expandida de alta concentração de N (MANOVA et al., 2017a). Há muitos trabalhos relatando efeitos anisotrópicos, e inclusive a ocorrência de picos duplos da fase S (MANOVA et al., 2017a). No trabalho mais recente nesse tópico (CHE et al., 2019) várias composições diferentes de aços austeníticos foram nitretadas, as quais apresentaram porcentagens de Cr entre 0 e 17,66 % em peso, e de Ni entre 12,6 e 27 % em peso. Embora a variação de Ni tenha alterado ligeiramente a forma e posição dos picos, as maiores mudanças ocorreram conforme a quantidade de Cr foi reduzida, de modo que a formação de um pico duplo foi evidenciada. Nesses experimentos também se observou que a deformação da rede cristalina, foi maior em regiões próximas à superfície, de acordo com as medidas de concentração de N (CHE et al., 2019). Embora o trabalho seja relevante, a explicação do pico com maior deformação é atribuída a uma ordenação de longo alcance (que corresponde a uma longa cadeia de interstícios octaédricos comportando átomos de N e ligados entre si), e por sua vez, o pico da fase expandida com menor deformação é atribuída a uma ordenação de curto alcance, o que provavelmente está correto. No entanto, a complexidade desse problema vai além dessa explicação, como foi dito nos capítulos anteriores. A algum tempo vem sendo discutida na literatura uma possível correlação entre a fase S e o fator anisotrópico  $A$  (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2000). Embora essa correlação não tenha ainda sido explorada com mais profundidade, no artigo de revisão de (MANOVA et al., 2017a), os autores sugerem que um experimento com menor taxa de fornecimento de N deve ser feita para mostrar o momento de transição. Como foi mostrado

no capítulo anterior, a anisotropia influencia diretamente a expansão da fase S, com expansões de primeira ordem, onde  $A > 1$ , e de segunda ordem, onde  $A < 1$ . Os picos duplos observados em alguns trabalhos na literatura talvez possam ser explicados pela transição de  $A > 1$  para  $A < 1$ , o que obviamente implica em uma condição energeticamente desfavorável quando  $A \cong 1$  (o que será observado nos resultados experimentais, adiante).

No entanto, com as análises feitas no capítulo anterior, e assumindo que o fluxo de N na rede (difusão), depende apenas das condições encontradas no material (como composição, temperatura e tensões elásticas e plásticas na estrutura), é possível idealizar um experimento que não necessite de medidas de raio X durante a nitretação, mas sim depois dela.

A camada de difusão é da ordem de  $\mu m$ , sendo muito maior que a parte da superfície que sofre danos como diversos tipos de defeitos ocasionados pela interação íon-sólido, até que o íon seja desacelerado<sup>8</sup>, o que ocorre na faixa de nanômetros (DE OLIVEIRA, 2016). Portanto é razoável assumir que alguns parâmetros experimentais controlam apenas aspectos relacionados ao fluxo de N (que depende da faixa de energia usada), daqueles que realmente entram e permanecem no material. Esse é justamente o caso dos parâmetros que compõem a energia média dos íons por pulso  $E_p = I_i V L^9$ .

Desse ponto de vista, não é necessário fazer medidas de raio X durante a nitretação; no lugar disso, pode-se empregar tratamentos térmicos com atmosfera inerte, nos materiais tratados por nitretação. Como foi visto no capítulo 2, a quantidade de N retida, e conseqüentemente a deformação causada pelo N, depende da composição, mais especificamente da razão da porcentagem em peso de  $\frac{Cr}{Ni}$  (Cap.2). Por sua vez, a quantidade de N retida depende do fluxo de entrada do N e da difusão.

Experimentos de evolução térmica *in-situ* foram realizadas no LNLS, com três aços de composições diferentes de  $\frac{Cr}{Ni}$ , submetidos a diferentes tratamentos por PIII, que proporcionaram distribuições de N variadas. Estes experimentos também permitiram avaliar a estabilidade e a evolução térmica da fase expandida em ligas com proporções variadas de  $\frac{Cr}{Ni}$ , o que é um tema de interesse para se delimitar as condições de trabalho das superfícies nitretadas de aços inoxidáveis.

---

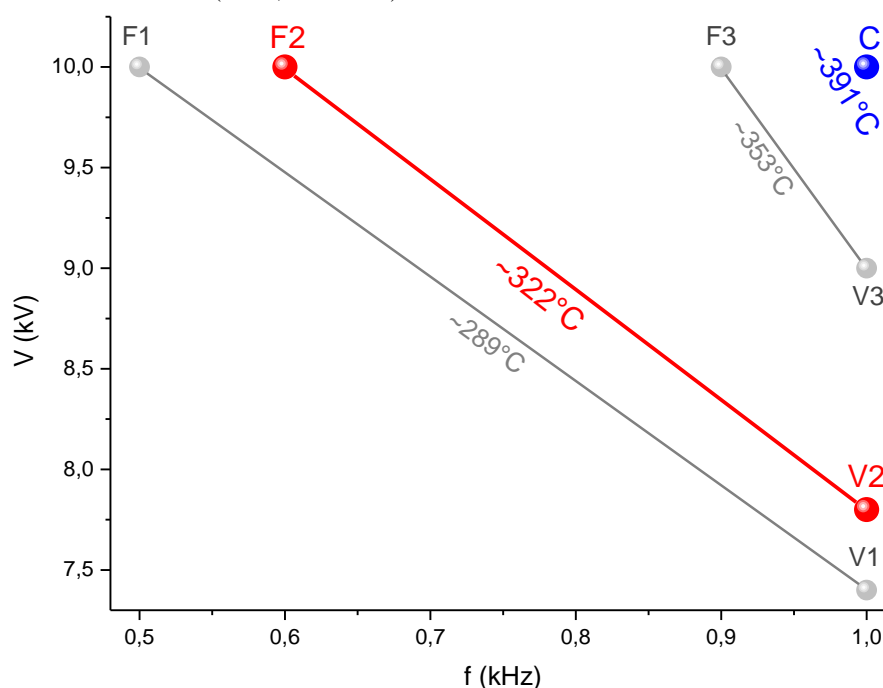
<sup>8</sup> Para mais informações sobre as interações íon-sólido, ver anexo A.

<sup>9</sup> Detalhada no capítulo 2.

## 4.2 Procedimento experimental da evolução térmica

O experimento de evolução térmica envolveu 9 amostras, das 27 condições de tratamento definidas no capítulo 2, dos aços AISI 316L, AISI 310S e duplex 2205, das quais 6 receberam tratamento por PIII à mesma temperatura, porém sob diferentes condições de implantação definidas pela energia média de íons por pulso  $\bar{E}_p$ . As amostras foram: D-V2, 316L-V2 e 310S-V2, e também D-F2, 316L-F2 e 310S-F2, onde o número 2 representa a temperatura de 322°C e as letras V e F os parâmetros de tensão e frequência que foram ajustados em cada condição de tratamento para que a temperatura fosse a mesma (Fig. 4.1 e Tab. 4.1). A terceira condição corresponde às amostras C (D C, 316L C e 310S C) que são o ponto comum entre os tratamentos, com ~10 kV, ~1074 Hz e ~37  $\mu$ s e temperatura de ~391 °C.

Figura 4.1. Gráfico com parâmetros experimentais nominais utilizados em cada tratamento. Onde os números 1, 2 e 3 representam temperaturas diferentes, ~289, ~322 e ~353 °C respectivamente. Para as condições F (F1, F2 e F3) a tensão é constante ~10 kV. Para as amostras V (V1, V2 e V3) a frequência é constante ~1,07 kHz. E C é o ponto comum, onde a tensão e frequência de tratamento atingem os valores máximos utilizados, de ~10 kV e ~1,07 kHz. Os tratamentos analisados são apenas os pontos coloridos e vermelho e azul, onde em cada ponto, 3 aços foram tratados simultaneamente (310S, 316L e D).



Fonte: O autor.

Tabela 4.1. Condições de tratamento das amostras usadas nesse capítulo, com as mesmas cores da figura 4.1 que contém os parâmetros nominais do sistema de PIII.

<i>Nomenclatura</i>	Temperatura média	$T(^{\circ}C)$	$\int V(t)dt = VL (V\mu s)$	$I (A)$	$f (Hz)$
F2	322	$316 \pm 4$	$0,37 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	891
V2	322	$328 \pm 10$	$0,34 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	1074
C	391	$391 \pm 9$	$0,37 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,05$	1074

Fonte: o autor.

Cada uma dessas amostras foi submetida a um tratamento térmico na temperatura de 500°C, obtendo-se, a cada 10 min, um padrão de difração de raios X. As medidas foram feitas na linha XRD2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O feixe foi incidido nas amostras com um ângulo fixo de 10 graus e energia de 7 keV ( $\lambda \cong 1,7712 \text{ \AA}$ ). As amostras foram tratadas em uma câmara com janela de Kapton para a passagem do feixe, com fluxo constante de He, com a junção do termopar posicionado sob a região central da amostra.

O objetivo do experimento foi analisar a evolução térmica à temperatura constante, por isso o procedimento de aquecimento foi realizado o mais rapidamente possível, com taxa de aquecimento de 25 °C/min e tempo total para o equilíbrio térmico de 25 min. Após atingir-se a temperatura de tratamento, esta foi mantida durante 3,5 h, e em seguida a câmara foi resfriada naturalmente. Empregou-se um detector linear Mythen, com feixe de raio X ajustado de modo que toda sua luminosidade atingisse somente a superfície da amostra.

Também foi realizada uma análise da espessura da camada da maioria das amostras, antes do tratamento térmico (AT) e depois do tratamento térmico (DT), onde as amostras foram cortadas em um ângulo próximo a 90°, perpendicular à superfície nitretada. As secções transversais foram lixadas e polidas, em seguida submetidas a ataque com reagente Murakami. As espessuras foram medidas a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FEG, do inglês: *Field Emission Gun*).

### 4.3 Evolução térmica

A evolução térmica, no contexto desse trabalho, envolve duas etapas. Uma delas é a transição de fases, e a outra é a maneira como a anisotropia, observada durante a difusão de N, pode auxiliar na compreensão da formação da fase S ( $\gamma_N$ ). A correlação entre os parâmetros utilizados na PIII e composição dos materiais é fundamental para uma compreensão mais ampla sobre a evolução térmica dependente desses parâmetros. Por esses motivos essas correlações serão resgatadas a cada passo da discussão, conforme necessário.

#### 4.3.1 Influência da $E_p$ nas amostras tratadas por PIII antes do tratamento térmico

Em um sistema de PIII, sem aquecimento externo, o parâmetro  $\bar{E}_p = I_i V_T L$  (onde  $I_i$  é a corrente de íons  $V_T$  é a tensão aplicada no cátodo e  $L$  é a largura de pulso, equação. 2.2, capítulo 2) é o responsável pela distribuição de energia dos íons e pelo aquecimento (conforme foi tratado no capítulo 2 e apêndice A). As amostras V2 e F2 foram tratadas à mesma temperatura, no entanto  $\bar{E}_p$  é menor para a condição V2 em comparação com a condição F2 (Fig. 4.1), o que significa que a energia média fornecida aos íons por pulso é menor para V2. No entanto, a frequência é maior, o que aumenta o fluxo de íons na superfície do alvo e iguala a potência fornecida ao cátodo, resultando na mesma temperatura (MANOVA; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2001). Para a condição F2, a frequência é, portanto, o fluxo iônico é menor, mas a tensão é maior.

Pode-se interpretar  $\bar{E}_p$  como um conjunto de parâmetros que controla o fluxo efetivo de soluto na rede de um material, em um sistema sem aquecimento externo. A explicação do porquê o conjunto de parâmetros representado por  $\bar{E}_p$ , é mais adequado para o controle do fluxo efetivo de um sistema como esse, está no capítulo 2 e no apêndice A. Obviamente, a condição V2 fornece um número maior de íons à superfície do que F2, no entanto a energia média da condição F2 é maior do que V2. Portanto o fluxo de íons efetivo de F2 será maior do que V2; como visto no capítulo 2, o *sputtering* causado por nitrogênio em aço inoxidável é menor para tensões mais altas (nessa faixa específica de tratamento), assim como a quantidade de íons retroespalhados, como estimado pela simulação SRIM (Apêndice A).

As condições de menor energia e maior fluência de íons (do plasma para o material) da condição V2 favorecem o aumento da taxa de *sputtering*, assim como o retroespalhamento de

partículas incidentes. A baixa energia faz com que o N se aloje em baixas profundidades, e a alta taxa de *sputtering* remove parte dessa superfície que havia sido expandida por N. Essa competição entre a formação da camada e a taxa de *sputtering* limita o crescimento da camada (MÄNDL; MANOVA; RAUSCHENBACH, 2002; PEDRAZA et al., 2005). Entretanto, como a fluência (do plasma para o material) é alta, a deformação  $\varepsilon$  inicial de V2 é maior do que em F2 na região implantada. Tal fenômeno poderá ser observado nas próximas seções, logo no início da evolução térmica (Fig. 4.5) pelos deslocamentos angulares da fase expandida, presente em todas as amostras, e também é observado claramente nas análises do capítulo 2.

#### 4.3.2 Transições de fase

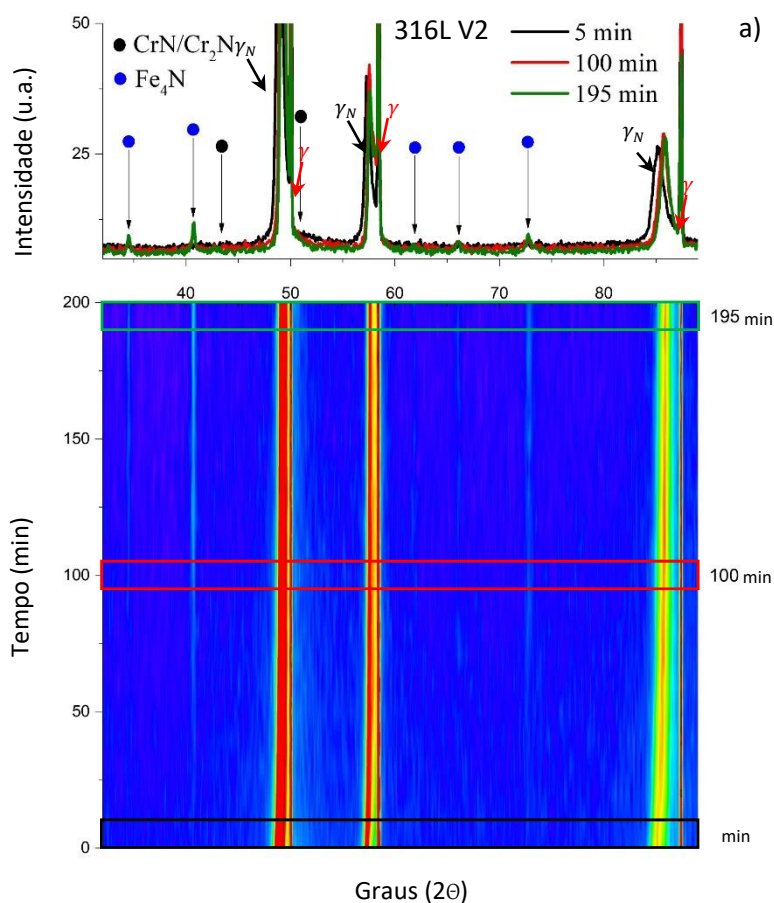
Para uma análise adequada e sem necessitar de grandes quantidades de gráficos repetitivos, a análise das transições de fase será realizada da seguinte forma: (i) as diferentes superfícies nitretadas (F2, V2 e C) serão comparadas para o aço inoxidável AISI 316L, que apresenta razão  $\frac{Cr}{Ni}$  na sua composição que é intermediária entre os materiais estudados; (ii) para se comparar a influência de diferentes composições químicas nos efeitos térmicos, os três materiais (AISI 316L, AISI 310 e aço duplex) serão confrontados para a mesma condição de nitretação F2, que é intermediária em termos de  $E_p$ .

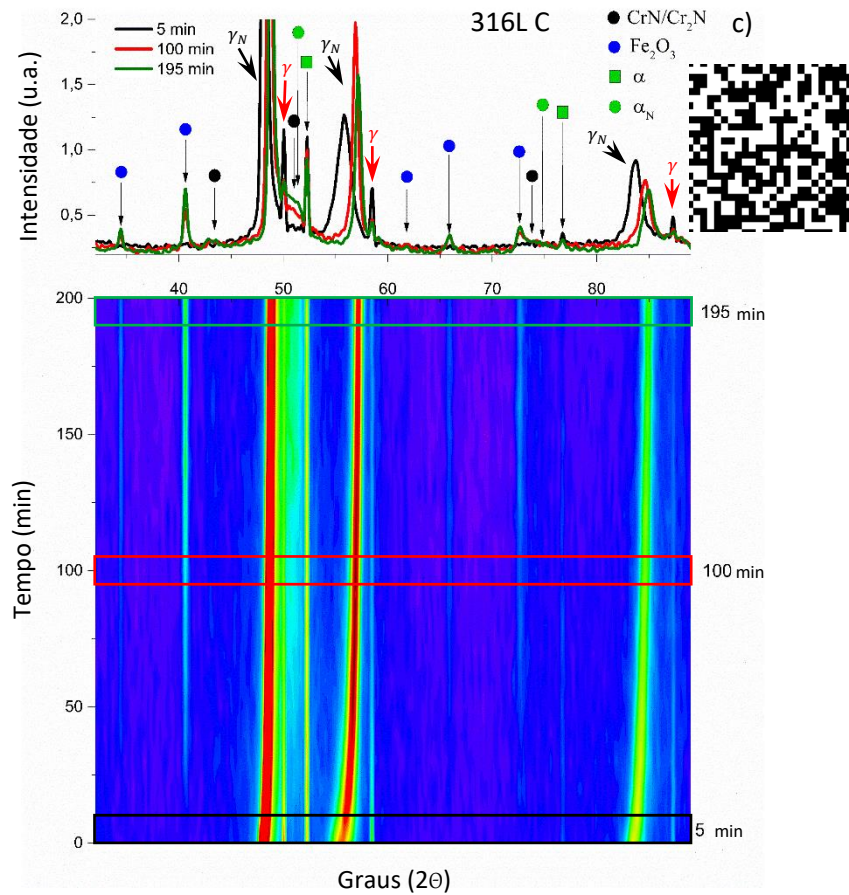
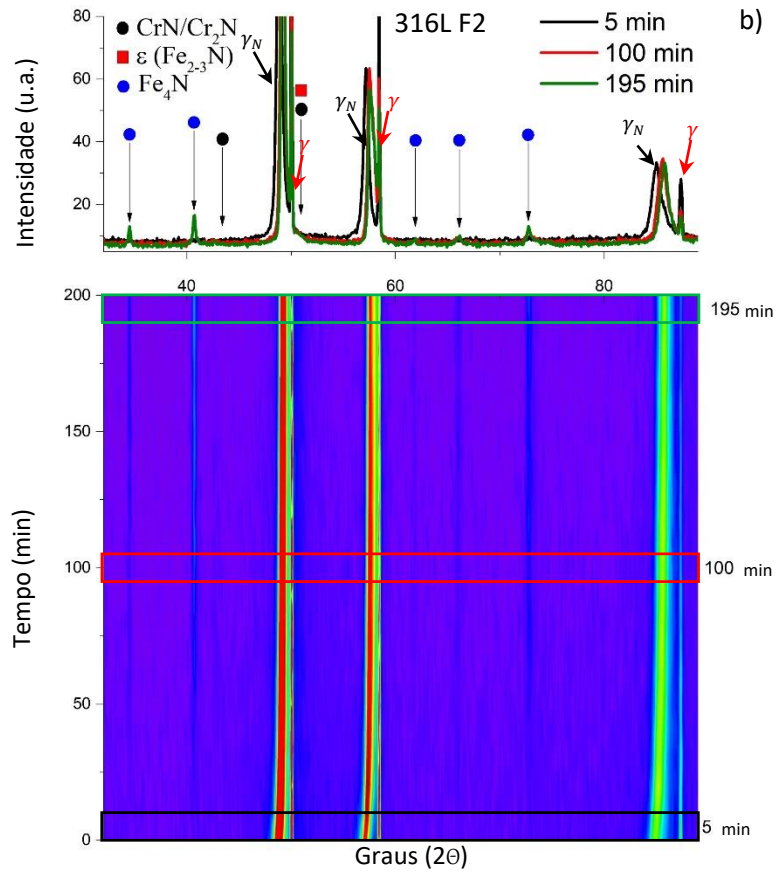
O objetivo desses gráficos (figuras 4.2 e 4.4) é analisar apenas a transição de fase. Embora  $\gamma_N$  esteja indicada nessas figuras, o devido enfoque na variação de deformações de  $\gamma_N$  será dado na próxima seção, ainda neste capítulo. Tanto a quantidade total de N retido no material como a espessura da camada foram proporcionais a  $E_p$ , seguindo a seguinte ordem para esses casos:  $E_p^{V2} < E_p^{F2} < E_p^C$ . Essa quantidade total de N retida (dose) é proporcional à intensidade integrada dos picos da fase S, como explicado em (DE OLIVEIRA et al., 2018), e também à espessura da camada, que foi medida na seção transversal dos aços antes e depois do tratamento térmico, para a maioria das amostras tratadas (Tabela 4.2 e figura 4.3).

As figuras 4.2. a, b e c, mostram a evolução temporal de cada condição de tratamento V2, F2 e C para o aço 316L sob aquecimento em 500 °C. Além da correlação entre a quantidade de N retido e a espessura da camada, a deformação média na rede, que será abordada em detalhes na seção 4.3.2 (figura 4.7), apresentou inicialmente a seguinte ordem:  $\varepsilon^{F2} < \varepsilon^{V2} < \varepsilon^C$ . Note que a condição de nitretação V2 proporcionou uma camada mais fina ao aço AISI 316L, de  $\sim 0,8 \mu m$ , mas uma deformação maior do que para a F2, que resultou numa camada

mais espessa nessa última condição, com cerca de  $1,2 \mu m$ , porém originando deformação menor na rede. Na condição C algumas alterações foram mais significativas devido à maior temperatura de implantação e fluência de íons. Com o aquecimento, após a estabilização da deformação média, o conjunto de amostras assumiu a desigualdade  $\varepsilon^{V2} < \varepsilon^{F2} < \varepsilon^C$ , invertendo a magnitude de  $\varepsilon^{F2} < \varepsilon^{V2}$  para  $\varepsilon^{V2} < \varepsilon^{F2}$ .

Figura 4.2. Evolução temporal do tratamento térmico em  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  realizado no aço 316L nitretado sob diferentes condições de implantação e, conseqüentemente, diferentes distribuições de N. A escala de cores indica a intensidade relativa dos picos de cada difratograma registrado a cada 10 min de um total de 20 medidas obtidas durante os 200 min de aquecimento. Destacam-se três regiões nos gráficos, com seus respectivos difratogramas obtidos no início, meio e fim da isoterma, em 5, 100 e 195 min, respectivamente. a) Condição V2. b) Condição F2. c) Condição C. Ver figura 4.1 para mais informações sobre os parâmetros. Para a amostra 316L C, que é a condição que mais transitou de fase, há uma simulação que pode ser acessada pelo QR Code.





Fonte: O autor



No entanto, ao se comparar esses dois casos nas figuras 4.2.a e b, é possível afirmar que não houve diferenças significativas em relação à transição de fases durante a isoterma, formando-se apenas óxido de Fe ou de Cr, que é comum quando o experimento conta apenas com o fluxo de gás inerte, na tentativa de reduzir a formação de óxidos. Na condição C, para a qual a espessura da camada e a deformação da rede foram as maiores (Fig. 4.2.c), observa-se claramente a presença de ferrita  $\alpha$ , que não foi observada nas análises do capítulo 2 (provavelmente porque, naquele caso, o ângulo de incidência do feixe foi maior, de  $30^\circ$ ). No experimento *in-situ*, utilizou-se o ângulo de incidência fixo, de  $10^\circ$ , possivelmente indicando a formação de  $\alpha$  próximo à superfície, a qual se manteve durante a isoterma.

Provavelmente a formação de  $\alpha$  ocorreu durante a implantação devido à grande quantidade de N retida na superfície, o que permitiu que a energia livre de Gibbs atingisse seu limite para a transição de fase. Ainda na amostra 316L C, é possível ver os picos de  $Cr_{1-2}N$  (representados pelas bolinhas pretas). Geralmente essa decomposição da fase S ( $\gamma_N$ ) é acompanhada de um empobrecimento de Cr na matriz, gerando um novo arranjo cristalino  $\gamma_N \rightarrow Cr_{1-2}N + \alpha$  (MÄNDL et al., 2014; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

No entanto, existe a possibilidade de que  $\alpha$  seja formada durante o polimento devida a tensão gerada durante o atrito, mas para o aço 316L esse processo parece não ser tão comum. No início da isoterma, os picos de  $Cr_{1-2}N$  não são aparentes, o que leva à hipótese de que, inicialmente, o nitreto de Cr poderia estar distribuído em aglomerados muito pequenos ao longo da superfície. Ao longo do tratamento esses pequenos aglomerados foram aumentando e possivelmente se juntado e formando aglomerados maiores, a ponto de poderem ser detectados na medida de raio X.

A transição de fases ocorre durante a nitretação a baixas temperatura, por que em alguns casos, como na 316L C (Fig. 4.2.c) a taxa de entrada de N em uma superfície gaussiana é maior do que a saída, fazendo com que haja um aumento na concentração retida, ou seja,  $g = \left(\frac{\partial C_N}{\partial t}\right) > 0$  (Eq. 2.24, Cap. 2, repetida abaixo),

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} - L\nabla^2\mu_N = g. \quad (4.1)$$

O termo  $g$ , como foi visto no capítulo 2, pode ser escrito como  $g = \left(\frac{\partial C_N}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial J_N}{\partial V}\right)$  (Eq. 2.31), onde, nesse caso a variação de volume diminui para uma condição onde o fluxo de entrada de N aumenta. O fato da variação do volume diminuir significa que a expansão está chegando ao seu limite (a variação volumétrica cresce com uma função do tipo  $\ln(x + 1)$ , onde  $x > 0$  é

uma função do volume; essa é apenas uma tentativa aproximação da função de expansão apresentada por (MANOVA; MÄNDL, 2017), não é definitiva), mas o volume aumenta. A variação infinitesimal da concentração é escrita como:  $dc_N = \frac{\partial n_N}{\partial V} = \frac{1}{\eta}$ , onde o  $\eta$ , é dado por:

$$\eta = \left( \frac{\partial V}{\partial n_N} \right) = \frac{\partial \bar{G}_N}{\partial P} = \frac{\partial \bar{\mu}_N}{\partial P} \quad (4.2)$$

Onde pode-se escrever  $d\bar{G}_N = \eta dP$  (é claro que a deformação pode aumentar ou diminuir dependendo da direção de uma estrutura já expandida por N, como foi visto no capítulo 3, mas, em geral, a variação infinitesimal do volume em relação a variação de N, diminui, enquanto que o volume, por si só, aumenta). Deve-se tomar cuidado com as varrições de volume, pois a *variação infinitesimal de volume* ( $dV$ ) é a medida local de uma função de volume, enquanto que a *variação média de volume total* (medida através da DRX) é  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V-V_0}{V_0}$ , onde  $V$  é o volume médio da fase expandida ( $\gamma_N$ ), e  $V_0$  é o volume inicial da austenita ( $\gamma$ ) pura.

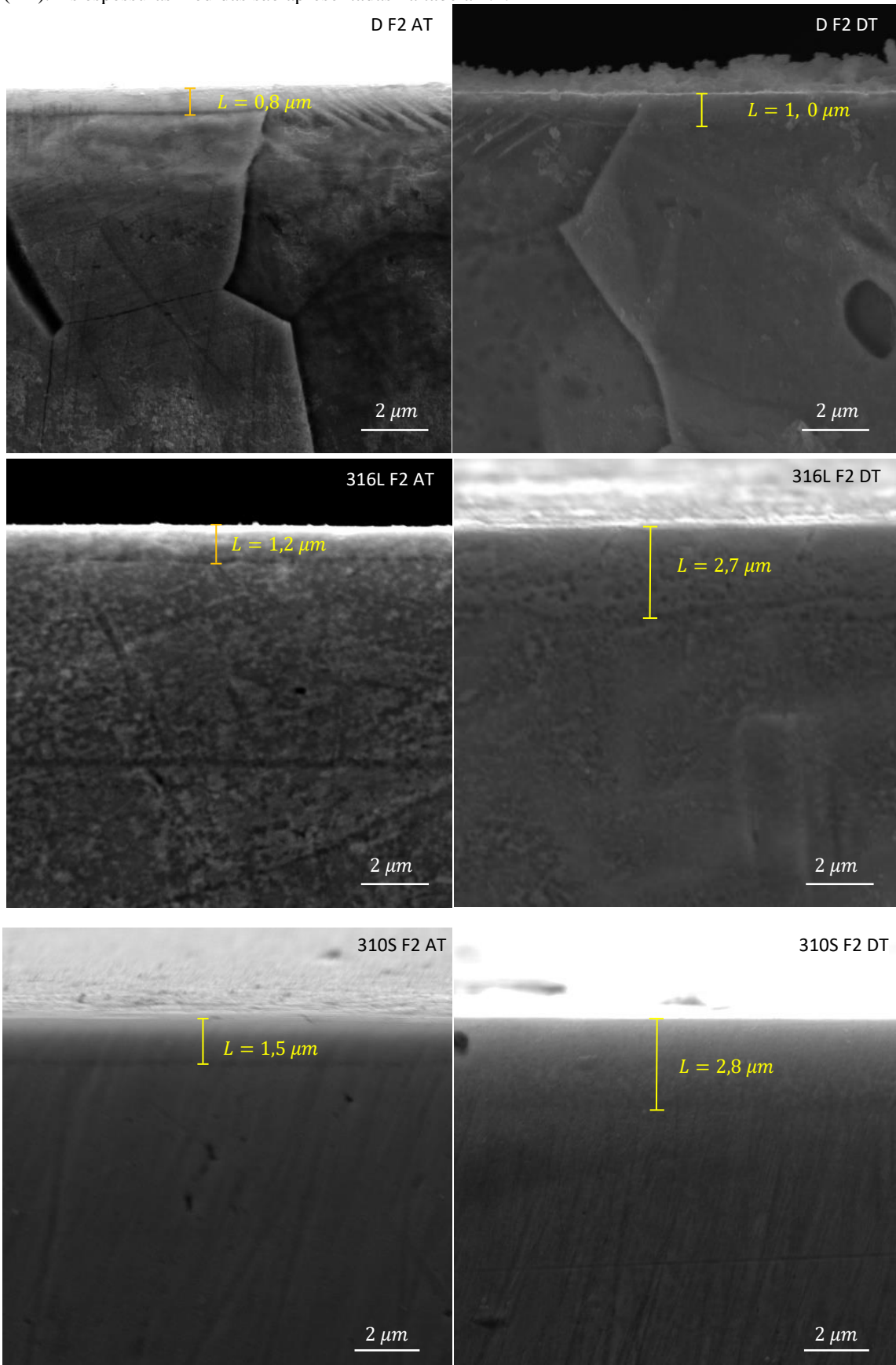
Sabe-se que, no equilíbrio entre duas fases diferentes,  $\Delta G = 0$ , e  $\Delta G < 0$  quando há uma tendência de transição de fase (ROBERT DEHOFF, 2006; SCHROEDER, 2000). No caso da fase S ( $\gamma_N$ ), é óbvio que  $G_{\gamma_N} > G_{CrN}$ , de modo que  $\Delta G = G_{CrN} - G_{\gamma_N} < 0$  (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009), essa diferença aumenta com o volume parcial molar total médio multiplicado pela pressão exercida pela rede no soluto  $\bar{\eta}P$ , através da equação  $G_{\gamma_N} = \bar{G}_N = \bar{G}^0 + \bar{\eta}P$  (onde  $\bar{\eta} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta c_N}$ , e  $\bar{G}^0 = \bar{G}_{N \rightarrow 0} + RT \ln(a_N)$ ), fazendo com que a cinética lenta de transição de fase  $\gamma_N \rightarrow Cr_{1-2}N + \alpha$  seja acelerada devido ao aumento na diferença de potencial químico entre as fases.

Tabela 4.2. Espessuras aproximadas, em  $\mu m$ , das camadas de fase S medidas na secção transversal antes do tratamento térmico (AT) e depois do tratamento (DT), após o ataque Murakami, nos diferentes tipos de aço (310S, 316L e D) e com diferentes condições de nitretação (V2, F2 e C, detalhadas na tabela 4.1).

<i>Tratamento</i>	<i>310S AT</i>	<i>310S DT</i>	<i>316L AT</i>	<i>316L DT</i>	<i>D AT</i>	<i>D DT</i>
V2	1,4	-	0,8	1,8	-	-
F2	1,5	2,8	1,2	2,7	0,8	1,0
C	2,5	7,0	2,2	-	1,7	-

Fonte: O autor.

Figura 4.3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das secções transversais das amostras tratadas na condição F2 em submetidas ao ataque Murakami, antes do tratamento térmico (AT) e depois do tratamento térmico (DT). As espessuras medidas são apresentadas na tabela 4.2.



Fonte: O autor.

A figura 4.4 apresenta a evolução de fases em diferentes materiais, tratados sob a mesma condição F2. Em todas as condições apresentadas nesse gráfico, antes do tratamento térmico (AT - condição apenas nitretada), na condição, apenas nitretada, não haviam nitretos, apenas  $\gamma$  e  $\gamma_N$ , diferentemente da condição 316L C, onde tal precipitação ocorreu durante a implantação iônica. Como foi discutido nos capítulos anteriores, a taxa de entrada de N nessa condição F2 é menor do que para a condição C, provocando uma deformação menor na rede cristalina. A espessura obtida, é também intermediária, quando comparada às outras condições V2 e C (Tab. 4.2). Apesar da deformação na rede ser inicialmente maior em V2, como será apresentado adiante, depois de um tempo de tratamento térmico a deformação de F2 se estabiliza com uma diferença ligeiramente maior do que para V2.

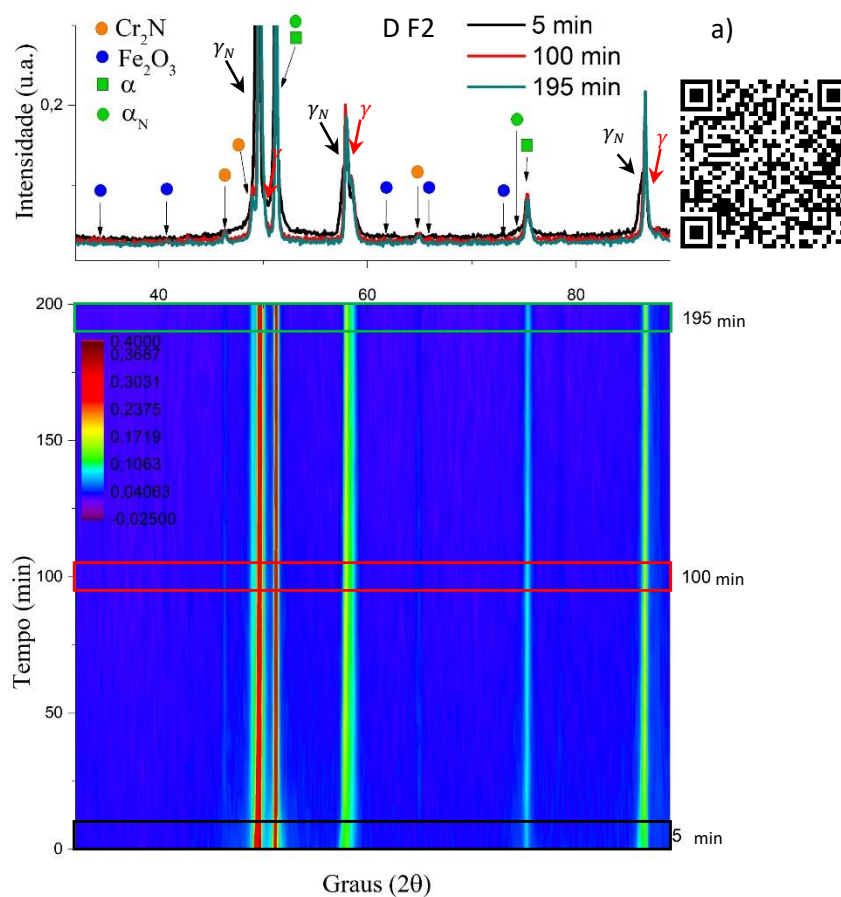
Esses fatores mostram que para uma camada mais espessa com deformação um pouco menor a redistribuição de N parece mais lenta, e para camadas finas com deformação maior, a redistribuição parece um pouco mais rápida. Isso é perfeitamente razoável já que o fluxo de N dentro do material depende do gradiente do potencial químico  $\vec{J}_N = -L\nabla\mu(C_N, T, P)$ . E essa comparação é análoga a abandonar 2 esferas idênticas em planos inclinados diferentes A e B, onde o plano A (análogo à condição V2) é um pouco mais alto e com a base o triângulo retângulo menor, e o plano B é um pouco menor, porém com a base maior (análogo a condição F2).

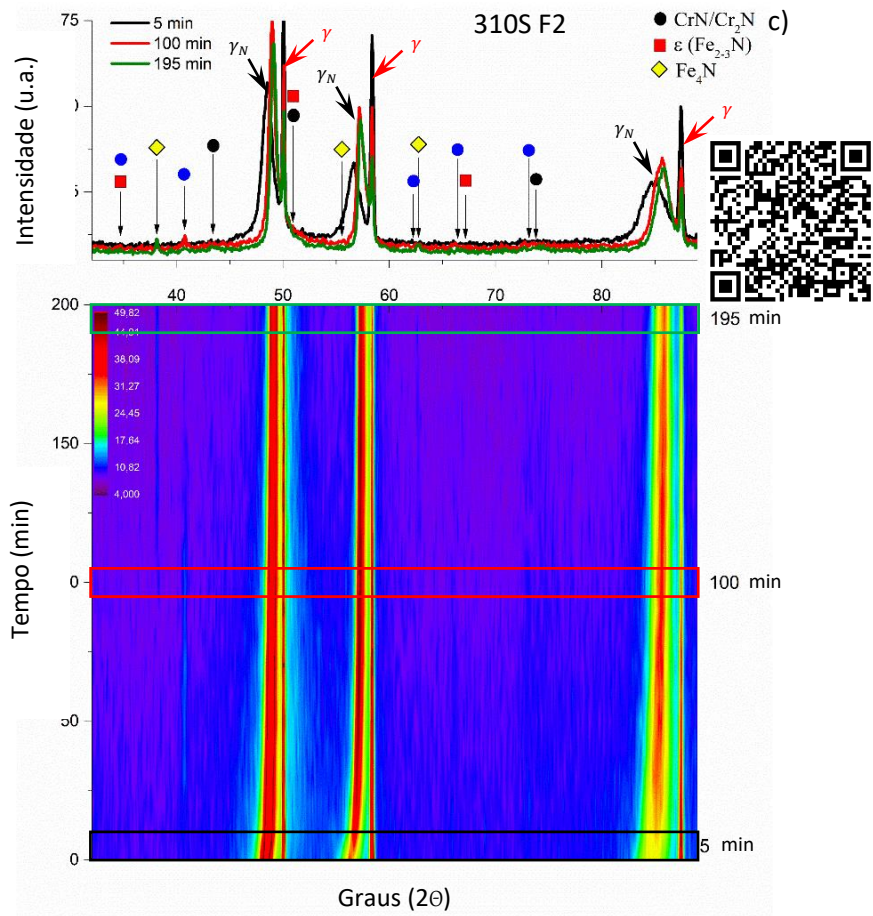
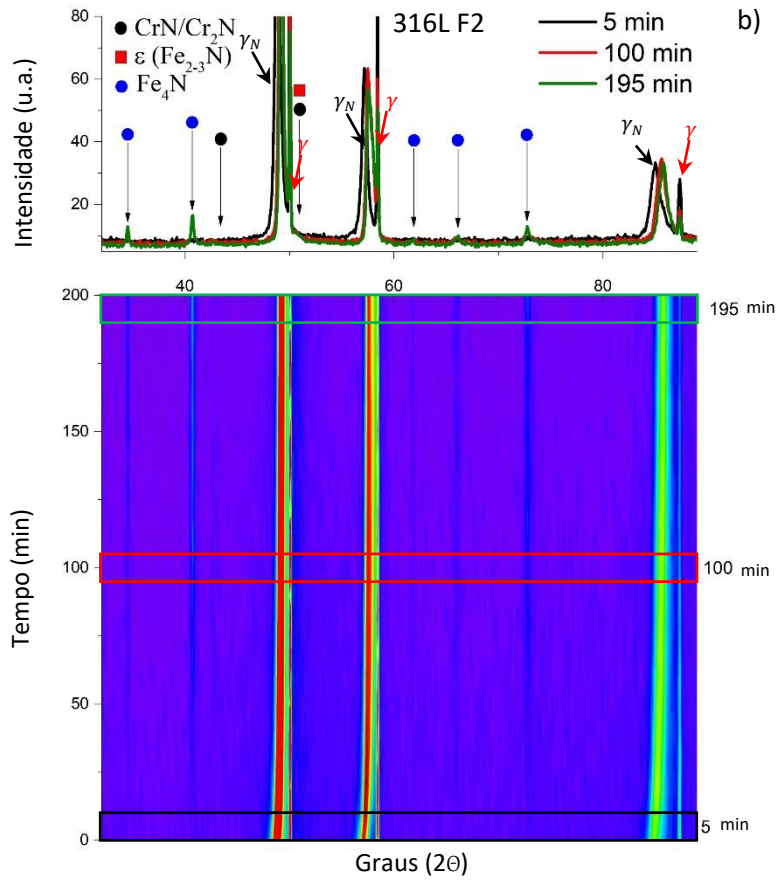
Para diferentes materiais com a mesma taxa de fornecimento de N, mesmo  $E_p$ , o que muda é a quantidade de Cr e Ni (balanceado com o Fe), o que gera diferentes repostas durante a nitretação. E em geral a deformação é proporcional a diferentes porcentagens em peso de Cr e Ni, e apresentam uma relação do tipo  $\bar{\epsilon}^{[\phi]} \propto Cr \cdot e^{-\left(\frac{Cr}{Ni}\right)}$  (Cap. 2). Além disso, as espessuras também são proporcionais à razão entre os elementos como é mostrado claramente na figura 4.3. Quanto maior a razão  $\frac{Cr}{Ni}$  (lembrando que essa razão é válida para quantidades até  $\sim 1$ ), maior será a taxa de deformação que é proporcional à concentração de N, de modo que haverá um gradiente de potencial químico maior em direção ao interior do material, fazendo com que o N fique menos tempo próximo à superfície e difunda rapidamente até um interstício vazio. Pode-se dizer que há mais interstícios vazios com átomos de Cr ao redor, e, portanto, mais armadilhas para o N.

Durante o tratamento térmico, no aço duplex, D F2 (Fig. 4.4.a), é possível observar claramente a formação de  $Cr_2N$ , onde os 3 picos principais da fase são observados. Ao que parece, nessa mesma amostra a ferrita ( $\alpha$ ), muda um pouco quando comparada entre 5 e 100

minutos. Juntamente com a ferrita, pode-se atribuir a possível existência de ferrita expandida  $\alpha_N$  (picos em  $\sim 51,2^\circ$  e  $\sim 75,3^\circ$ ) a qual, diferentemente da austenita expandida  $\gamma_N$ , alterou pouco o seu parâmetro de rede durante a isoterma.

Figura 4.4. Evolução temporal do tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  para diferentes aços submetidos ao mesmo tratamento por PIII, na condição F2. A escala de cores indica a intensidade relativa dos picos de cada difratograma registrado a cada 10 min de um total de 20 medidas obtidas durante os 200 min de aquecimento. Destacam-se três regiões nos gráficos, com seus respectivos difratogramas obtidos no início, meio e fim da isoterma, em 5, 100 e 195 min, respectivamente. a) Amostra D F2. b) Amostra 310S F2. Para as amostras D F2 e 310S F2, que são as condições que mais apresentaram transições de fase, há simulações que podem ser acessada pelo QR Code, ao lado da respectiva amostra.





Fonte: O autor

É claro que a mudança no parâmetro de rede da ferrita expandida ( $\alpha_N$ ) será menor durante o aquecimento, porque a quantidade de N retida é muito menor do que no caso de  $\gamma_N$ . Isso acontece por que a distribuição de N é diferente, mais dispersa da rede e a sua difusão é maior (DE OLIVEIRA, 2016). Além disso,  $\alpha$  não tem a capacidade de mudança anisotrópica, de  $A > 1$  para  $A < 1$  (como foi visto no capítulo anterior), o que significa que a redistribuição será rápida e com poucos efeitos de deformações evidentes.

Para os mesmos parâmetros de implantação por PIII, e as mesmas condições de tratamento térmico com medidas de raio X, *in-situ*, o aço 310S apresentou, além dos picos de óxido de Fe e/ou de Cr, a formação de  $Fe_4N$  representada na figura 4.4.c pelos losangos amarelos, e parece haver, também, a formação de pequenas saliências nas posições de  $Cr_{1-2}N$  na condição 310S F2.

A diferença da quantidade Cr nesses aços é pequena, mas a diferença da quantidade de Ni é grande. Como há mais Cr do que Ni no aço D, esse Cr restante provavelmente está concentrado em grãos de ferrita  $\alpha$ . A afinidade entre o N e o Cr continua a mesma em  $\alpha$ , porém sem o elemento estabilizador da austenita, o Ni, a formação de nitretos de cromo se torna mais energeticamente favorável.

No aço 310S, a porcentagem em peso de Ni é aproximadamente 5 vezes maior do que no aço D, o que mantém a estabilidade da fase austenita. Sabe-se que a variação da energia livre de Gibbs deve ser obrigatoriamente negativa,  $\Delta G < 0$  para que a transição de fase ocorra, antes mesmo do tratamento térmico, possibilitando a formação de nitretos (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009). Dos resultados apresentados aqui, é possível afirmar que  $\Delta G_{Cr_{1-2}N} < \Delta G_{Fe_4N}$  para o aço D onde, possivelmente, a transição de fase para  $Cr_{1-2}N$  é favorecida devido à baixa quantidade de Ni. Mantendo-se esse mesmo raciocínio, a desigualdade se torna  $\Delta G_{Fe_4N} < \Delta G_{Cr_{1-2}N}$  para o aço 310S. No entanto, pode ser que haja pequenos precipitados de  $Cr_{1-2}N$ , no 310S, assim, talvez nessas condições e composição a variação na energia livre de Gibbs seja  $\Delta G_{Cr_{1-2}N} \sim \Delta G_{Fe_4N}$ , ou ainda, que a formação de uma das fases, faça com que haja uma mudança de  $\frac{Cr}{Ni}$ , nas vizinhanças desse precipitado, gerando a formação da outra fase. Se aglomerados de  $Fe_4N$  são formados primeiro, a razão  $\frac{Cr}{Ni}$  aumenta nas vizinhanças, facilitando a formação de  $Cr_{1-2}N$ . É importante mencionar que alcançar a condição de equilíbrio termodinâmico, de menor G, nem sempre é possível devido às barreiras cinéticas.

## 4.4 Conexão entre a anisotropia e a evolução térmica

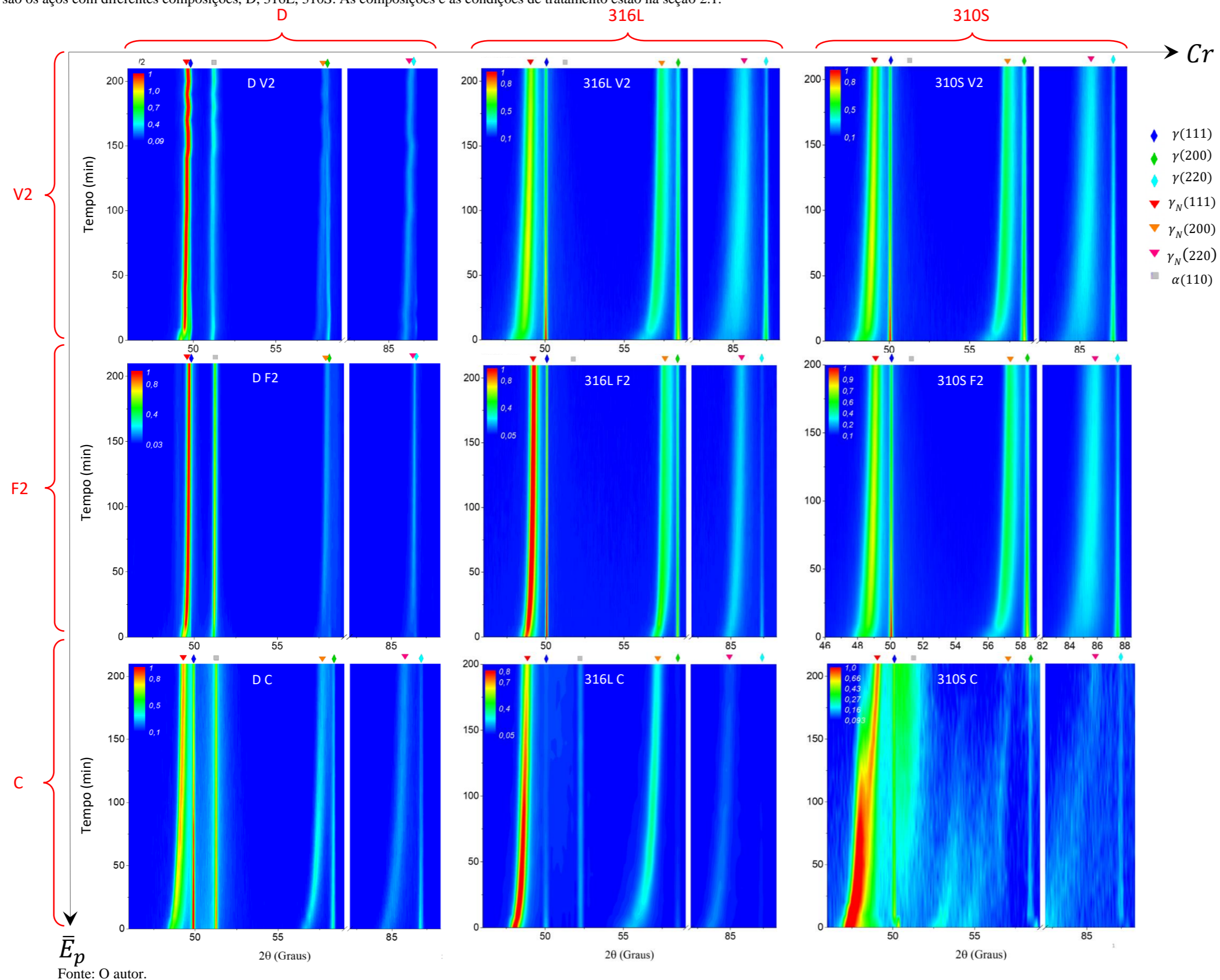
### 4.4.1 Influência do fluxo de íons e da composição na deformação por N

Na figura 4.5, observa-se a evolução temporal dos difratogramas para o conjunto de amostras selecionadas para a evolução térmica (Fig. 4.1 e Tab. 4.1), agora com o foco específico na redistribuição de N na rede, apresentando apenas as faixas do difratograma correspondentes aos picos de  $\gamma$  e  $\gamma_N$  que estão entre  $46^\circ$  e  $59^\circ$ , e entre  $82^\circ$  e  $88^\circ$  (a faixa entre  $59^\circ$  e  $82^\circ$  foi excluída a fim de priorizar o deslocamento dos picos da fase S), analisando tanto a deformação quanto a anisotropia da fase S ( $\gamma_N$ ). No eixo externo (representativo) vertical (Fig. 4.5) é mostrado a mudança na energia média por pulso  $\bar{E}_p$  do tratamento por PIII, e no eixo externo (representativo) horizontal tem-se a variação na composição química do material, onde se dá o devido destaque ao Cr.

Na figura 4.5, observa-se a evolução temporal dos difratogramas para o conjunto de amostras selecionadas para a evolução térmica (Fig. 4.1 e Tab. 4.1), agora com o foco específico na redistribuição de N na rede, analisando-se tanto a deformação quanto a anisotropia da fase S ( $\gamma_N$ ). No eixo externo (representativo) vertical (Fig. 4.5) é mostrado a mudança na energia média por pulso  $\bar{E}_p$  do tratamento por PIII, e no eixo externo (representativo) horizontal tem-se a variação na composição química do material, onde se dá o devido destaque ao Cr.



Figura 4.5. Evolução temporal da difração de raio X obtidos a partir de experimentos *in situ* durante tratamento térmico em 500°C; priorizando a deformação da fase S, de maneira a apresentar apenas as faixas do difratograma correspondentes aos picos de  $\gamma$  e  $\gamma_N$  que estão entre 46° e 59°, e entre 82 e 88° (a faixa entre 59° e 82° foi excluída a fim de priorizar a deformação da fase S); as medidas foram realizadas a cada 10 min. As cores representam as intensidades que vão do azul que é a mais baixa para o vermelho que é a mais alta. O eixo vertical em cada um dos mapas representa o tempo em minutos, durante as 3,5 h de tratamento, enquanto o eixo horizontal define a faixa angular varrida na medida. As linhas de mapas são as condições de tratamento por PIII, V2, F2, C, e as colunas são os aços com diferentes composições, D, 316L, 310S. As composições e as condições de tratamento estão na seção 2.1.



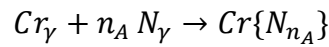
No caso da difusão de N (durante o tratamento térmico), onde o fluxo de N na rede é maior do que o fluxo de entrada de N (que nesse caso é zero), ocorre a diminuição do volume parcial molar  $\eta$ . Assim, como a temperatura durante a evolução da estrutura é igual em todos os casos, o que define o modo como a deformação da rede vai evoluir são a composição e a quantidade de N retida no material (concentração de N,  $C_N$ ).

Ao se comparar os diferentes materiais (ou seja, os mapas na horizontal na figura 4.5), observa-se que os picos correspondentes a  $\gamma_N(hkl)$  se distanciam de  $\gamma(hkl)$  conforme a razão  $Cr/Ni$  aumenta para um mesmo tratamento (da esquerda para a direita na figura 4.5). Esse resultado pode ser visto ao longo de toda a curva do tratamento térmico onde, no início da isoterma ( $t = 0$ ), a deformação é mais acentuada. Esse resultado é uma extensão da discussão feita no capítulo 2, onde 6 aços com diferentes porcentagens em peso de  $Cr$  e  $Ni$  apresentaram uma relação do tipo  $\bar{\epsilon}^{[\phi]} \propto Cr \cdot e^{-\left(\frac{Cr}{Ni}\right)}$  (é claro que essa aproximação só é válida para aços inoxidáveis que possuam a fase austenita).

Antes do tratamento térmico, a deformação maior da fase expandida foi observada para a condição de tratamento V2 em comparação à F2, o que ocorreu nos três substratos, 316L 310S e D. Isso pode ser visto logo no início dos mapas da figura 4.5, em  $t = 0$ , no início da isoterma, ao se comparar as amostras da linha F2 com a linha V2 (esse efeito pode ser melhor observado na figura 4.3.b). Para a condição C a deformação foi maior do que nos demais tratamentos, pois  $\bar{E}_p$ , que controla a taxa de N retido, foi a mais alta, com menores taxas de *sputtering* e retroespalhamento (ver apêndice A). Para a mesma potência e temperatura de tratamento, a  $\bar{E}_p$  representa o conjunto de variáveis responsáveis principalmente pelo fluxo efetivo na ausência de aquecimento externo.

Além da difusão depender da temperatura e da tensão, ela também depende fortemente da composição do aço, esteja a difusão ocorrendo durante ou após a formação da fase S, em um processo térmico. Há também a dependência com a tensão mecânica e a energia livre de Gibbs na estrutura, como visto nos capítulos anteriores. Não é por acaso que muitos autores tem tentado desenvolver modelos de aprisionamento de N em sítios de Cr (*trapping-detrapping models*) nas últimas décadas, uma vez que a supressão da precipitação de nitreto de Cr em função de uma cinética lenta é a própria essência da formação da austenita expandida metaestável, que levará a uma precipitação, não condicional, mas inevitável de CrN, já que o critério necessário para a transição é satisfeito  $\Delta G = G_{CrN} - G_{\gamma N} < 0$ , e a fase S se encontra em um estado intermediário metaestável (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008;

CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; KÜCÜKYILDIZ et al., 2020). O aprisionamento de N por Cr pode ser escrito como (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008):



onde  $Cr_{\gamma}$  é o cromo substitucional dissolvido na rede de austenita  $\gamma$  e  $N_{\gamma}$  é o nitrogênio intersticial dissolvido, e  $Cr\{N_{n_A}\}$  é o aprisionamento de N em sítios de Cr, ou produto de solubilidade e  $n_A$  é o número de átomos de N. É importante esclarecer que essa notação não é para a estequiometria, é o número de N presos em sítios de Cr.

No caso da difusão do N, o conceito de atividade do nitrogênio  $a_N$  é muito importante e intensamente abordado em modelos de difusão de elementos intersticiais como o H, C e N. Essa importância é justificada pela relação de  $a_N$  com o fluxo de N na rede  $\vec{J}_N = -L\nabla\mu_N = -L\nabla\bar{G}_N$ , onde o potencial químico depende de  $a_N$  através da equação 2.15, (dada por  $\mu_N = \mu_N^0 + RT\ln(a_N) - \eta_N\sigma$ ).

Em trabalhos com nitretação a gás alguns autores usam a constante de equilíbrio para obter  $a_N$ , onde  $a_N = K_e K_{Cr\{N\}}$ . Dessa reação, de aprisionamento do N em sítios de Cr,  $K_e$ , é descrita por (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008):

$$K_e = \frac{1}{C_{Cr} C_N^r} = \frac{1}{K_{Cr\{N\}}} \quad \therefore \quad K_{CrN} = C_{Cr} C_N^r$$

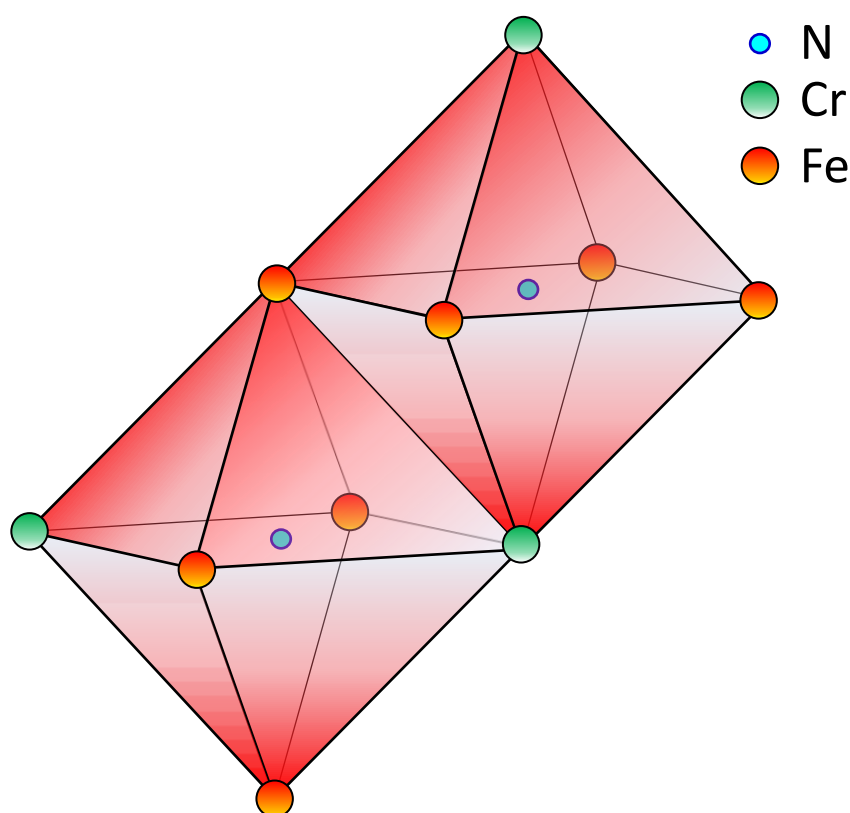
onde  $C_{Cr}$  e  $C_N^r$  são as concentrações de Cr e N, e  $r = \frac{n_N}{n_{Cr}}$  é a razão do número de átomos de N pelo número de átomos de Cr. Embora essa razão ainda não tenha sido medida, estima-se que  $r \cong 0,9$  (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008), e alguns autores utilizam  $r = 1$  em simulações computacionais (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016). A atividade do nitrogênio pode ser escrita como  $a_N = \frac{f_N}{P_0} = K_e K_N$  ( $f_N$  é a fugacidade em unidades de pressão, que é obtida experimentalmente como um desvio da idealidade da pressão do elemento N), onde  $K_N = \frac{a C_N}{K_e}$  com  $a$  sendo coeficiente de atividade do N, logo  $a_N = a C_N$ . O coeficiente de atividade tem um papel parecido com o da fugacidade para a pressão e também pode ser obtido experimentalmente (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016). Assim, tem-se um termo que depende de  $C_N$  e do coeficiente de atividade, que representa o desvio da idealidade, dado por  $RT\ln(a_N)$ , e um termo que depende da tensão ou da pressão na rede cristalina,  $-\bar{\eta}_N\sigma = \bar{\eta}_N P$ . No entanto, desconsiderando o desvio da idealidade, podemos pensar na atividade do N  $a_N$

como sendo  $\frac{P_N}{P_0}$ , onde  $P_N$  é a pressão da rede que age no N intersticial quando é inserido no material, e  $P_0$  como a pressão inicial, antes da inserção do N.

Como já foi dito nos capítulos anteriores, a presença do Cr em uma estrutura que acomode os elementos intersticiais, no caso a CFC, é essencial para deformações maiores. Segundo Tong, Ye e Kun (2019), a austenita expandida pode ser modelada considerando-se um aglomerado de curto alcance do tipo  $Fe_{6-x}Cr_xN$  ( $x$  é número de átomos de Cr). Nesse estudo, eles concluíram que os aglomerados com mais átomos de Cr têm uma preferência maior, além de mostrarem que átomos de Cr distribuídos em pares nos vértices opostos do sítio octaédrico de  $Fe_{6-x}Cr_xN$  são especialmente favorecidos, conforme mostra a figura 4.6.

À medida que a concentração aumenta, esses aglomerados de curto alcance podem se combinar em aglomerados de escala maior que são conhecidos como aglomerados de longo alcance, os quais compartilham preferencialmente as arestas dos octaedros na figura 4.6 (TONG; YE; KUN, 2019).

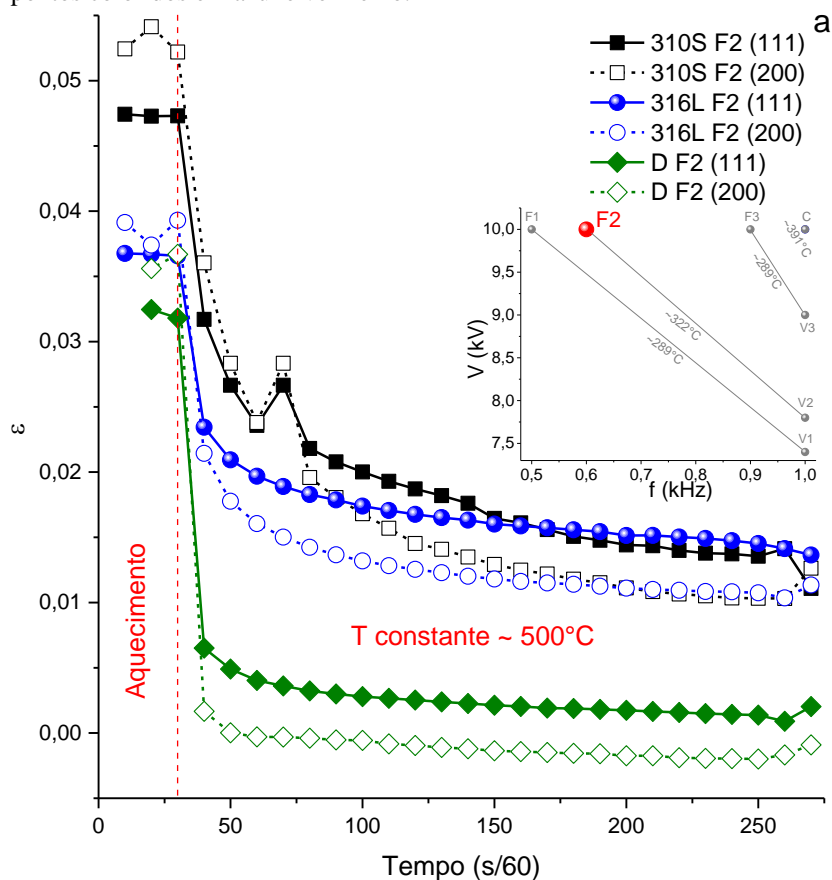
Fig. 4.6. Representação de dois sítios octaédricos vizinhos de  $Fe_4Cr_2N$ , cada um com um par de átomos de Cr distribuídos em vértices opostos.

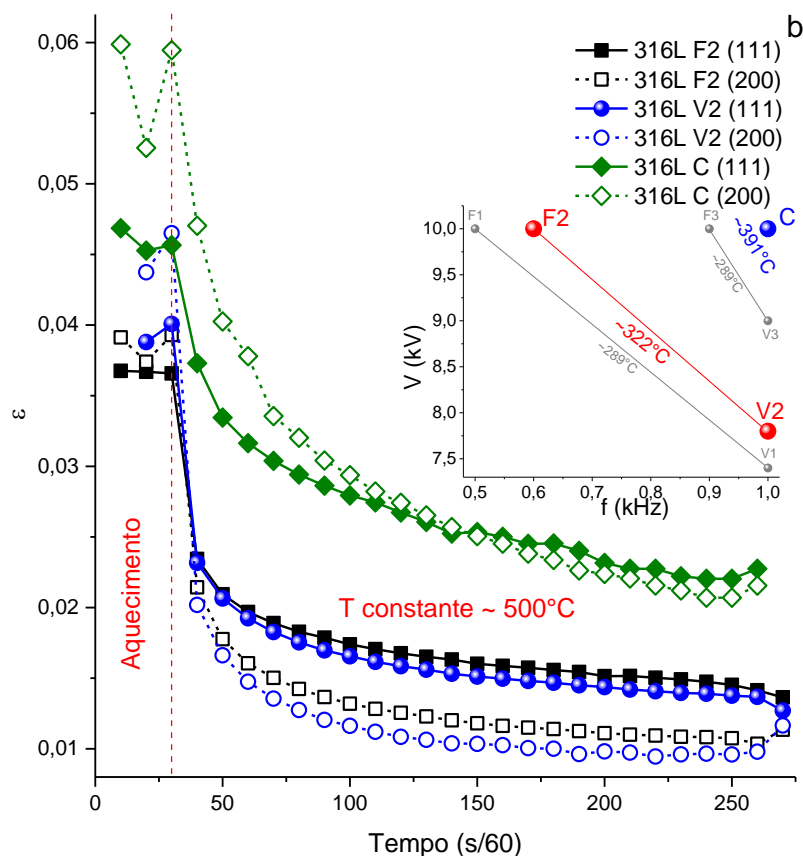


Fonte: O autor, baseado em Tong; Ye; Kun, 2019.

Em um experimento onde o fluxo de entrada de N é igual para amostras com diferentes quantidades de Cr, que é justamente o caso das amostras tratadas simultaneamente nas mesmas condições neste experimento, o fator responsável pela retenção de N é a própria composição do material. É possível observar, ainda na figura 4.7.a que a quantidade de Cr é proporcional à expansão da rede para esses aços. Essa diferença é mais acentuada no início da curva, onde a distribuição de N ainda não mudou significativamente com a difusão, como pode ser visto nas medidas feitas antes da temperatura atingir o valor constante de 500°C (início das curvas das figuras 4.3.a e b, aquecimento antes da linha tracejada em vermelho). É claro que alguma difusão deve ter ocorrido, mas a taxa de aumento da temperatura foi feita o mais rápido possível, respeitando-se o equilíbrio térmico entre o termopar da resistência usada no aquecimento e o termopar colocado cuidadosamente em contato com a amostra.

Fig. 4.7. Evolução da deformação média da estrutura causada pela difusão de N, em função do tempo durante o aquecimento e à temperatura constante de 500°C. a) Amostras com diferentes composições, 310S, 316L e D tratadas em conjunto, na mesma condição F2. b) Amostras de aço 316L com diferentes tratamentos V2, F2 e C. As figuras em miniatura correspondem a cada condição de tratamento no gráfico de V (kV) em função de f (kHz), representadas por pontos coloridos em azul e vermelho.





Fonte: O autor.

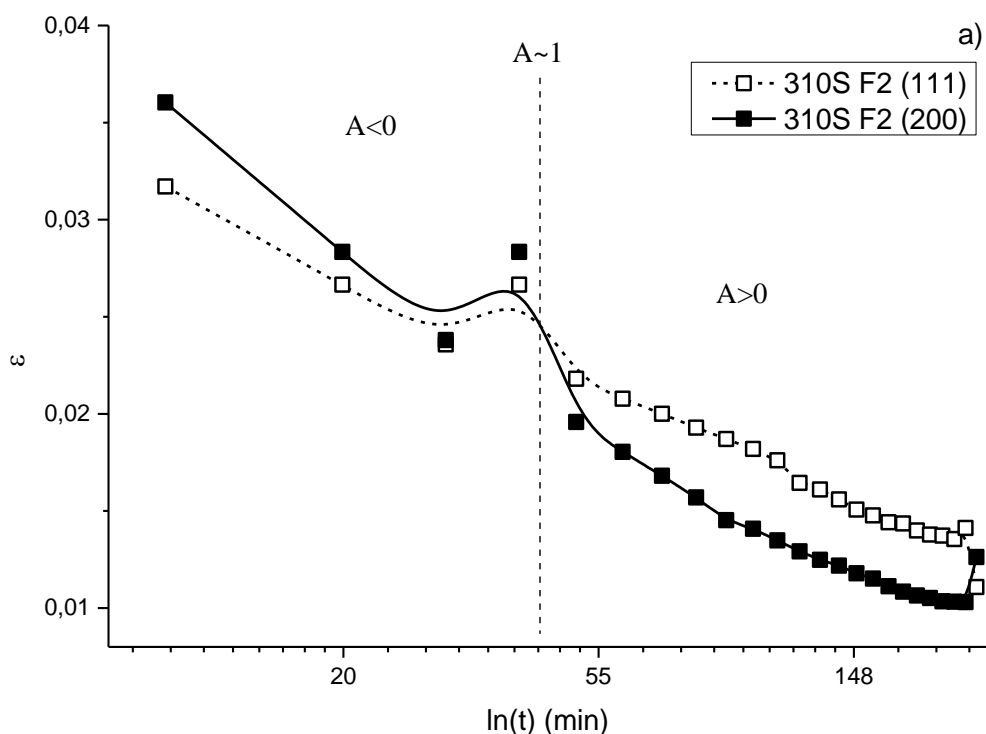
Nas figuras 4.7.a e b, quanto maior é a expansão inicial e a espessura da camada (Tabela 4.2), mais lenta é a diminuição do parâmetro de rede médio, seja a camada formada por diferentes fluxos de entrada  $N$ , ou devido a um aprisionamento maior de  $N$  pelo material. Isso ocorre por que a diferença de potencial químico é pequena no meio da camada, assim, se a camada for espessa e bastante deformada, a difusão será grande próxima ao substrato e lenta no meio da camada. Entretanto, a expansão diminuí exponencialmente durante a isoterma e chega a um estágio onde ela tende a ser constante; o estágio final muda conforme as condições iniciais da amostra (somente nitretada, antes do tratamento térmico), de maneira que outro fator de suma importância é a espessura da camada. No entanto é necessário lembrar que, nesse trabalho, a análise foi realizada a partir dos picos de DRX, e as repostas como a deformação são valores médios obtidos dos experimentos. Se a quantidade de  $N$  intersticial distribuída ao longo da camada for maior, a cinética de redistribuição será menor devido à diferença de potencial químico.

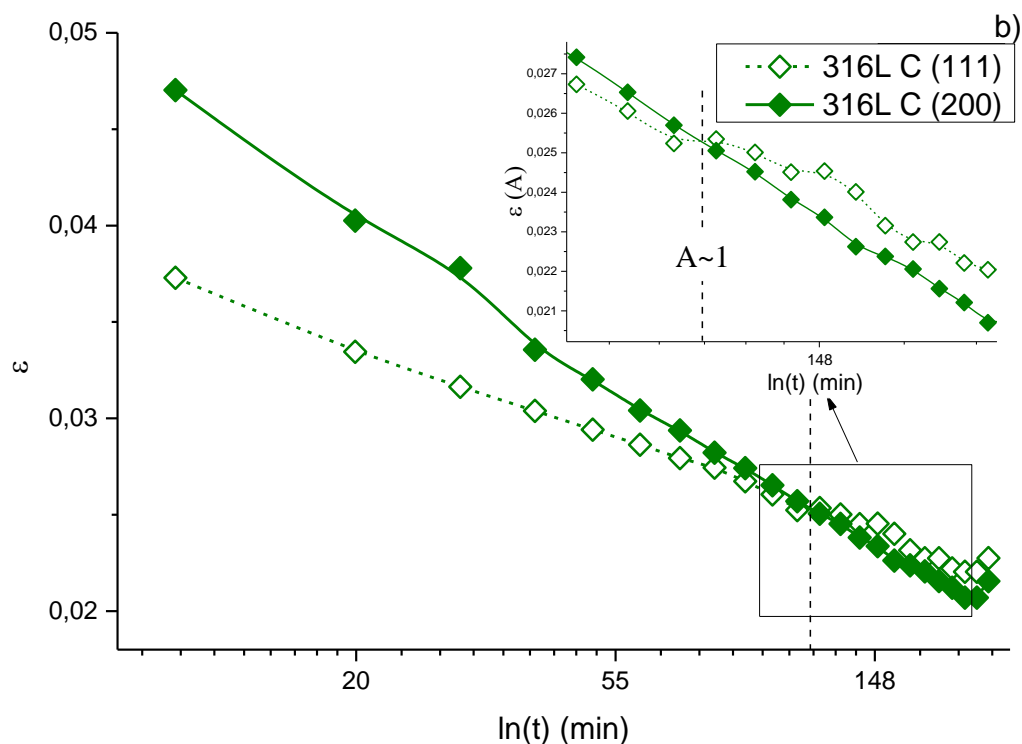
Como foi mencionado no início desse capítulo, e no decorrer de todo o trabalho, a anisotropia da fase  $S$  pode ser entendida quando o fluxo de  $N$  através de uma superfície gaussiana é estudado, modificando a taxa de concentração  $C_N$  de  $N$  retido e consequentemente

a deformação média da rede. A evolução da deformação média  $\varepsilon$  durante a deformação da fase S pode ser relacionada ao fator de anisotropia conforme foi visto no capítulo 3.

A mudança da anisotropia ( $A > 1$  para  $A < 1$ ) é um fato importante durante a difusão de N na estrutura austenita. Inicialmente, na amostra tratada por PIII, a deformação média na direção [100],  $\varepsilon^{[100]}$  (análoga ao plano (200) na figura 4.7), é maior do que a deformação média na direção [111], ( $\varepsilon^{[111]}$ ) em todos os casos analisados nesse trabalho. Após atingir-se a temperatura final de tratamento, a deformação média decai exponencialmente com o tempo. É possível observar claramente nas 310S F2 e 316L C (Fig. 4.7) que, em algum ponto, as curvas de deformação média de  $\varepsilon^{[100]}$  e  $\varepsilon^{[111]}$  se encontram, e a partir daí passam de  $\varepsilon^{[100]} > \varepsilon^{[111]}$  para  $\varepsilon^{[100]} < \varepsilon^{[111]}$ . Quando a condição  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$  é estabelecida, uma perturbação é observada na curva, próximo da linha tracejada, seguida da intersecção das curvas (Fig. 4.8. a e b), e em seguida, uma nova taxa de deformação passa a valer. Nessas figuras foram usadas uma escala logarítmica com a intenção de apresentar de forma mais clara a perturbação no gráfico.

Figura 4.8. Gráfico de  $\varepsilon$  em função de  $\ln(t)$  das amostras com maior deformação selecionadas a partir da figura 4.7. a) Amostra 310S F2. b) Amostra 316L C.





Fonte: O autor.

A tensão pode ser considerada aproximadamente igual no ponto onde  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$  (ou seja, quando as deformações medidas nos planos (111) e (200) eram iguais). Isto é possível ao se considerar que a tensão na camada tende a diminuir conforme o N se difunde através do substrato, e que o alívio tende a ser mais rápido em direções nas quais a tensão é maior, uma vez que se está mais longe do equilíbrio. Devido a essas condições, pode-se estimar que o ponto de transição anisotrópica configurada pela mudança de  $A > 1$  para  $A < 1$  está localizada na vizinhança do ponto onde  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$ . Outra observação interessante e talvez fortuita é o fato de que essa transição ocorre em  $\varepsilon \sim 0,025$ , independente da amostra, para este trabalho.

É razoável admitir que tanto a diminuição da deformação média quanto a transição do fator anisotrópico de  $A > 1$  para  $A < 1$  (ponto onde  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$  na figura.4.8) pode ser atrasada em função da espessura da camada. Ao compararmos a Tabela 4.2 com a figura 4.8.a podemos observar esse efeito que é mais pronunciado na amostra 310S do tratamento F2 e também na amostra 316L do tratamento F2 (Fig. 4.8.b) onde as espessuras são maiores.

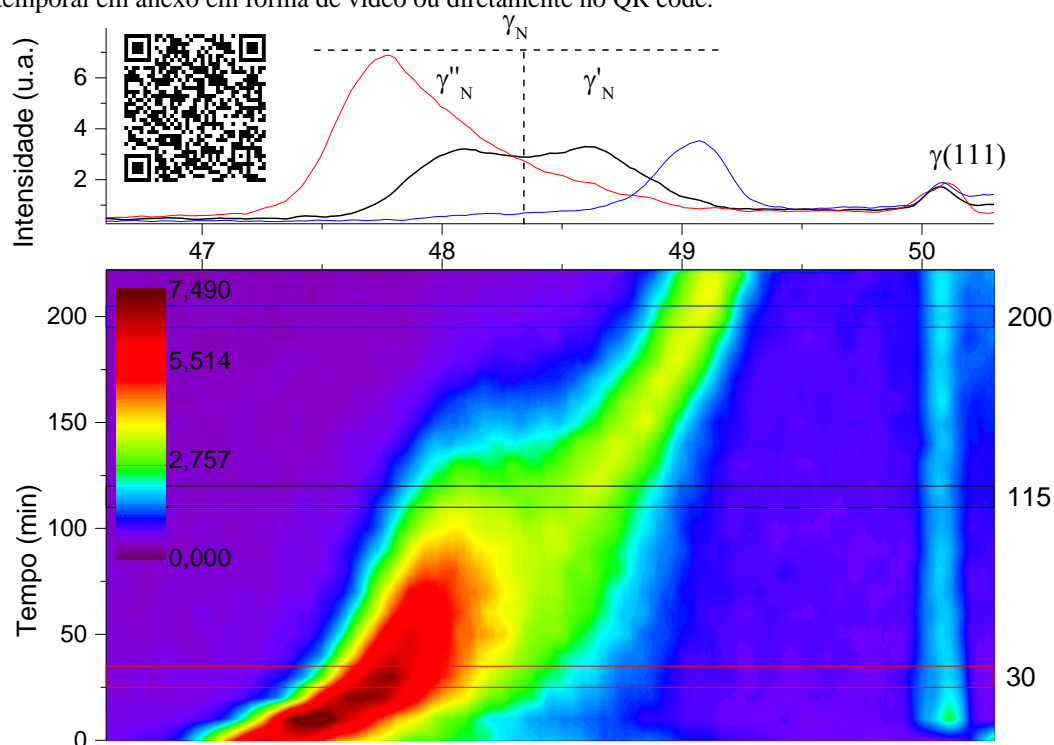
Além das amostras 310S F2 e 316L C analisadas na figura 4.8, há também a amostra 310S C que é a condição que apresentou a maior expansão dentre as analisadas, como pode ser visto na figura 4.7. Uma evolução temporal contínua e mais detalhada dessa amostra (310S) é apresentada na figura 4.9. Nessa figura, destacam-se momentos com 30 e 200 minutos de tratamento térmico, porém pode-se observar melhor o efeito da anisotropia com 115 minutos,



onde de fato se observa um pico duplo de fase expandida no plano (111). Para especificar melhor, a fase S será definida como  $\gamma_N$ , um termo que envolve toda a contribuição da austenita expandida por N;  $\gamma'_N$  será definida como a austenita expandida de primeira ordem, quando há expansão, mas com  $A > 1$ ; e  $\gamma''_N$  é a deformação de segunda ordem com deformações maiores e  $A < 1$ .

O pico duplo se estende diminuindo progressivamente a intensidade na  $\gamma''_N$  de segunda ordem e concomitantemente, aumentando a contribuição de  $\gamma'_N$  de primeira ordem, também progressivamente. A região indicada por um traço vertical (Fig. 4.9) corresponde à sobreposição de  $\gamma''_N$  e de  $\gamma'_N$ . Pode-se afirmar que deformações próximas à linha tracejada são instáveis; como nos exemplos anteriores, das figuras 4.7. a e b, sucede-se um desvio abrupto da tendência (ou perturbação), que podemos observar claramente na figura 4.9, onde o centro de  $\gamma_N$  se divide entre  $\gamma''_N$  e  $\gamma'_N$ . Isso ocorre justamente onde  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$ , que é uma região no gráfico da evolução temporal dos difratogramas que se localiza em torno de 115 minutos. Nessa região, o fator anisotrópico pode ser considerado como  $A \sim 1$ , conforme será discutido adiante.

Fig. 4.9. Evolução térmica da amostra 310S tratada na condição C, mostrando a transição de  $\gamma''_N$  para  $\gamma'_N$ , que coincide com a transição anisotrópica de  $A > 1$  para  $A < 1$  (As cores correspondem as intensidades dos picos de DRX, que vão do roxo, menor intensidade para o vermelho, maior intensidade). Ver simulação de evolução temporal em anexo em forma de vídeo ou diretamente no QR code.



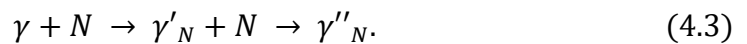
Fonte: O autor.

O pico duplo que aparece nessa figura já foi relatado em outros trabalhos. Ele aparece claramente em (LUTZ et al., 2011), em ligas de CoCr, no entanto geralmente é relatado no plano (200) (MANOVA et al., 2017b). Nesse último caso, atribui-se o pico duplo à diferença entre a ordenação de curto alcance para uma ordenação de longo alcance (CHE et al., 2019). Ainda não há evidências sólidas para dizer que essa transição de ordenação de longo alcance para a ordenação de curto alcance tenha correlação com a transição anisotrópica de  $A < 1$  para  $A > 1$ , no caso da difusão de N. Mas nesse momento possível afirmar que, para uma ordenação de longo alcance, o fator anisotrópico é  $A < 1$ , e para uma ordenação de curto alcance é possível que  $A > 1$ .

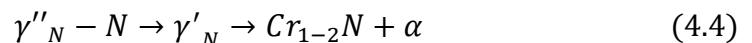
#### 4.4.2 Conexão entre evolução térmica e nitretação

Todas essas deformações observadas durante a evolução térmica também podem ser observadas na nitretação. No caso da evolução térmica, podemos considerar que há somente difusão, e a deformação diminui passando de um estado anisotrópico  $A < 0$  para um estado  $A > 0$ . Na nitretação geralmente acontece o inverso: quando a difusão é menor que a taxa de entrada de N, a transição será do estado anisotrópico  $A > 0$  para  $A < 0$ . É exatamente por causa dessa simetria que um processo inteiramente difusivo pode fornecer respostas da própria nitretação.

No processo de transformação de  $\gamma$  em  $\gamma_N$  durante o processo de nitretação, conforme a quantidade de N retida aumenta (conforme visto no capítulo 2), tem-se a seguinte ordem de formação:



É claro que se deve considerar que a quantidade de N que entra em uma determinada seção transversal da amostra é maior do que a quantidade de N que sai dessa dependência, para que haja um acréscimo na concentração de N ( $C_N$ ) e assim a deformação possa atingir os estágios citados acima. Como foi dito, o processo inverso também é termodinamicamente factível, uma vez que as tensões na rede tendem a ser aliviadas a partir de um estado metaestável. Essa sequência seguiria a seguinte ordem:



No caso analisado há somente a difusão térmica e, portanto, é correto admitir que não há fluxo de entrada de N na superfície, o que ocasiona um alívio de tensões e redução nas

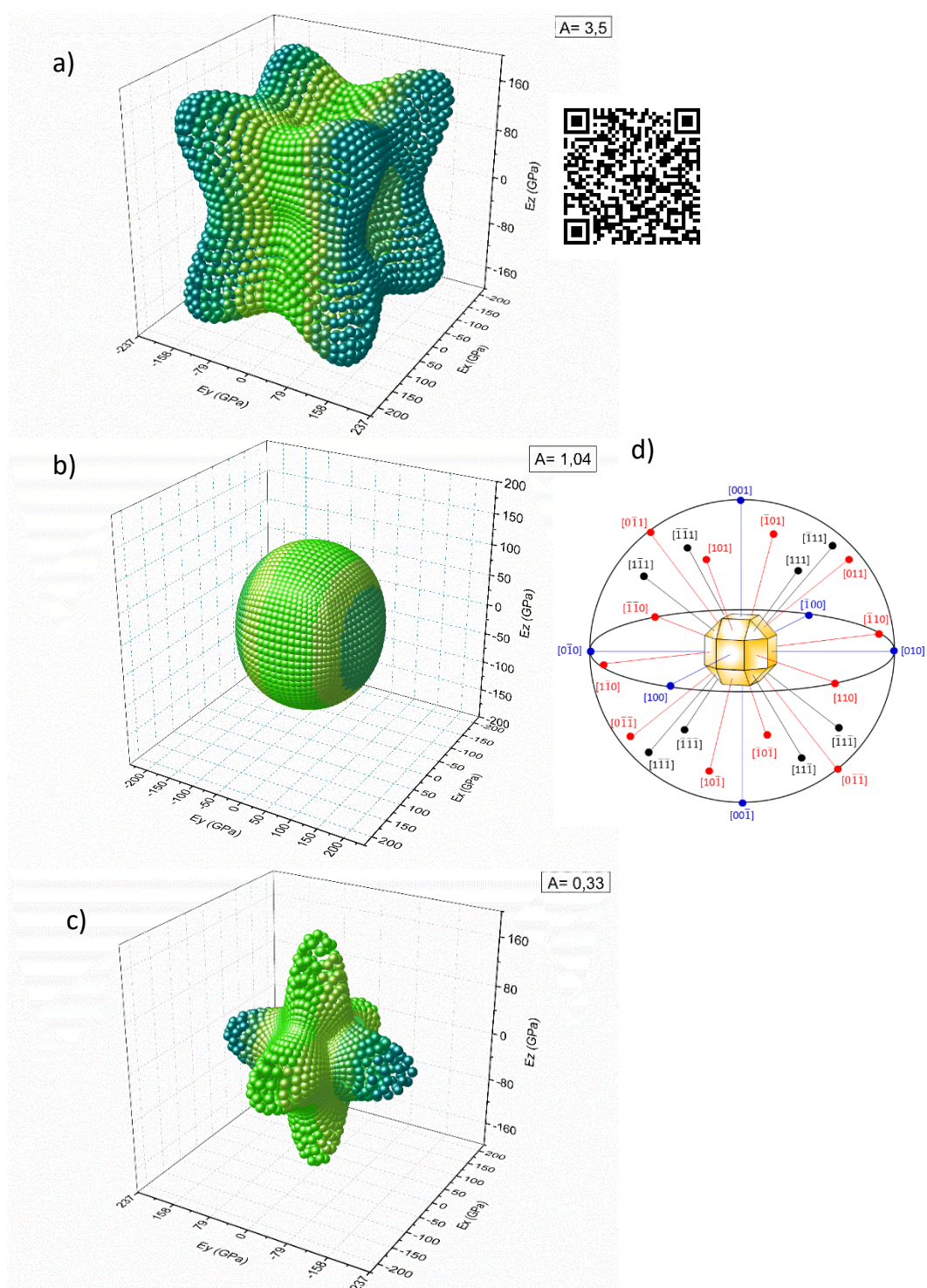
deformações. Em temperaturas menores que a utilizada aqui é possível que as tensões sejam aliviadas antes da precipitação de  $CrN$ , o que não quer dizer que em uma determinada temperatura não possa haver uma transição direta de  $\gamma''_N \rightarrow CrN_1 + \alpha$ . É ainda possível que o decaimento também gere  $\gamma$  novamente, porém com uma quantidade bem menor de  $Cr$ , embora não tenha sido observada nesse trabalho, caso ocorra, ela surgirá no difratograma, em uma posição levemente deslocada em relação a posição de  $\gamma$  inicial (MÄNDL et al., 2014; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Em casos onde a camada é mais espessa e a deformação é inicialmente maior (AT), a diminuição da deformação é mais lenta, durante o tratamento térmico (como foi mostrado na figura 4.7), fazendo com que uma grande parcela da camada permaneça em um potencial químico praticamente constante através da camada. Assim a diferença da energia livre de Gibbs permanece grande e negativa  $\Delta G = G_{CrN} - G_{\gamma_N} < 0$ , como foi mencionado no início da seção de evolução térmica, possibilitando a transição de fase mais rápida do que em uma amostra com uma camada fina. Novamente, é importante deixar claro que esse processo dependerá da faixa de temperatura e até mesmo da pressão, como foi visto no capítulo 3.

Na figura 4.10 serão apresentadas algumas simulações que representam o módulo de elasticidade dependente da direção. Utilizando a equação 15, do capítulo 3  $\left(\frac{1}{E[\phi]} = S_{11} - S_{44}[A - 1]\Gamma^{[\phi]}\right)$ , em coordenadas esféricas, obteve-se a figura do módulo de elasticidade dependente a direção cristalina, onde os valores máximos e mínimos para  $\gamma$  e  $\gamma_N$  e os valores intermediários foram simulados de forma linear com o objetivo de observar os estágios intermediários que podem existir na fase.

Na figura 4.10 há três das principais condições para o fator de anisotropia  $A$ . A primeira condição de  $A = 3,5$  é aproximadamente o fator anisotrópico da austenita pura  $\gamma$ , e a última condição é de  $A = 0,33$  que é aproximadamente o fator anisotrópico de  $\gamma_N$  (obtido no cap. 3). Isso implica que a modificação das constantes elásticas medidas é inevitável (conforme observado também nos experimentos de alta pressão apresentados no capítulo 3). Consequentemente,  $A$  sofrerá modificações no decorrer da implantação para que a fase metaestável seja formada.

Fig. 4.10. Representação da dependência direcional do módulo de elasticidade, com: a)  $A = 3,5$ , b)  $A = 1,04$  e c)  $A = 0,33$ . d) Representação das direções cristalinas da representação tridimensional do módulo de elasticidade. Ver simulação de evolução temporal, partindo de  $A = 3,5$  até  $A = 0,33$ , que caracterizaria uma nitretação com um aumento linear de  $A$ , e o inverso seria uma evolução térmica, como a que foi feita nesse capítulo, em anexo ou QR code.



Fonte: O autor.

Embora a simulação (Fig. 4.10) mostre a modificação linear de  $A$ , esse processo não é necessariamente linear e depende do fluxo de N, na camada nitretada, e o fluxo por sua vez dependerá da taxa de entrada de N (ou de outro soluto como o C, por exemplo) e da taxa de saída (ou seja, da difusão) em uma superfície gaussiana. E como já foi mencionado, quando  $A \sim 1$ , a estabilidade da expansão, onde  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$ , será praticamente inexistente, esse ponto é quando o módulo de elasticidade medido será aproximadamente igual em qualquer direção cristalina, se aproximando de uma esfera como na figura 4.10, na condição  $A = 1,04$ .

Utilizando as análises de deformações mostradas nas figuras 4.7 e 4.8, onde a deformação média medida a partir da direção  $[100]$  coincide com a deformação medida a partir da direção  $[111]$ , ou seja  $\varepsilon^{[100]} = \varepsilon^{[111]}$ , é possível mostrar que a relação entre a deformação direcional e o fator de anisotropia  $A$ . Nessa condição, Para que  $A \sim 1$ , a aproximação  $\varepsilon^{[010]} \sim \varepsilon^{[1\bar{1}\bar{1}]}$  deve ser tomada como verdadeira. Ou simplesmente admite-se que  $\frac{E^{[100]}}{E^{[111]}} = 1$ , e assume-se que a variação da tensão é aproximadamente igual nesse ponto, uma vez que há um alívio das mesmas, que como foi dito anteriormente, esse alívio de tensões pode ser mais significativo em direções onde a tensão é maior, fazendo com que um equilíbrio seja estabelecido.

A equação que representa o fator de anisotropia é dada por (resgatada do Cap. 3):

$$A = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = \frac{G^{[111]}}{G^{[100]}}, \quad (4.3)$$

onde  $G^{[\phi]} = \frac{E^{[\phi]}}{2(1+\nu^{[\phi]})}$  é o módulo de cisalhamento. Assim o fator de anisotropia se torna:

$$A = \frac{G^{[111]}}{G^{[100]}} = \frac{E^{[111]} (1 + \nu^{[100]})}{E^{[100]} (1 + \nu^{[111]})}. \quad (4.4)$$

Mas para que o fator de anisotropia seja igual a 1 e a representação tridimensional do módulo de elasticidade em diferentes direções cristalinas seja esferoidal, a seguinte igualdade deve ser satisfeita:

$$G^{[111]} = G^{[100]}.$$

Portanto, a equação que deverá ser obedecida é

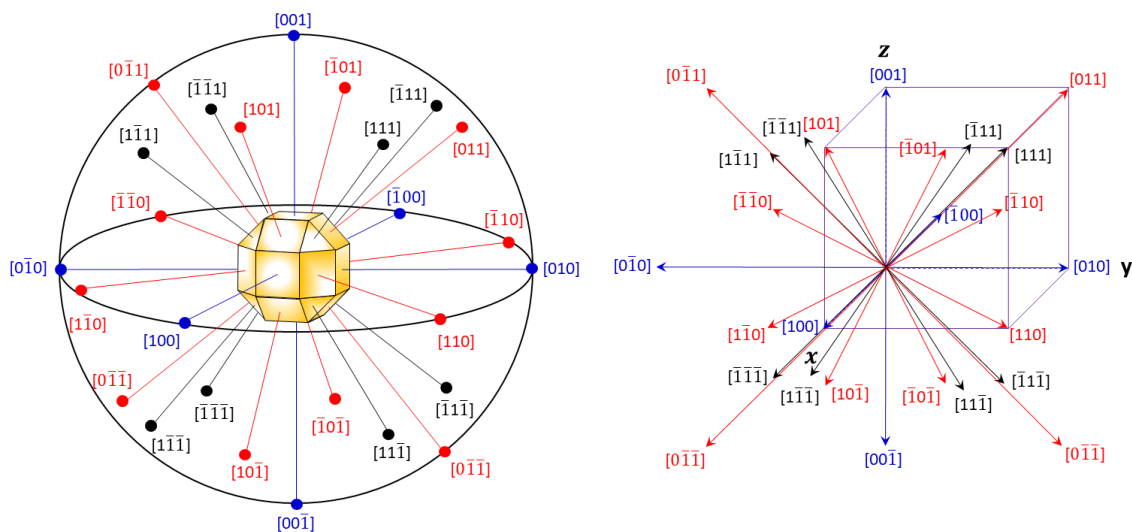
$$\frac{E^{[111]}}{E^{[100]}} = \frac{1 + \nu^{[111]}}{1 + \nu^{[100]}}. \quad (4.5)$$

Obviamente, isso ocorrerá se  $\nu^{[111]} = \nu^{[100]}$  nesse ponto (onde,  $\nu = -\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}$ ). Algumas das possibilidades de deformações perpendiculares e paralelas que obedecem a essa condição são:

$$\frac{\varepsilon^{[1\bar{1}\bar{1}]}}{\varepsilon^{[111]}} = \frac{\varepsilon^{[11\bar{1}]}}{\varepsilon^{[111]}} = \frac{\varepsilon^{[010]}}{\varepsilon^{[100]}} = \frac{\varepsilon^{[001]}}{\varepsilon^{[100]}}$$

As condições que satisfazem essas igualdades podem ser visualizadas na figura 4.11.

Fig. 4.11. Representação de direções cristalinas, onde as diferentes cores representam uma direção escolhida e as outras dessa mesma cor são as direções perpendiculares à primeira. Por exemplo, se a direção escolhida para a análise é  $[100]$  (em azul), as outras  $[010]$ ,  $[001]$ , ou  $[0\bar{1}0]$  e  $[00\bar{1}]$ , serão as direções perpendiculares.



Fonte: O autor.

No entanto, a condição que satisfaz a condição  $A \sim 1$  é:

$$\frac{\varepsilon^{[010]}}{\varepsilon^{[100]}} = \frac{\varepsilon^{[1\bar{1}\bar{1}]}}{\varepsilon^{[111]}}$$

Como foi observado, durante as análises, essa é uma condição instável (esfera na Fig. 4.10), e por esse motivo geralmente estará localizado no raio X, entre os picos  $\gamma'_N$  e  $\gamma''_N$ . Esse fenômeno provavelmente ocorre devido a necessidade da rede em manter uma diferença entre  $\varepsilon_{\perp}$  e  $\varepsilon_{\parallel}$  ao mesmo tempo que mantêm a ligação entre os átomos da rede. Uma vez que, se uma força axial de tração é aplicada em um volume cúbica de um material anisotrópico, obrigatoriamente as outras direções sofrerão uma redução na deformação.

Um fato interessante é que a energia livre de Gibbs, quando  $A = 1$ , deverá ser máxima, devida a tensão que a rede exerce sobre o N para que ele assumira uma posição de menor energia na rede, fazendo a transição de  $A > 1$  para  $A < 1$ .

#### 4.5 Conclusões sobre a evolução térmica

Foi possível investigar a difusão de nitrogênio que leva à modificação da espessura da camada e as microdeformações na rede após a nitretação, sem a necessidade da aquisição de difratogramas de raios X *in-situ* (durante o tratamento). O fato da expansão da rede ser simétrica contribuiu para uma análise mais aprofundada da formação da camada a partir de um tratamento térmico. Para esse objetivo, a luz síncrotron teve um papel importante, onde foi possível obter difratogramas com alta intensidade em pouco tempo, que levaria cerca de 100 vezes mais para se obter em um equipamento convencional.

Quanto mais espessa é a camada da amostra, menor é a diferença de potencial químico ao longo da camada; assim a difusão nessas regiões intermediárias é lenta, exceto próximo ao material de base onde ela essencialmente deve ser mais rápida devido à queda abrupta habitual da camada da fase S. Esse é um raciocínio razoável já que o fluxo de N dentro do material depende do gradiente do potencial químico  $\vec{J}_N = -L\nabla\mu(C_N, T, P)$ , consolidado na literatura.

Sabe-se que a energia livre de Gibbs para a fase metaestável  $\gamma_N$  é essencialmente maior do que a energia livre de  $CrN$ , ou seja,  $G_{\gamma_N} > G_{CrN}$ , e, de modo que a variação da energia livre de Gibbs é  $\Delta G = G_{CrN} - G_{\gamma_N} < 0$ . Essa diferença ainda aumenta com a média do volume parcial molar total multiplicado pela pressão exercida pela rede no soluto  $\bar{\eta}P$ , através da equação  $G_{\gamma_N} = \bar{G}_N = \bar{G}^0 + \bar{\eta}P$  (onde  $\bar{\eta} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta C_N}$ , e  $\bar{G}^0 = \bar{G}_{N \rightarrow 0} + RT \ln(a_N)$ ), fazendo com que a cinética lenta de transição de fase dada pela relação:  $\gamma_N \rightarrow Cr_{1-2}N + \alpha$ , seja acelerada devido ao aumento na diferença de potencial químico.

Em um processo onde a energia livre de Gibbs  $G_{\gamma_N}$  é maior e decresce mais lentamente, como é o caso de camadas com grandes deformações e camadas mais espessas, a variação da energia  $\Delta G$  tende a ter uma intensidade maior e negativa, o que ajuda na precipitação mais rápida da fase, que depende fortemente da temperatura, que nesse caso foi de 500° C.

Além disso, novamente como foi feito para a implantação por PIII, foi possível observar que as taxas de entrada e saída de N, ou difusão, de uma determinada região são fatores muito importantes, tanto para a nitretação quanto para a evolução térmica. Foi observado que a espessura da camada e a deformação estão associadas tanto à energia média de íons entregues por pulso  $E_p$ , que é proporcional ao fluxo efetivo de entrada de N, quanto à razão  $Cr/Ni$  para esses aços autênticos, que por sua vez estão relacionados pela energia livre de Gibbs, aumentando sua propensão em decaimento de fases.

## REFERÊNCIAS

- ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: Wiley, 2000.
- ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. **ASM handbook**. 2005.
- BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. **Sputtering by Particle Bombardment**. experiments and computer calculations from threshold to MeV energies Berlin: Springer, 2007.
- BORESI, A. P.; arthur, P.; SCHMIDT, R. J.; RICHARD, J.; SIDEBOTTOM, O. M.. **Advanced mechanics of materials**. New York: Wiley, 2000.
- BORGES, F. C. N.; DE OLIVEIRA, W. R.; KUBLITSKI, J. Mechanical, structural and tribological properties of superaustenitic stainless steel submitted at solution heat treatment. **Revista Materia**, v. 20, n. 1, 2015.
- BOWER, A. F. **Applied mechanics of solids**. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2001.
- CHE, H. L.; TONG, S.; WANG, K. S.; LEI, M. K.; SOMERS, M. A. J. Co-existence of  $\gamma'$ N phase and  $\gamma$ N phase on nitrated austenitic Fe–Cr–Ni alloys- I. experiment. **Acta Materialia**, v. 177, p. 35–45, 2019.
- BYRNES, M. L. G.; GRUJICIC, M.; OWEN, W. S. Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 7, p. 1853–1862, 1987.
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents. **International Journal of Materials Research**, v. 97, n. 1, p. 79–88, 2006.
- CHRISTIANSEN, T.; DAHL, K. V.; SOMERS, M. A. J. Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 159–167, 2008.
- CHRISTIANSEN, T. L.; SOMERS, M. A. J. Stress and composition of carbon stabilized expanded austenite on stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 40, n. 8, p. 1791–1798, 2009.
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Avoiding ghost stress on reconstruction of stress- and composition-depth profiles from destructive X-ray diffraction depth profiling. **Materials Science and Engineering** v. 424, p. 181–189, 2006.
- CHIJOKE, A. D.; NELLIS, W. J.; SOLDATOV, A.; SILVERA, I. F. The ruby pressure standard to 150 GPa. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 11, 2005.



CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements Of X-Ray Diffraction**. Pearson New International Edition, 2014.

CZERWIEC, T.; HE, H.; MARCOS, G.; THIRIET, T.; WEBER, S.; MICHEL, H. Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, n. 6–7, p. 401–409, 2009.

CZERWIEC, T.; ANDRIEUX, A.; MARCOS, G.; MICHEL, H.; BAUER, P. Mossbauer observation Is “ expanded austenite ” really a solid solution ? M o of an annealed AISI 316L nitrided sample. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 811, 2019.

DE OLIVEIRA, W. R. **Influência dos parâmetros de implantação iônica por imersão em plasma na eficiência da nitretação do aço inoxidável super duplex**. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

DE OLIVEIRA, W. R.; KURELO, B. C. E.; DITZEL, D. G.; SERBENA, F. C.; FOESTER, C. E.; DE SOUZA, G. B. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 15 mar. 2018b.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 2010.

FERNANDES, F. A. P.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G.; SOMERS, M. A. J. On the determination of stress profiles in expanded austenite by grazing incidence X-ray diffraction and successive layer removal. **Acta Materialia**, v. 94, p. 271–280, 2015.

FEWELL, M. P.; PRIEST, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1802–1815, 2008.

GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 12, p. 3742–3746, 2011.

GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Swelling effect on stress induced and concentration dependent diffusion of nitrogen in plasma nitrided austenitic stainless steel. **Computational Materials Science**, v. 72, p. 140–145, 2013.

GNÄUPEL-HEROLD, T.; BRAND, P. C.; PRASK, H. J. Calculation of Single-Crystal Elastic Constants for Cubic Crystal Symmetry from Powder Diffraction Data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, n. 6, p. 929–935, 1998.

GOEBEL, D. M.; ADLER, R. J.; BEALS, D. F.; REASS, W. A. Pulser technology. In: ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. [s.l.] New York: Wiley, 2000. Cap. 2, p. 29-123.

GRESSMANN, T.; WOHLSCHLÖGEL, M.; SHANG, S.; WELZEL, U.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J.; LIU, Z. K. Elastic anisotropy of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and elastic grain interaction in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-y</sub> layers on  $\alpha$ -Fe: First-principles calculations and diffraction stress measurements. **Acta Materialia**, v. 55, n. 17, p. 5833–5843, 2007.

HALL, G. Chemical landmark. **Chemical and Engineering News**, v. 80, n. 23, p. 58, 2002.

HE, H.; CZERWIEC, T.; DONG, C.; MICHEL, H. Effect of grain orientation on the nitriding rate of a nickel base alloy studied by electron backscatter diffraction. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 331–338, 2003.

HE, H.; SAKA, H.; KIM, T. H.; HOLM, E. A.; HAN, H. F.; XIE, X. S. Stress Induced Anisotropic Diffusion during Plasma-Assisted Nitriding of a Ni-Based Alloy. **Materials Science Forum**, v. 475–479, p. 3669–3672, 2005.

IRON AND STEEL SOCIETY. **Steel Products Manual: Stainless steels**. Warrendale: The iron and Steel Society, 1999.

JESPERSEN, F. N.; HATTEL, J. H.; SOMERS, M. A. J. Modelling the evolution of composition-and stress-depth profiles in austenitic stainless steels during low-temperature nitriding. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 24, n. 2, p. 025003, 2016a.

KEDDAM, M.; THIRIET, T.; MARCOS, G.; CZERWIEC, T. Characterization of the expanded austenite developed on AISI 316 LM steel by plasma nitriding. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 53, n. 1, p. 47–52, 2017. Disponível em: <<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1450-53391600026K>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

KERSTEN, H.; DEUTSCH, H.; STEFFEN, H.; KROESEN, G. M. W.; HIPPLER, R. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing. **Vacuum**, v. 63, n. 3, p. 385–431, 2001.

KLOTZ, I. M.; ROSENBERG, R. M. **Chemical Thermodynamics Basic Concepts and Methods**. 7<sup>a</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

KOLSTER, B. H. Verschleiss- und korrosionsfeste Schichten auf austenitischen Staehlen. In: KOLSTER, B. H. **Verbesserung der Dauerschwingfestigkeit sowie der Korrosions- und Verschleissbestaendigkeit durch gezielte Oberflaechenbehandlungen**. Duesseldorf: VDI, p. 107–113, 1984.

KÜCÜKYILDIZ, Ö. C.; SONNE, M. R.; THORBORG, J.; SOMERS, M. A. J.; HATTEL, J. H. Thermo-chemical-mechanical simulation of low temperature nitriding of austenitic stainless steel; inverse modelling of surface reaction rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 381, n. November 2019, p. 125145, 2020a.

CHRISTIANSEN, T. L.; VILLA, M.; TIBOLLO, C. DAHL, K. V. SOMERS, M. A. J. High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels. **Current Status and Future Trends**. v. 75, n. 2, p. 69–82, 2020.

LARCHE, F. C.; CAHN, J. L. The effect of self-stress on diffusion in solids. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 10, p. 1835–1845, 1 out. 1982.

LARCHE, F. C.; CAHN, J. W. Interactions of Composition and Stress in Crystalline Solids. **Journal of Research of the National Bureau of Standards (United States)**, v. 89, n. 6, p.

467–500, 1984.

LARCHÉ, F. C.; VOORHEES, P. W. Diffusion and stresses: Basic thermodynamics. **Defect and Diffusion Forum**, v. 129–130, p. 31–36, 1996.

LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the free energy of chemical substances**. MGH, 1923.

LIEBERMAN, M. A. Fundamentals of plasma and sheaths. In: ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: Wiley, 2000. Cap. 8, p. 467–513.

LUTZ, J.; MANOVA, D.; GERLACH, J. W.; STORMER, M.; MÄNDL, S. Interpretation of glancing angle and Bragg-Brentano XRD measurements for CoCr alloy and austenitic stainless steel after PIII nitriding. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, n. 11 PART 2, p. 3056–3060, 2011.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3323–3329, 2000.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; RAUSCHENBACH, B. Balancing incident heat and ion flow for process optimization in plasma based ion implantation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 11, p. 1141–1148, 2002.

MÄNDL, S.; SCHOLZE, F.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Nitrogen diffusivity in expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, p. 1191–1195, 1 set. 2003.

MÄNDL, S. Nitriding of stainless steel: PIII or Low energy nitriding? **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. 3, p. 239–245, 2007.

MÄNDL, S.; DUNKEL, R.; HIRSCH, D.; MANOVA, D. Intermediate stages of CrN precipitation during PIII nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 722–726, 2014.

MÄNDL, S.; MANOVA, D. Modification of metals by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 365, 2019, p. 83–93, 2018.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Heat balance during plasma immersion ion implantation. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 10, n. 3, p. 423, 14 jun. 2001.

MANOVA, D.; SCHOLZE, F.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H. Nitriding of austenitic stainless steel using pulsed low energy Ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 2, p. S286–S289, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.010>>.

MANOVA, D.; BERGMANN, A.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Integration of a broad beam ion source with a high-temperature x-ray diffraction vacuum chamber. **Review of Scientific Instruments**, v. 83, n. 11, 2012.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 64–72, 2014.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 81–90, 2017a.

MANOVA, D.; MÄNDL, S. Nitrogen Transport in Expanded Austenite Formed in Stainless Steels and CoCr Base Alloys. **Materials Performance and Characterization**, v. 6, n. 4, p. 20160081, 2017b.

MARCHEV, K.; LANDIS, M.; VALLERIO, R.; COOPER, C. V.; GIESSEN, B. C. The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): An epitaxial relationship between the m phase and the  $\gamma$  parent phase and a review of structural identifications of this phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 184–188, 1999.

MARTÍNEZ-PAÑEDA, E.; DEL BUSTO, S.; NIORDSON, C. F.; BETEGÓN, C. Strain gradient plasticity modeling of hydrogen diffusion to the crack tip. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10265–10274, 2016.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MONASTYRSKII, L.; OLENYCH, I.; PARANDII, P. Numerical modeling of the pulse heat-transfer and impurities diffusion under mechanical stresses in semiconductor crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 230, n. 1–2, p. 314–317, 2001.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Stress induced and concentration dependent diffusion of nitrogen in plasma nitrided austenitic stainless steel. **VAC**, v. 86, n. 10, p. 1552–1557, 2012.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. The Effect of Hydrogen on Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel: Kinetic Modeling. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 12, p. 5588–5595, 2015.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Kinetic model of anisotropic stress assisted diffusion of nitrogen in nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, n. November 2018, p. 277–285, 2019a.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Mechanisms of the Hydrogen Influence on the Diffusivity of Nitrogen During Plasma Nitriding Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 1021–1032, 2019b.

NASTASI, M. A.; MAYER, J. W.; HIRVONEN, J. K. (JAMES K. **Ion-solid interactions : fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

NOYAN, I. C.; COHEN, J. B. **Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation**. New York: Springer, 1987.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, jan. 2004.

ÖZTÜRK, O.; WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 8, p. 3839–3850, 1995.

PEDRAZA, F.; GROSSEAU-POUSSARD, J. L. Influence of low energy – high flux nitrogen implantation on the oxidation behavior of AISI 304L austenitic stainless steel. **Journal Applied Physics**. v. 7509, n. 2003, 2005.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

PRESCHER, C.; PRAKAPENKA, V. B. An DIOPTAS : a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. **High Pressure Research**. v. 35, p. 37–41, 2015.

REID, R. C. Rapid phase transition from liquid to vapor. **Advances in Chemical Engineering**. v. 12, p. 105-208, 1983.

RIVERS, M.; PRAKAPENKA, V. B.; KUBO, A.; PULLINS, C.; HOLL, C. M.; JACOBSEN, S. D. The COMPRES/GSECARS gas-loading system for diamond anvil cells at the Advanced Photon Source. **High Pressure Research**, v. 28, n. 3, p. 273–292, 2008.

ROBERT DEHOFF. **Thermodynamics in Materials Science**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.

SALINAS, S. R. A. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 263–269, 2005.

SASIDHAR, K. N.; MEKA, S. R. Thermodynamic reasoning for colossal N supersaturation in austenitic and ferritic stainless steels during low-temperature nitridation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7996, 2019.

SCHROEDER, D. V. **An introduction to thermal physics**. New York: Addison Wesley, 2000.

SHAMIM, M. M.; SCHEUER, J. T.; FETHERSTON, R. P., CONRAD, J.R. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 9, p. 4756–4759, 4 nov. 1991.

SHEWMON, P. G. Transformations in Metals. **McGraw-Hill Education**, p. 394, 1969.

SHEWMON, P. G. **Diffusion in solids**. Minerals, 1969.

SHEWMON, P. G. **Diffusion in solids**. New York: Wiley, 1989.

SOMERS, M. A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Development and relaxation of stress in surface

layers; Composition and residual stress profiles in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1</sub>-xlayers on  $\alpha$ -Fe substrates. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 1, p. 189–204, 1990a.

SOMERS, M. A. J.; CHRISTIANSEN, T. Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, n. 5, p. 520–528, 2005.

STINVILLE, J. C.; TROMAS, C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C. Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 1, p. 37–40, 2011a.

SWALIN, R. A. **Thermodynamics of Solids**. New York: Wiley, 1972.

TONG, K.; YE, F.; KUN, Y. Acta Materialia Short-range ordered structure and phase stability of supersaturated nitrided layer on austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 175, p. 314–323, 2019.

TROMAS, C.; STINVILLE, J.C.; TEMPLIER, C.; VILLECHAISE, P. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography. **Acta Materialia**, v. 60, n. 5, p. 1965–1973, 2012.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L. B.; PINEDO, C. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 644, n. May, p. 156–165, 2017.

WHITE, M. A. **Physical Properties of Materials**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2019.

WILLIAMSON, D. L.; LI, W.; WEI, R.; WILBUR, P. J. Solid solution strengthening of stainless steel surface layers by rapid, high-dose, elevated temperature nitrogen ion implantation. **Materials Letters**, v. 9, n. 9, p. 302–308, 1 maio 1990.

WOJDYR, M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5 PART 1, p. 1126–1128, 2010.

WU, D.; KAHN, H.; DALTON, J. C.; MICHAL, G. M.; ERNEST, F.; HEUER, A. H. Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding. **Acta Materialia**, v. 79, p. 339–350, 2014a.

WU, H.; WU, L.; HUI, J.; JIN, X.; DU, S. Effective biaxial modulus and strain energy density of ideally (h k l)-fiber-textured cubic polycrystalline films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 13, p. 4067–4074, 2008.

JIRÁSKOVÁ, Y.; BLAWERT, C.; SCHNEEWEISS, O. Thermal Stability of Stainless Steel Surfaces Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation. **Physica status solidi**. v. 175, p. 537–548, 1999.

ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131–136, 1985.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. **The stopping and ranges of ions in solids**. New York: Pergamon Press, 1978.

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 11–12, p. 1818–1823, 2010.

## APÊNDICE A: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS COM SRIM

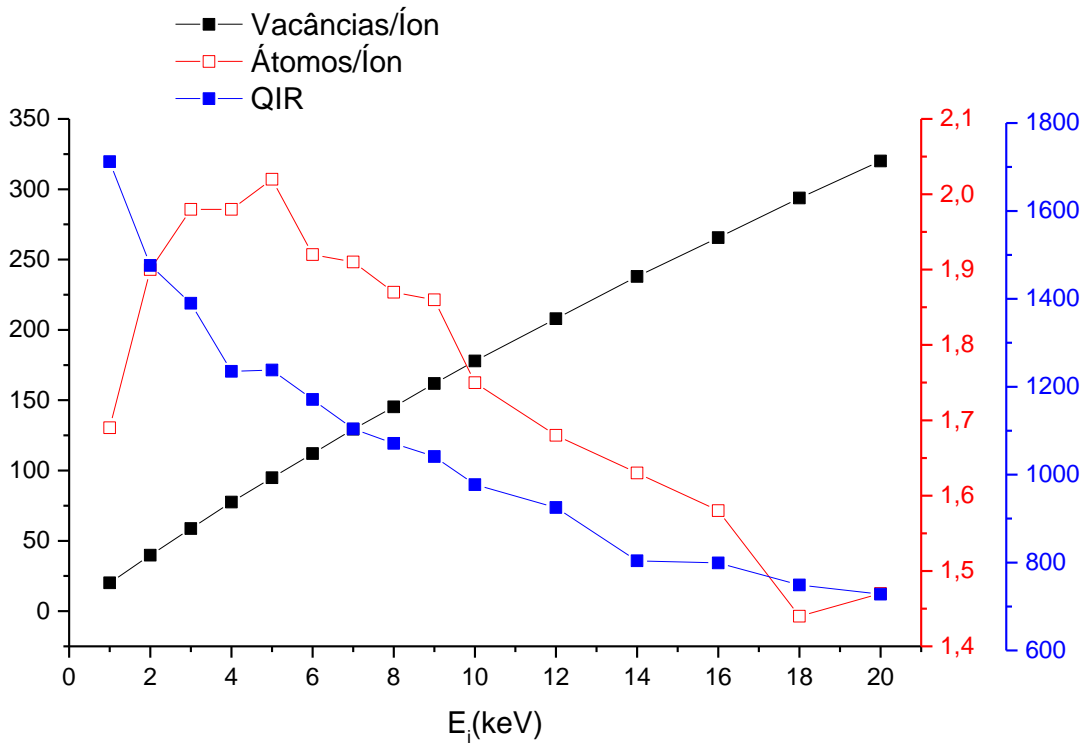
A proporcionalidade entre a densidade de energia média de íons entregue por pulso  $\overline{E_p}$  e o fluxo efetivo de N é um fato, porém o que ainda não se explorou nesse texto, são os motivos desse conjunto de variáveis ser mais adequado na aproximação do fluxo de N, e por que a fluência no plasma pode não ser ideal para esse conjunto de parâmetros.

A equação 2.34 ( $\overline{E_p} = e \frac{V}{f} \overline{J_N}$ ), apesar da igualdade estabelecida, é apenas proporcional. Essa proporcionalidade vem do fato da energia média dos íons ter um papel importante na entrada efetiva desse íon, um átomo que entra de forma efetiva no material é o átomo que passa a compor a camada de solutos intersticiais, difundindo e/ou contribuindo no aumento da concentração. Obviamente, nem todo íon que interage trocando carga com a superfície vai compor a camada ao final do tratamento por plasma (ANDERS, 2000; NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996).

O método mais aceito para estimar algumas quantidades importantes de interação íon-sólido é através da simulação computacional conhecida como SRIM (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010). A simulação, apresentada nas figuras A.1 e A.2, foram obtidas através da interação média de 10000 íons para cada ponto apresentado nas figuras. Para cada ponto dos gráficos uma energia foi mantida constante, variando entre 1 e 20 keV, onde é possível ver claramente uma tendência linear da quantidade de vacâncias produzidas por íon em função da energia. Como o alcance do íons é limitado a faixa de  $nm$  (NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996), embora os defeitos provavelmente não influenciam significativamente na difusão da camada, é possível que essas falhas alterem a difusão de íons com energia menor, aqueles cuja a profundidade inicial atingida ficou entre a superfície e o final dos defeitos causados pelos íons.



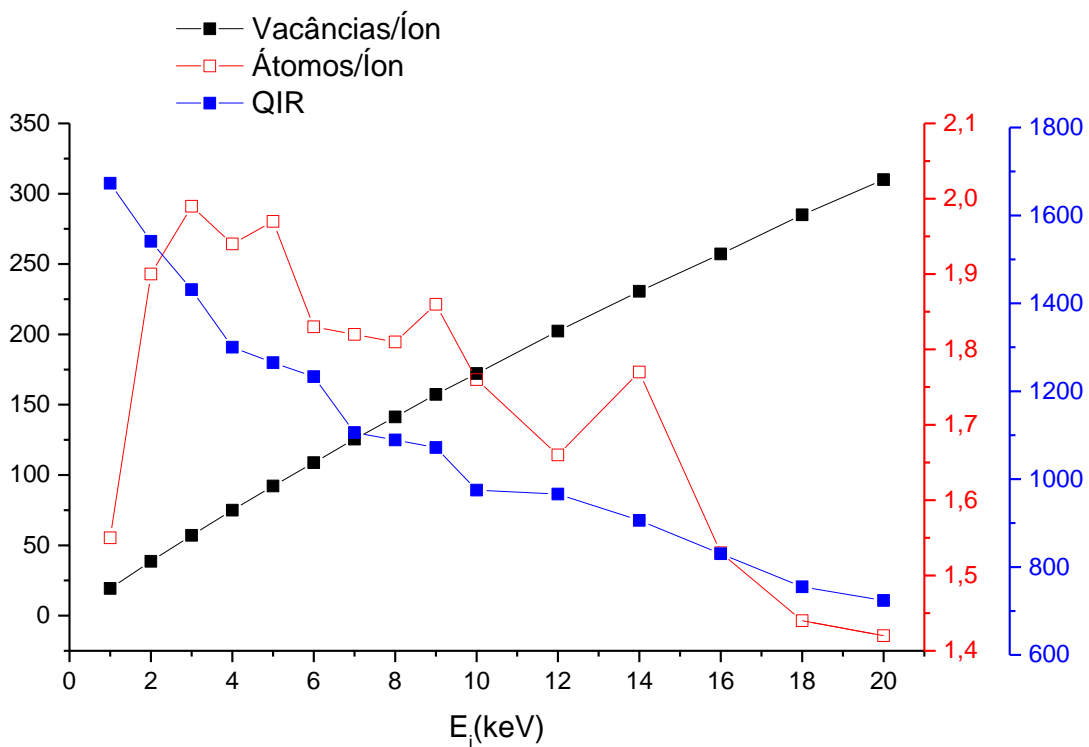
Figura A.1. Simulação feita a partir do programa SRIM, da quantidade de vacâncias gerada por íon incidente, rendimento de *sputtering* por íon e quantidade de íons retroespalhados (QIR) de N em um aço 310S.



Fonte:

O autor

Figura A.2. Simulação feita a partir do programa SRIM, da quantidade de vacâncias gerada por íon incidente, rendimento de *sputtering* por íon e quantidade de íons retroespalhados (QIR) de N em um aço 316L.



Fonte: O autor

Além das vacâncias, em vermelho está o resultado da quantidade de sputtering, que são os átomos arrancados devido a transferência de momento do íon energético para um átomo da rede cristalina ou para um soluto intersticial. É evidente que a quantidade de átomos arrancados decresce na faixa de energia utilizada neste trabalho, que varia entre 5 e 10 keV, aproximadamente. Além disso a quantidade de íons retroespalhados (QIR) diminui com o aumento da energia. Logo, esses três parâmetros analisados contribuem para uma taxa de entrada efetiva de N.