

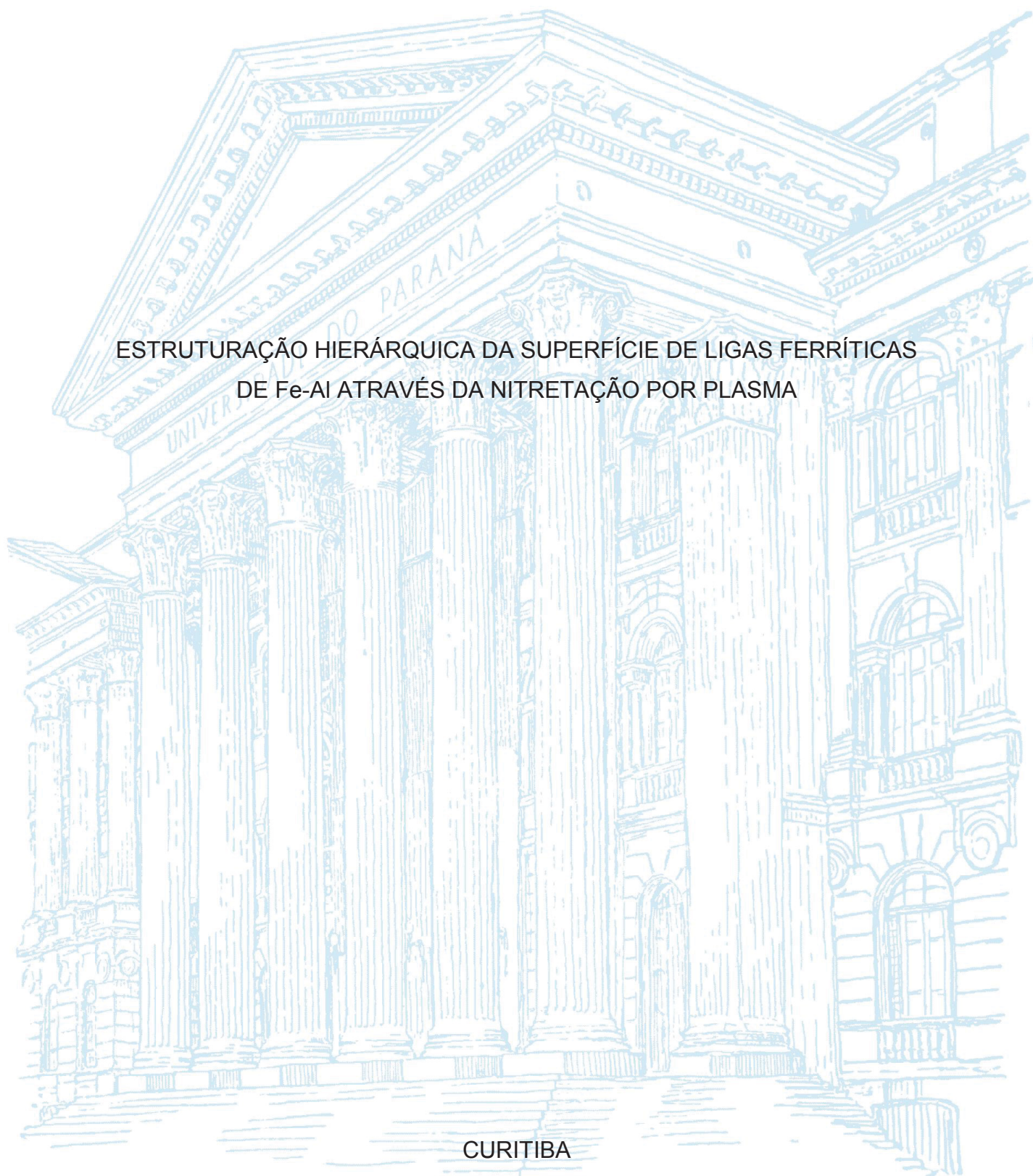
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO IRTO ZANETTI

ESTRUTURAÇÃO HIERÁRQUICA DA SUPERFÍCIE DE LIGAS FERRÍTICAS  
DE Fe-Al ATRAVÉS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA

CURITIBA

2020



FERNANDO IRTO ZANETTI

ESTRUTURAÇÃO HIERÁRQUICA DA SUPERFÍCIE DE LIGAS FERRÍTICAS  
DE Fe-Al ATRAVÉS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

Z28e

Zanetti, Fernando Irto

Estruturação hierárquica da superfície de ligas ferríticas de Fe-Al através da nitretação por plasma [recurso eletrônico] / Fernando Irto Zanetti. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Orientador: Rodrigo Perito Cardoso.

Coorientador: Silvio Francisco Brunatto.

1. Ligas de ferro. 2. Raios X – Difração. 3. Microscopia Eletrônica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Brunatto, Silvio Francisco. IV. Título.

CDD: 620.11223

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

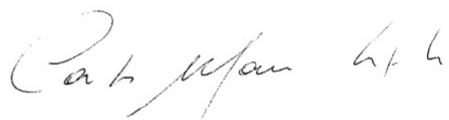
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FERNANDO IRTO ZANETTI** intitulada: **ESTRUTURAÇÃO HIERÁRQUICA DE LIGAS FERRÍTICAS DE Fe-Al ATRAVÉS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA**, sob orientação do Prof. Dr. RODRIGO PERITO CARDOSO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Junho de 2020.



RODRIGO PERITO CARDOSO  
Presidente da Banca Examinadora



CARLOS MAURICIO LEPIENSKI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)



JULIO CESAR KLEIN DAS NEVES  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)



GELSON BISCAIA DE SOUZA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer todos, sejam da minha família ou amigos, que de alguma maneira contribuíram para enriquecer esse estudo. São tantas as pessoas que muito possivelmente ficaria sem espaço, mas tenho certeza que em algum momento já agradei todas essas pessoas e possivelmente mais de uma vez. Seja no auxílio de algum procedimento no laboratório, de uma conversa relacionada ao trabalho ou uma conversa despreocupada. Então vou focar naqueles que me auxiliaram de maneira crucial, sem os quais eu não poderia ter realizado a tese.

De maneira especial gostaria de agradecer o Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) na pessoa do Professor Gelson Biscaia de Souza que me auxiliou nos mapeamentos de EBSD que apesar de pouco aparecerem nesse estudo foram de grande auxílio para a análise e compreensão dos fenômenos aqui discutidos.

Também preciso lembrar dos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) que em muitas vezes se ocuparam não somente de operar o equipamento, mas também em me auxiliar na interpretação dos resultados.

No que tange a UTFPR são tantas pessoas que me auxiliaram tanto no período em que era professor substituto quanto na utilização do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), ainda que os resultados obtidos não tenham sido aqui apresentados, mas gostaria de lembrar em especial os professores Júlio Cesar Klein das Neves, Márcio Mafra, Maria das Neves e David Kretchek, cada um me auxiliando, me incentivando ou inspirando de uma maneira diferente.

Com certeza, não posso esquecer de meus orientadores, os professores Rodrigo Perito Cardoso e Silvio Francisco Brunatto, que me incentivaram fosse pelo exemplo ou pela dedicação e esforço empregados não só na minha tese, mas para o correto funcionamento do laboratório. Junto com eles, preciso lembrar dos diversos professores e técnicos da UFPR, cada um fazendo sua parte para o ambiente magnífico que encontramos para fazer pesquisa. Seja fomentando novos equipamentos como o professor Carlos Mauricio Lepiński ou a professora Ana Sofia e lutando para manter tais laboratórios funcionais, ou mesmo aquela conversa de corredor esclarecedora ou que nos faz pensar que temos com os professores Henke ou Scheid.

## REMERCIEMENTS

Encore une fois, je tiens à remercier mon directeur - PERITO, sans lequel rien de tout cela n'aurait été possible, y compris l'incroyable opportunité de vivre l'expérience unique de rencontrer d'autres personnes, une autre culture.

Ensuite, les personnes très sympathiques à l'Institut Jean Lamour. Encore une fois je veux me rappeler que, bien que fondamentaux en matière de développement professionnel, ces personnes m'ont aussi fait beaucoup grandir en tant que personne par le partage des opinions, des pensées et de belles attitudes.

Je veux donc commencer par remercier les personnes qui ont travaillé directement avec moi, comme mon co-directeur Thierry Czerwiec et aussi tous les membres de l'équipe qui ont joué un rôle fondamental : parmi lesquels Gregory Marcos, Julien Martin, Régis Peignier, Cédric Noël, Stéphanie Bruyere, Sandrine Mathieu, Jean-Philippe Tinnes, Abdelkrim Redjaïmia, Gérard Henrion, Pascal Boulet et Jafar Ghanbaja. D'une manière particulière, je voudrais également remercier Erwan Etienne, même si toutes les fois dans lesquelles je l'ai remercié pour son aide et sa sympathie il m'a répondu qu'il faisait juste travail. Cette reconnaissance s'étend également à tous les autres employés d'IJL qui contribuent à maintenir l'ensemble de la structure, de l'administration aux services les plus divers afin que nous puissions nous concentrer le plus possible sur nos recherches.

A tous les collègues d'IJL pour tous les conseils qui ont tout simplifié, en particulier Caroline, Vitalis et Alexis, avec qui j'ai passé la plupart du temps. Aussi à Dominique Brossard, qui m'a accueilli les dernières semaines que j'étais en France et qui est devenue aussi une grande amie.

## RESUMO

A texturização é uma maneira de otimizar ou promover propriedades únicas às superfícies. Dependendo da técnica aplicada os padrões organizados podem ter diversas escalas de tamanho. Neste trabalho foi estudada a viabilidade da utilização da nitretação seletiva a baixa temperatura para promover a texturização hierárquica (duas estruturas em escalas diferentes) da superfície de ligas Fe-Al em um único processo. Para tanto, amostras de ferro puro e ferro com alumínio em solução sólida (nos teores de 1, 3, 5, 7 e 10 wt.% Al) foram nitretadas por 4 h em diversas temperaturas (300 à 500 °C a cada 50 °C) em plasma de corrente contínua pulsada e em plasma de ressonância de elétron cyclotron nas temperaturas de 350 °C e 400 °C. Neste último, avaliou-se ainda a variação da composição da mistura gasosa e do tempo de nitretação. Na superfície das amostras com 3 e 10 wt % Al foi colocada uma tela (máscara), de maneira a alternar regiões expostas ao plasma e regiões cobertas pela malha, possibilitando texturizar a superfície em duas escalas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopias óptica, microscopia eletrônica de varredura com recursos de sonda de microanálise de elétrons e difração de elétrons retroespalhados, microscopia eletrônica de transmissão com difração de elétrons de área selecionada e também perfilometria da superfície por interferometria de luz branca e microscopia confocal de varredura a laser. O método proposto se mostrou eficaz em promover padrões em duas escalas diferentes. Em menor escala o padrão é auto-formado devido à precipitação do nitreto Fe<sub>4</sub>N, de menor densidade e com a família de planos {100} coerente com os grãos do substrato, gerando deformações na superfície que promoveram a movimentação da superfície exposta ao plasma quando comparada à superfície não exposta ao plasma. Os padrões autoformados estão associados à composição base da liga e à composição da mistura gasosa utilizada na nitretação, com a precipitação ocorrendo logo nos primeiros minutos de tratamento, que para as condições estudadas, podem expandir até 500 nm nas regiões expostas ao plasma, formando a textura segundo o modelo utilizado (texturização estruturada).

**Palavras chave:** Texturização de Superfícies. Texturização Autoformada. Texturização Hierárquica. Nitretação por Plasma.

## ABSTRACT

Patterning is a way to optimize or promote unique surface properties. Depending on the applied technique the patterns can have different length scales. In this work, the feasibility of using selective low-temperature nitriding to promote hierarchical surface patterning (two structures at different length scales) in a single process was studied. For that, samples of pure iron and iron with aluminum in solid solution (in the contents of 1, 3, 5, 7 and 10 wt.% Al) were plasma nitrided at different temperatures (300 to 500 °C with 50 °C steps) in pulsed DC plasma and in the electron cyclotron resonance (ECR) plasma at temperature of 350 °C and 400 °C. For ECR plasma treatment, the variation of the gas mixture composition and nitriding time was also evaluated. A grid was placed on the surface of the samples with 3 and 10 wt% Al, in order to alternate plasma-exposed regions and covered regions by the grid mesh. Samples were characterized by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy with electron microanalysis probe and electron back-scattered electron diffraction (EBSD), transmission electron microscopy with selected area electron diffraction and surface profilometry by white light interferometry and confocal laser scanning microscopy. The proposed method proved to be effective in promoting patterns at two different length scales, one self-formed due to the precipitation of a low-density nitrides with the planes family {100} coherent to the substrate grains. The strain promoted by this precipitation causes an additional surface displacement when compared the surface that was not exposed to plasma. The self-formed patterns are correlated to the alloy base composition and to the nitriding gas composition, with precipitation occurring in the very initial stages of nitriding and temperatures below 450 ° C are required for the occurrence of self-formed patterns that, for the studied conditions, can expand up to 500 nm in regions exposed to plasma, forming the hierarchical pattern.

**Keywords:** Surface Patterning. Self-Formed Patterning. Hierarchical Patterning. Plasma Nitriding.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – SUPERFÍCIES DE AMOSTRAS a) DE REFERÊNCIA E b) GERADA ATRAVÉS DE DESBASTE EM LIXA. ....	27
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO (ACF) DA FIGURA 1 a) E FIGURA 1b) RESPECTIVAMENTE. ....	28
FIGURA 3 – TEXTURIZAÇÃO HIERÁRQUICA DA FOLHA DE LOTUS (N. NUCIFERA) a) e b) IMAGENS DAS MICRO- E NANO- ESTRUTURAS DA FOLHA DE LOTUS - (PAPPILOSA EPIDÉRMICA) CONSTITUÍDA DE PROEMINÊNCIAS E c) - TÚBULOS DE CERA EPICULAR QUE COBREM A SUPERFÍCIE d) IMAGEM DE GOTA DE ÁGUA DEPOSITADA SOBRE A FOLHA DE LOTUS. ....	30
FIGURA 4 – ESTUDO DETALHADO DO BIOMIMETISMO DA FOLHA DE LÓTUS (N. LUCIFERA) a) SUPERFÍCIE PLANA NANOESTRUTURADA COM CERA; b) SUPERFÍCIE ESTRUTURADA DE MANEIRA A REPLICAR A PAPPILOSA EPIDÉRMICA DA FOLHA DE LÓTUS E NA FORMA DE PILARES CILÍNDRICOS; c) SUPERFÍCIES ESTRUTURADA HIERARQUICAMENTE COM OS PILARES MICROMÉTRICOS E A CERA NA FORMA DE BASTÕES NANOMÉTRICOS E d) ÂNGULOS DE CONTATO PARA AS SUPERFÍCIES ANALISADAS. ....	32
FIGURA 5 – ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DURANTE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO. ....	35
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA Fe-N....	39
FIGURA 7 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DE FERRO PURO NITRETADO POR PLASMA DC DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE a) 550 °C E b) 450 °C. ....	40
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE LEHRER PARA O FERRO PURO. ....	41
FIGURA 9 – PROCESSOS DE TEXTURIZAÇÃO POR PLASMA a) ADIÇÃO DE MATERIAL; b) REMOÇÃO DE MATERIAL E c) MOVIMENTAÇÃO DE MATERIAL. ....	49
FIGURA 10 – MECANISMO DE TEXTURIZAÇÃO ATRAVÉS DE FASES EXPANDIDAS a) EXPANSÃO SEM LIMITAÇÃO VOLUMÉTRICA DA CAMADA b) EXPANSÃO COM LIMITAÇÃO À EXPANSÃO PERPENDICULAR À SUPERFÍCIE. ....	50

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL DE MARTENSITA MOSTRANDO A INCLINAÇÃO DA SUPERFÍCIE E TENSÕES DE CISALHAMENTO. ....	51
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA EM PARAEQUILÍBRIO. ....	53
FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO DE ESTADOS HIPOTÉTICOS DE ENERGIA PARA UM SISTEMA. ....	55
FIGURA 14 – VALIDAÇÃO DAS LIGAS EXPERIMENTAIS a) FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E b) DUREZA VICKERS. ....	60
FIGURA 15 – AMOSTRA PARA EBSD DE SEÇÃO TRANSVERSAL a) EMBUTIDA ANTES DA PREPARAÇÃO E b) APÓS A PREPARAÇÃO E REMOÇÃO DO EXCESSO DE BAQUELITE. ....	63
FIGURA 16 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA DC a) VISTA GERAL E b) DETALHE DO SUPORTE DAS AMOSTRAS. ....	64
FIGURA 17 – CONJUNTO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO DO PLASMA DC. ....	66
FIGURA 18 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA ECR a) PERSPECTIVA EM CORTE DO REATOR, b) PROJEÇÃO ORTOGONAL COM DETALHE PARA A REGIÃO DO PLASMA E c) SUPORTE DAS AMOSTRAS CONTITUÍDO DE UMA PLACA DE MOLIBDÊNIO. ....	67
FIGURA 19 – TELA DE COBRE UTILIZADA PARA TEXTURIZAÇÃO ESTRUTURADA DA SUPERFÍCIE. ....	68
FIGURA 20 – CONJUNTO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO DO PLASMA ECR. ....	70
FIGURA 21 – DISPOSITIVO UTILIZADO PARA ROTACIONAR A AMOSTRA E OBTER IMAGENS/TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE E DA SEÇÃO TRANSVERSAL. ....	73
FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM PLASMA ECR E EM PLASMA DC. ....	76
FIGURA 23 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C POR a) PLASMA DC b) PLASMA ECR. ....	78
FIGURA 24 – DETALHE DO PICO REFERENTE AO PLANO (110) DO Fe <sub>4</sub> N NAS AMOSTRAS NITRETADAS EM 400 °C POR PLASMA DC. ....	80

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR COM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS. ....	82
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 10 wt% DE ALUMÍNIO NITRETADAS NO PLASMA ECR NA TEMPERATURA DE 350 °C POR 4 h. a) COM DIVERSAS MISTURAS GASOSAS E b) DETALHE PARA CONDIÇÃO COM 20% N <sub>2</sub> .....	83
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS COM 60% DE N <sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR POR DIFERENTES TEMPOS. ....	84
FIGURA 28 – AMOSTRAS COM 10 wt.% Al NITRETADAS COM 60% DE N <sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR POR DIFERENTES TEMPOS. ....	85
FIGURA 29 – METALGRAFIA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DEMONSTRANDO A PRECIPITAÇÃO NA FORMA DE PLACAS NA AMOSTRA COM 3 wt% Al NITRETA EM PLASMA ECR POR 4 h EM 350 C COM MISTURA CONTENDO 20% DE N <sub>2</sub> . ....	86
FIGURA 30 – REGIÃO ANALISADA POR MET DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C.....	88
FIGURA 31 – DETALHE DA REGIÃO ANALISADA POR MET DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C.....	89
FIGURA 32 – SAED a) DA REGIÃO 1 DA FIGURA 30 , b) DA REGIÃO 2 FIGURA 30 DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C (FIGURA 31). c) SIMULAÇÃO DO SAED DO Fe <sub>4</sub> N.....	91
FIGURA 33 – REGIÃO FRAGMENTADA COM PEQUENOS PRECIPITADOS DA AMOSTRA COM 7 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C a) CAMPO CLARO, b) CAMPO ESCURO.....	92
FIGURA 34 – REGIÃO FRAGMENTADA COM PEQUENOS PRECIPITADOS DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C a) CAMPO CLARO, b)	

CAMPO ESCURO 1, c) CAMPO ESCURO 2, d) CAMPO ESCURO 3 e) SAED DESSA REGIÃO. ....	93
FIGURA 35 – IMAGEM DE STEM DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C COM a) 10 wt.% Al E b) 3 wt. % Al. ....	94
FIGURA 36 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMEPRATURA DE 400 °C. a) MAPA DE CONTRASTE E b) MAPA DE FASES. ....	95
FIGURA 37 – ANÁLISE EBSD DA SE ÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMEPRATURA DE 400 °C. a) MAPEAMENTO DE DIREÇÕES, b) DIREÇÃO ANALISADA, c) FIGURA DE POLO INVERSA. ANÁLISE DO GRÃO COM ORIENTAÇÃO d) DOS PLANOS {111} E e) PRÓXIMOS AOS PLANOS {111} PARALELOS À SUPERFÍCIES. ....	97
FIGURA 38 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C. a) MAPA DE CONTRASTE E b) MAPA DE FASES. ....	99
FIGURA 39 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMEPRATURA DE 400 °C. a) MAPEAMENTO DAS ORIENTAÇÕES, b) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENCIONAL DO SUBSTRATO E DOS NITRETOS E c) FIGURA DE POLO INVERSA.....	100
FIGURA 40 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMEPRATURA DE 400 °C. a) PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE, b) MICROSCOPIA ÓPTICA c) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENCIONAL DA ORIENTAÇÃO DO NITRETO E DO SUBSTRATO...	102
FIGURA 41 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDA POR MEV APRESENTANDO SALIÊNCIAS FORMADAS NA SUPERFÍCIE PELA PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS EM UMA AMOSTRA NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA CONTENDO 20% DE N <sub>2</sub> .....	103

FIGURA 42 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE APRESENTANDO PLACAS FORMADAS PRÓXIMO AS REGIÕES COBERTAS DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA CONTENDO 60% DE N <sub>2</sub> .	104
FIGURA 43 – MICROGRAFIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) EM 300 °C DURANTE 4 h a) MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE NITRETADA COM SOBREPOSIÇÃO DA ANÁLISE EBSD DO SUBSTRATO ANTES DA NITRETAÇÃO b) PERFILOMETRIA DA REGIÃO 1 c) PERFILOMETRIA DA REGIÃO 2.	105
FIGURA 44 – HISTOGRAMA DAS INTENSIDADES LUMINOSAS DE MICROGRÁFICAS ÓTICAS OBTIDAS DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C.	107
FIGURA 45 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ) EM 350 °C DURANTE 4 h a) MICROGRAFIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE NITRETADA COM SOBREPOSIÇÃO DA ANÁLISE EBSD DO SUBSTRATO ANTES DA NITRETAÇÃO b) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DAS REGIÕES 1, 2 E 3 COM LINHAS INDICANDO DIREÇÃO DAS FISSURAS.	108
FIGURA 46 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM h a) E c) PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), b) E d) PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ).	109
FIGURA 47 – MICROGRAFIA OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), a) CONTORNO DE GRÃO TRIPLO b), c) E d) AMPLIAÇÕES DOS GRÃOS 1, 2 E 3 RESPECTIVAMENTE.	110
FIGURA 48 – Str DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), DURANTE 4 h EM DIVERSAS TEMPERATURAS.	111

FIGURA 49 – PERFILOMETRIAS MOSTRANDO A REDUÇÃO DOS PADRÕES ORDENADOS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), DURANTE 4 h NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C E d) MICROSCOPIA ELETTRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA NITRETADA EM 450 °C.....	112
FIGURA 50 – PERFILOMETRIAS MOSTRANDO ONDULAÇÕES DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C E d) MEV DAS PARTÍCULAS ENCONTRADAS NAS FISSURAS DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA EM PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ), POR 4 h.....	113
FIGURA 51 – PERFILOMETRIA APRESENTANDO PADRÕES COM DIREÇÕES SEMELHANTES FORMANDOS NAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ), DURANTE 4 h NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C e c) 400 °C. FFT DAS SUPERFÍCIES a) E c) APRESENTADAS EM b) E d).....	114
FIGURA 52 – PERFILOMETRIAS APRESENTANDO A TRANSIÇÃO DOS PADRÕES NAS AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C PARA AS AMOSTRAS a) 5 wt.% Al E b) 7 wt.% Al E NA TEMPERATURA DE 400 °C PARA AS AMOSTRAS c) 5 wt.% Al E d) 7 wt.% Al. ....	115
FIGURA 53 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C E 400 °C TANTO EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) QUANTO PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ).....	116
FIGURA 54 – PERFILOMETRIA APRESENTANDO PADRÕES NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H <sub>2</sub> +70% N <sub>2</sub> ) NA TEMPERATURA DE a) 350 °C, b) 400 °C E EM PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ) NAS TEMPERATURAS DE c) 350 °C E d) 400 °C.....	117
FIGURA 55 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS. ....	118

FIGURA 56 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DE FERRO PURO APÓS NITRETAÇÃO EM PLASMA DE ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM ATMOSFERA CONTENDO 5% N <sub>2</sub> . .....	119
FIGURA 57 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al APÓS NITRETAÇÃO EM PLASMA DE ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM ATMOSFERA CONTENDO 20% N <sub>2</sub> . .....	120
FIGURA 58 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350 °C POR DIFERENTES TEMPOS NO PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ). .....	121
FIGURA 59 – PERFILOMETRIA MOSTRANDO PADRÕES SEMELHANTES NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS EM PLASMA ECR (40% H <sub>2</sub> +60% N <sub>2</sub> ) NA TEMPERATURA DE 350 °C POR a) 15 MINUTOS E b) 4 HORAS. ....	122
FIGURA 60 – REGIÃO TEXTURIZADA COM AUXÍLIO DE MODELO NA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> . .....	123
FIGURA 61 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 15 MINUTOS NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N <sub>2</sub> +40% H <sub>2</sub> . .....	124
FIGURA 62- REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> . .....	125
FIGURA 63 – PERFILOMETRIA DA REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> . .....	126
FIGURA 64 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> . .....	127
FIGURA 65 – DESENVOLVIMENTO DE PLACAS COM TAMANHOS DISTINTOS EM DIREÇÕES DIFERENTES NA AMOSTRA DA IMAGEM	
FIGURA 64.....	128

FIGURA 66 – FORMAÇÃO DE PLACAS PERPENDICULARES AS PRINCIPAIS NA AMOSTRA DA FIGURA 64.....	129
FIGURA 67 – EPMA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> . a) REGIÃO ANALISADA E b) PERFIL DE NITROGÊNIO E ALUMÍNIO. ....	130
FIGURA 68 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> . ....	131
FIGURA 69 – DESENVOLVIMENTO DE PADRÕES COM CARACTERÍSTICAS DISTINTAS NA AMOSTRA DA FIGURA 68.....	132
FIGURA 70 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> . ....	133
FIGURA 71 – PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 70 DEMONSTRANDO A FORMAÇÃO DE PADRÕES BEM DEFINIDOS E A PRESENÇA DE PEQUENAS PLACAS QUE NÃO NECESSARIAMENTE SURGEM NA INTERFACE ENTRE REGIÃO COBERTA E EXPOSTA AO PLASMA.....	134
FIGURA 72 – DETALHE DA PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 70 DEMONSTRANDO A DIFERENÇA DE ELEVAÇÃO PROMOVIDA POR DIFERENTES GRÃOS.....	135
FIGURA 73 - EPMA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> . a) REGIÃO ANALISADA E b) PERFIL DE NITROGÊNIO E DE ALUMÍNIO. ....	136
FIGURA 74 - REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> . ....	137
FIGURA 75 – PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 74 DEMONSTRANDO A ELEVAÇÃO E FORMAÇÃO DE PADRÕES AUTOFORMADOS NA REGIÃO NÃO EXPOSTA AO PLASMA.....	138
FIGURA 76 – ELEVAÇÃO DA REGIÃO EXPOSTA AO PLASMA EM FUNÇÃO DA RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR NA	



TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N <sub>2</sub> + 40% H <sub>2</sub> DURANTE 15 MINUTOS E 4 HORAS. ....	139
FIGURA 77 – RUGOSIDADE S <sub>a</sub> (ALTURA MÉDIA ARITMÉTICA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR.....	154
FIGURA 78 – RUGOSIDADE S <sub>q</sub> (ALTURA MÉDIA QUADRÁTICA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR.....	154
FIGURA 79 – FATOR S <sub>sw</sub> (ASSIMETRIA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR .....	154
FIGURA 80 – CURTOSE (S <sub>ku</sub> ) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR .....	154
FIGURA 81 – RAZÃO DE ASPECTO DE TEXTURA (S <sub>tr</sub> ) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR.....	154
FIGURA 82 – COMPRIMENTO DE AUTOCORRELAÇÃO (S <sub>al</sub> ) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR.....	155

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1	OBJETIVOS.....	23
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	24
2.1	RUGOSIDADE.....	24
2.2	PADRÕES GEOMÉTRICOS ORGANIZADOS DE SUPERFÍCIE (TEXTURA).....	29
2.3	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	34
2.3.1	Nitretação .....	37
2.4	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A BAIXA TEMPERATURA.....	43
2.5	O PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	45
2.5.1	Plasma DC.....	45
2.5.2	Plasma ECR .....	47
2.6	TEXTURIZAÇÃO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	48
2.7	PARAEQUILÍBRIO .....	52
2.8	FASES METAESTÁVEIS.....	55
2.8.1	Nitreto de Alumínio Cúbico .....	56
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	59
3.1	PRODUÇÃO DAS LIGAS ESTUDADAS .....	59
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	61
3.3	NITRETAÇÃO POR PLASMA DC .....	64
3.3.1	Procedimento Experimental para Nitretação por Plasma DC .....	65
3.4	NITRETAÇÃO POR PLASMA ECR.....	66
3.4.1	Procedimento Experimental para Nitretação por Plasma ECR.....	67
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	70
3.5.1	Análises por Difração de Raios X .....	70
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	71
3.5.4	Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) .....	72

3.5.5	Perfilometria por Interferometria de Luz Branca - WLI.....	72
3.5.6	Perfilometria em Microscópio Confocal de Varredura a Laser - CLSM..	73
3.5.7	Análise de Dados.....	74
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>76</b>
4.1	FASES FORMADAS APÓS NITRETAÇÃO.....	76
4.1.1	Difração de Raios X.....	76
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	87
4.1.3	Análises por EBSD da Seção Transversal.....	95
4.2	TEXTURIZAÇÃO AUTOFORMADA .....	109
4.2.1	Pulverização Catódica .....	109
4.2.2	Padrões Ordenados Autoformados .....	110
4.3	ESTRUTURAÇÃO HIERÁRQUICA DA SUPERFÍCIE - TEXTURIZAÇÃO ESTRUTURADA .....	123
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>140</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>142</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>154</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É conhecido que o controle das propriedades mecânicas é fundamental para componentes que estão sujeitos a falhas originadas em sua superfície, dentre as quais podemos destacar a corrosão (XI; LIU; HAN, 2008), o desgaste (BELL; MAO; SUN, 1998) e a fadiga (AGARWAL et al., 2007). Muito tem sido estudado e desenvolvido na busca de evitar ou postergar a degradação de superfícies utilizando revestimentos, ou então aprimorando suas propriedades para que a mesma seja capaz de resistir às condições adversas.

Entretanto, muitas vezes, alterar apenas as propriedades do material na superfícies não é suficiente para vencer desafios tecnológicos ou atingir características peculiares requeridas (PULIYALIL; FILIPIČ; CVELBAR, 2015). Diversos são os exemplos, mesmo na natureza, de características únicas obtidas por padrões organizados na superfície, como por exemplo as superfícies autolimpantes (BLOSSEY, 2003; SAMUELSON, 2003), antireflexivas (FAN et al., 2018), super-hidrofóbicas ou super-hidrofílicas (KYONG KIM et al., 2019) entre outros. Para atingir tais propriedades é necessário estruturar (EVANS; BRYAN, 1999) as superfícies de maneira a reproduzir ou simular as características químicas, eletrônicas ou de topografia encontradas na natureza, caracterizando o biomimetismo (SU et al., 2018).

Por definição, a superfície pode ser estruturada basicamente através de quatro maneiras distintas (BRUZZONE et al., 2008), a saber: adição, remoção, movimentação de material ou autoformação. Na primeira é adicionado material semelhante ou distinto do substrato através processos como deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition* – PVD) (HUA et al., 2006), geralmente com o auxílio de máscaras com os padrões desejados. Na segunda os padrões são criados através de remoção de material, em espessura de nanômetros até micrometros, por diversos meios, com destaque para o uso do laser (DUMITRU et al., 2000). No terceiro método, movimentação, o padrão de superfície é gerado através da deformação plástica com matriz no formato desejado. Finalmente, na autoformação, também chamada de auto-organização, o próprio substrato é levado a se organizar de maneira ordenada através de transformações de fase ou difusão localizada (MENÉNDEZ et al., 2008).

A viabilidade da produção de padrões através da movimentação de material, se utilizando de tratamentos de nitretação com mascaramento da superfície com modelos desejados, já foi explorada (CZERWIEC et al., 2009a; MARCOS et al., 2011; MENÉNDEZ et al., 2008; PAVLIK et al., 2020). Embora promissores, até o momento tais métodos se concentraram apenas na produção de um padrão primário, geralmente de dezenas ou centenas de micrometros, que consiste em um negativo da máscara utilizada.

Contudo, estudos (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2008) indicam que a produção de padrões ordenados em multiescala (hierárquicos) são essenciais para atingir algumas propriedades ou potencializá-las. Uma maneira de atingir tais padrões organizados hierárquicos, explorado nessa pesquisa, é através da combinação de dois mecanismos diferentes: a movimentação de material e a autoformação, que ocorre durante um único processo de tratamento envolvendo o controle de transformações de fase fora do equilíbrio.

Em trabalhos anteriores de nitretação a baixa temperatura de ligas Fe-Al ferríticas (ZANETTI et al., 2017) observou-se a formação de relevos organizados na superfície devido às condições de restrição para precipitação das fases durante o tratamento. Esses padrões variam de acordo com a composição da liga e com a temperatura de nitretação. Isso ocorre porque, assim como as transformações massivas que envolvem a alteração da estrutura cristalina do material sem a variação da composição (PERRICONE, 2004), as transformações de fase à baixa temperatura, além de poder ocorrer por cisalhamento, não possibilitam a acomodação de tensões oriundas da mudança de fase por mecanismos como a difusão (DIAZ, 2008), fazendo com que a superfície, que não apresenta restrições para variação volumétrica, apresente relevos.

Os tratamentos termoquímicos a baixa temperatura beneficiam-se da diferença de mobilidade entre elementos intersticiais e substitucionais, permitindo a modificação das propriedades de superfície sem que ocorra a movimentação significativa de átomos substitucionais (MICHAL et al., 2006) e, conseqüentemente, evitando a precipitação de fases ricas em elementos de liga (ZHANG; BELL, 1985).

Estes tratamentos têm ganhado notoriedade nos aços inoxidáveis, que podem ter sua resistência ao desgaste melhorada sem que haja precipitação

de carbonetos ou nitretos de Cr (MICHAL et al., 2006), o que acarretaria redução no teor de Cr em solução sólida e conseqüentemente na redução da resistência à corrosão destes materiais (YAKHNINA; MESHCHERINOVA, 1973). Ademais, as baixas energias envolvidas no processo levam à formação de novas fases metaestáveis e a pesquisas nesta área tem crescido, apresentando novas possibilidades de aplicação tecnológica para estes processos de tratamento de superfícies.

Fases metaestáveis são conhecidas na literatura e estas se caracterizam por terem atingido um mínimo local de energia livre (LI; SUN; BELL, 1999), ou seja, apesar de não apresentarem a menor energia livre possível para o sistema, as barreiras energéticas a serem vencidas para que o estado de menor energia seja atingido são demasiadamente grandes dadas as condições impostas pelo sistema. Estas condições/restrições, gerando a barreira energética para transformação, podem ser: i) mobilidade restrita, que impossibilita a formação de fases estequiométricas; e ii) estruturas cristalinas distintas, que geram elevadas distorções na rede e conseqüentemente a necessidade de elevadas energias para vencer as tensões impostas além de gerar uma nova interface.

A diferença de densidade entre fases de estrutura cristalina diferentes acaba por gerar tensões no substrato e movimentação da superfície, visto que na superfície não existe resistência ao movimento (CZERWIEC et al., 2009a). Vê-se nesta movimentação a oportunidade para formação de padrões específicos se devidamente controladas as condições de precipitação.

Desta forma, inspirado em trabalhos anteriores (ZANETTI, 2016; ZANETTI et al., 2017), buscou-se combinar a modificação das propriedades de superfície advindas do tratamento de nitretação e a estruturação hierárquica com a formação de padrões em escalas diferentes em uma única etapa de processamento. Para tanto variou-se a composição da liga e dos parâmetros de processo e buscando entender/descrever os mecanismos envolvidos.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é entender o mecanismo de formação dos padrões auto-organizados na superfície, através da nitretação de ligas de ferro contendo alumínio em solução sólida, bem como entender como controlar os padrões formados através da manipulação dos parâmetros de processamento e da composição das ligas.

Buscando atingir este objetivo maior, a pesquisa foi desenvolvida para diferentes composições da liga e condições de tratamento, assim pode-se listar os seguintes objetivos específicos:

1 – Compreender o mecanismo de precipitação em baixa temperatura dos nitretos que dão origem à estruturação da superfície. Uma vez que o padrão formado está associado à direção cristalográfica, é importante determinar de que maneira ocorre a precipitação.

2 – Determinar a influência da temperatura de tratamento no processo de auto-organização das superfícies (autoformação). A temperatura é muito importante para a difusão e conseqüentemente para os mecanismos de nucleação e crescimento das fases de interesse.

3 – Verificar se diferentes níveis de supersaturação podem produzir padrões diferentes nas superfícies tratadas. Sabendo que a transformação para formação dos padrões aqui proposta se dá por supersaturação do substrato, a alteração da mistura gasosa é importante para atingir este objetivo.

4 – Avaliar o efeito da pulverização catódica na geração dos padrões por tratamentos de nitretação, pois sabe-se que a pulverização catódica é responsável por arrancar átomos da superfície que podem ser redepositados.

5 – Entender a influência do tempo de tratamentos na formação dos padrões auto-organizados. O crescimento da fase se dá por difusão de elementos intersticiais, então é necessário relacionar a formação dos padrões com o tempo de processamento.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados tópicos fundamentais para a compreensão das análises realizadas e dos mecanismos propostos nesta tese. Dessa maneira que a discussão dos resultados possa focar nos fenômenos que estão ocorrendo, não sendo necessária a reapresentação de informações fundamentais amplamente discutidas pela literatura.

### 2.1 RUGOSIDADE

Os aspectos geométricos da superfície, como picos ou vales, definidos como rugosidade, tem papel crucial no desempenho de muitos componentes. No que tange ao tratamento de superfícies, a rugosidade afeta, por exemplo, a adesão de revestimentos (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006), a performance do processo de deposição de filmes finos (DURST; ELLERMEIER; BERGER, 2008) ou ainda a performance na operação do componente (SALVADORI; MARTINS; CATTANI, 2006). Sendo assim, em muitos casos faz-se necessário o controle de rugosidade para desempenho satisfatório do componente em questão. No contexto deste trabalho serão utilizadas técnicas de medida de rugosidade para estudar a texturização das superfícies tratadas.

Buscando a avaliação e controle adequado da rugosidade, normas e procedimentos foram desenvolvidos permitindo, de maneira padronizada, sintetizar em números algumas características da superfície, como por exemplo, a altura de picos, a profundidades de vales ou a distância entre picos. Esses e demais parâmetros de rugosidade são padronizados no Brasil pela norma NBR ISO 4287 que caracteriza a rugosidade em termos de um perfil gerado (linha) por um plano que intersecciona a superfície. Todavia, alguns conceitos bastante similares podem ser aplicados para a definição de rugosidade de superfície (área), esses estabelecidos pela norma ISO 25178, dentre os quais vale destacar o Desvio Aritmético Médio da Superfície Avaliada ( $S_a$ ), por se tratar de um dos mais utilizados nessa pesquisa.

O parâmetro de rugosidade  $S_a$  consiste no desvio aritmético médio da superfície avaliada, sendo nada mais do que o somatório dos valores absolutos das alturas em relação ao plano médio dividido pela superfície de amostragem.



Embora seja uma medida importante do relevo, apenas esse parâmetro não é o suficiente para caracterizar por completo a superfície. Dessa forma deve-se então utilizar parâmetros adicionais ou parâmetros especiais para uma descrição adequada da superfície.

Nesta pesquisa destaca-se o uso dos parâmetros espaciais, Comprimento de Autocorrelação (*Auto-correlation Length* – Sal) e Razão de Aspecto de Textura (*Texture Aspect Ratio* – Str), e dos parâmetros de Análise Estatística 2D com destaque para a Função de Autocorrelação 2D (*Auto-correlation Function* – ACF) e o Módulo da Transformada Rápida de Fourier em 2D (*Fast Fourier Transform* – FFT).

O parâmetro Sal (Comprimento de Autocorrelação) é definido como o menor comprimento em que o valor da função de autocorrelação da superfície fica abaixo do limite estabelecido (geralmente 0,2). Este parâmetro demonstra qual é a distância em que as rugosidades se repetem a partir da probabilidade de encontrar outros pontos de mesma altura à uma distância específica.

Ele é obtido a partir da análise da resposta da função de autocorrelação (Eq. I) que, de maneira matemática, busca identificar não aleatoriedades em uma série de dados através da equação avaliada, neste caso, em toda a superfície.

$$G(\tau_x, \tau_y) = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{1}{S} \iint_S \xi(x, y) \xi(x + \tau_x, y + \tau_y) dx dy \quad \text{Eq. I}$$

Onde, a saída  $G(\tau_x, \tau_y)$  é então a densidade de probabilidade da função aleatória  $\xi(x, y)$  entre os pontos  $(x, y)$  e  $(x + \tau_x, y + \tau_y)$  se correlacionarem na distância  $\tau$  analisada sobre toda a superfície  $S$ .

O parâmetro Str (Razão de Aspecto de Textura) é obtido através da relação entre as menores e maiores distâncias em que a função de autocorrelação fica abaixo do limite estabelecido. Em outras palavras, pode-se dizer que tal parâmetro demonstra quão orientado é um padrão e também qual é a relação de tamanho entre comprimento e largura do padrão analisado.

Ambos parâmetros, Sal e Str, serão obtidos a partir de alguma forma da análise da resposta da função de autocorrelação que, de maneira matemática, busca identificar não aleatoriedades em uma série de dados.

O último aspecto fundamental para compreensão adequada da discussão dos resultados de rugosidade da superfície é a Transformada de Fourier Discreta, obtida através do Módulo da Transformada de Fourier em 2D (2D FFT). Havendo padrões repetitivos, gerando então uma frequência espacial, é possível identificar essa frequência através da FFT, ou seja, é como fazer a representação de um padrão “médio” que se repete na superfície, permitindo analisar então sua repetibilidade bem como possíveis desvios do padrão.

A compreensão de tais parâmetros unicamente através de apresentação literal não é facilmente tangível, sendo assim será feita também a ilustração didática de tais parâmetros com o auxílio de figuras.

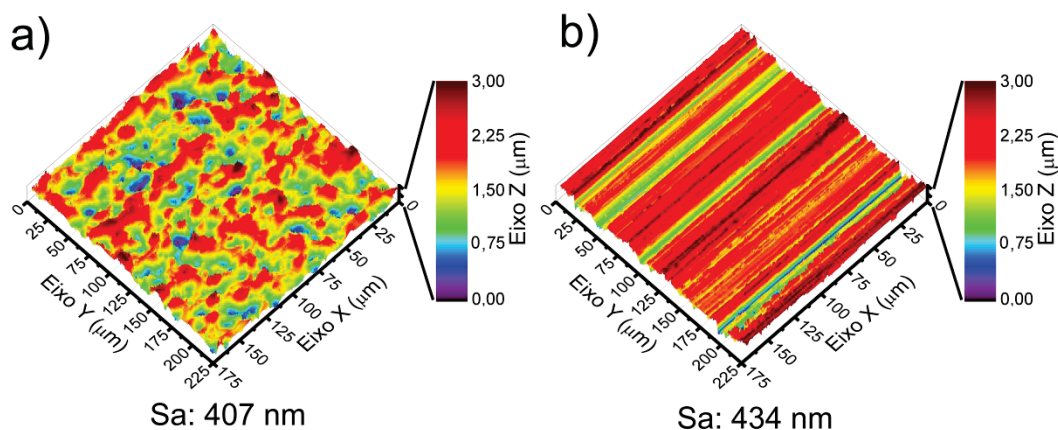
Na FIGURA 1 são apresentadas imagens de duas superfícies com  $S_a$  semelhantes:

i) FIGURA 1 a) com  $S_a$  de 407 nm é uma superfície utilizada para aferição de equipamentos de perfilometria; e

ii) FIGURA 1 b) com  $S_a$  de 434 nm é a superfície de uma amostra metálica polida e em seguida suavemente desbastada sobre uma lixa P180 (com tamanho de abrasivo entre 66 e 78  $\mu\text{m}$  de acordo com a norma da *Federation of European Producers of Abrasives - FEPA.*)

Ambas superfícies apresentam não apenas o parâmetro de rugosidade  $S_a$  semelhante, mas também o valor de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  para a distância entre o vale mais profundo e o pico mais alto.

FIGURA 1 – SUPERFÍCIES DE AMOSTRAS a) DE REFERÊNCIA E b) GERADA ATRAVÉS DE DESBASTE EM LIXA.



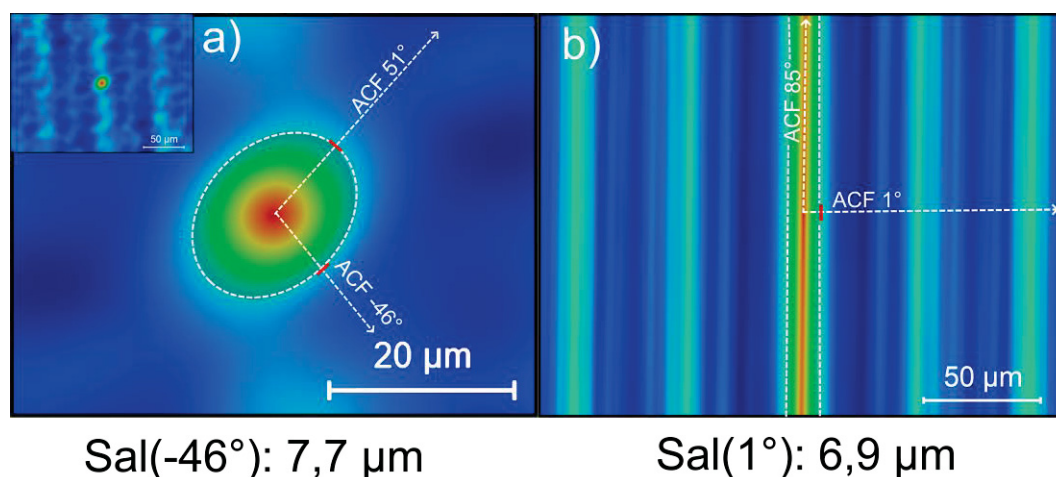
FONTE: O autor (2019)

Nota: figura apresentado duas superfícies com rugosidade aritmética semelhantes, com diferença de texturização entre a) uma superfície isotrópica, utilizada para aferição do equipamento de perfilometria e b) gerada através do desbaste em lixa de uma superfície previamente polida.

Observa-se que as superfícies diferem entre si, visto que a superfície da FIGURA 1 b) era constituída inicialmente de uma superfície plana em que sulcos foram produzidos através do lixamento, essa diferença observada se dá em termos de texturização. Uma das formas de avaliar tal texturização é através do Str definido pela ISO 25178, regido pela norma NBR ISO 4287.

Na FIGURA 2 a) e b) é representada graficamente a função ACF (*Auto-correlation Function*) das superfícies apresentadas na FIGURA 1. Em virtude da pequena região de interesse, é representado na parte superior esquerda da FIGURA 2 a) a figura completa, estando em destaque uma ampliação de quatro vezes em relação a FIGURA 2 b). Na FIGURA 2 é apresentada também a região onde a função encontra-se acima do 0,2 do valor máximo, delimitada pelo traço vermelho. Ainda na mesma figura são apresentadas as direções em que o valor da função ACF fica abaixo de 0,2 do valor máximo de maneira mais rápida, ou seja, a menor distância para que ocorra a repetição do padrão (Sal), e de maneira mais lenta, que indica a maior distância entre dois padrões.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO (ACF) DA FIGURA 1 a) E b) FIGURA 1 b) RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor (2019)

A razão entre a menor distância e a maior distância em que o padrão se repete é definido como Str e indica o quão desordenados são os padrões da superfície. Na FIGURA 2 a), as direções de declínio mais rápido e mais lento, que indicam qual a distância em que ocorre a repetição dos padrões, apresentam valores semelhantes de 7,7 μm e 10 μm para 51° e -46° respectivamente, resultando nesse caso no valor de 0,77 – equivalente a uma superfície com isotropia de 77%.

A análise da representação gráfica da função ACF na FIGURA 2 b) indica Sal de 6,9 μm (indicando que a cada 6,9 μm existe a repetição dos picos e vales), porém não existe uma distância máxima de declínio, uma vez que na figura os sulcos atravessam toda a superfície, sendo utilizado nesse caso metade do tamanho da imagem (equivalente a 85 μm). Ao repetirmos o procedimento adotado para cálculo do Str o valor encontrado é de 0,08, equivalente à isotropia de apenas 8%, ou seja, uma superfície fortemente orientada.

Ademais, sobretudo na FIGURA 2 b) na direção de ACF de 1° é possível verificar que a função atinge valores altos em outras duas posições, localizados em 49 μm e 98 μm respectivamente. Ainda que indiquem que existe certa texturização de segunda ordem em distâncias maiores, nenhum deles atinge 20% do valor máximo da função, indicando que a correlação (repetitividade dos picos) nessas distâncias não é tão grande.

## 2.2 PADRÕES GEOMÉTRICOS ORGANIZADOS DE SUPERFÍCIE (TEXTURA)

Até recentemente os desafios tecnológicos em engenharia de superfícies eram superados focando na manipulação de propriedades mecânicas e químicas de alguns micrometros/milímetros de camada abaixo da superfície. Os avanços tecnológicos em manufatura, bem como as técnicas de caracterização e controle mais precisas, permitiram avançar progressivamente na "definição de superfície" no contexto industrial devido às novas demandas.

Com isso surgiu a possibilidade de estruturar superfícies e entender como estas interagem com o meio em função dos padrões geométricos produzidos (EVANS; BRYAN, 1999). Notou-se então que é possível funcionalizar<sup>1</sup> a superfície (SU et al., 2018) através da texturização, termo utilizado neste estudo para se referir aos padrões geométricos organizados, referenciado na literatura como "*patterning*" (KUMAR; BIEBUYCK; WHITESIDES, 1994; SEGHIR; ARSCOTT, 2015).

Muito já foi desenvolvido sobre a texturização de superfícies, frequentemente buscando replicar funções já encontradas na natureza, estratégia essa conhecida como biomimetismo (BHUSAN, 2009; KOCH; BHUSHAN; BARTHLOTT, 2009; NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009; VINCENT et al., 2006), seja inspirada em superfícies encontradas em animais (HAN et al., 2016) ou plantas (KOCH; BHUSHAN; BARTHLOTT, 2009). O objetivo é fazer com que a superfície interaja com o meio e replique o comportamento e a função observada na natureza em um componente, como por exemplo a função de autolimpeza, sem a necessidade de ação (BLOSSEY, 2003), redução de arraste (HAN et al., 2016) ou outras funções diversas (KYONG KIM et al., 2019).

Observa-se então que a funcionalização da superfície, obtida através da estruturação não é novidade (EVANS; BRYAN, 1999), todavia padrões organizados nanometricamente abriram possibilidades para criação de superfícies com novas características ou então a potencialização de funções com o objetivo de atingir requisitos de performance ainda mais elevados (KOCH; BHUSHAN; BARTHLOTT, 2009; NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2008;

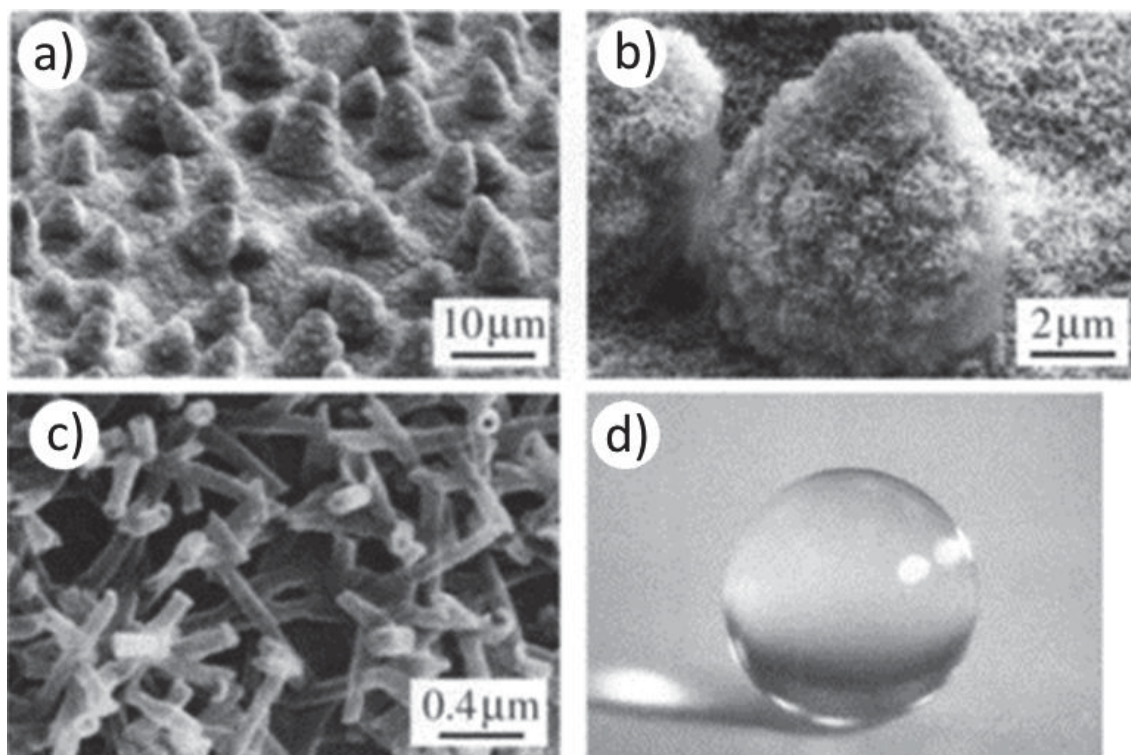
---

<sup>1</sup> aqui definido como conferir características/funções específicas às superfícies

ZHOU et al., 2019). Sendo então o novo caminho a ser trilhado o da estruturação hierárquica da superfície, ou seja, a produção de padrões em escalas significativamente diferentes.

Um exemplo particular de texturização hierárquica que ocorre na natureza são as folhas de lótus. Tal planta não pode acumular água em sua superfície pois flutuam sobre lagos, então a superfície das folhas é composta por pequenas saliências e toda a superfície, inclusive as pequenas saliências, são recobertas por uma cera na forma de túbulos (FIGURA 3).

FIGURA 3 – TEXTURIZAÇÃO HIERÁRQUICA DA FOLHA DE LOTUS (*N. NUCIFERA*)  
a) e b) IMAGENS DAS MICRO- E NANO- ESTRUTURAS DA FOLHA DE LOTUS - (PAPPILOSA EPIDÉRMICA) CONSTITUÍDA DE PROEMINÊNCIAS E c) - TÚBULOS DE CERA EPICULAR QUE COBREM A SUPERFÍCIE d) IMAGEM DE GOTA DE ÁGUA DEPOSITADA SOBRE A FOLHA DE LOTUS.



Fonte: (BHUSAN, 2009)

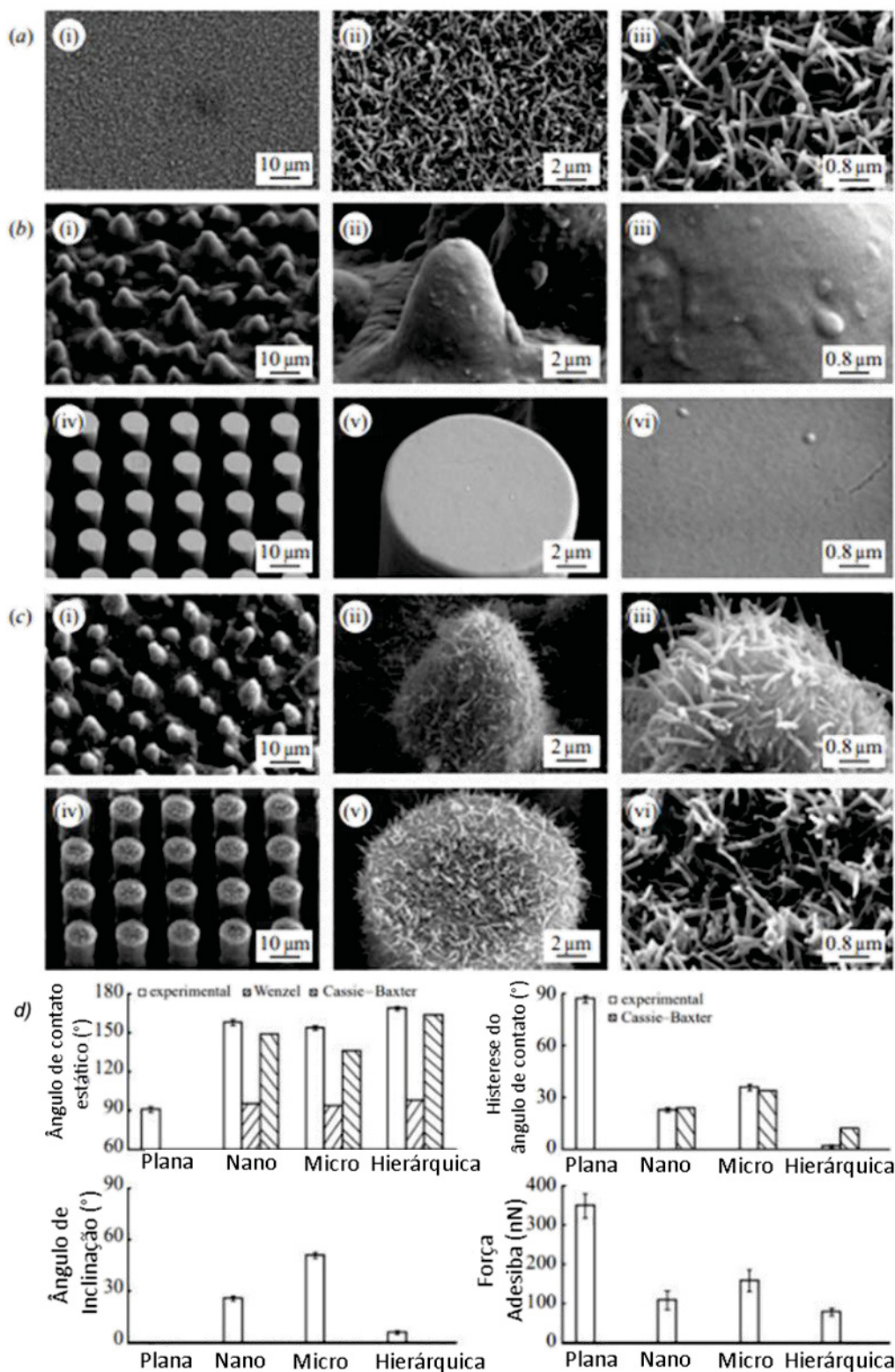
Nota: imagens demonstrando a texturização hierárquica nas folhas de Lotus. a) e b) as estruturas micrométricas, c) a estrutura sub-micrométrica formada por túbulos de cera e d) o efeito superhidrofóbico representado por uma gota depositada sobre a folha.

Um estudo bastante completo sobre a replicação dessa característica, na forma de biomimetismo, foi realizado por Bhusan; Jung e Koch em 2009. Tal estudo buscou gerar superfícies que replicavam as saliências e a cera, dessa forma foi possível analisar individualmente o efeito de cada nível de

texturização no desempenho da superfície. Na FIGURA 4 a) - c) é apresentada uma síntese das superfícies obtidas no decorrer do estudo supracitado. Estas demonstram os aspectos dimensionais que caracterizam a texturização hierárquica da superfície.

Na FIGURA 4 d) os resultados indicam a potencialização das características de hidrofobicidades quando existe a texturização hierárquica, beneficiando-se da associação de fenômenos físicos e químicos, sobretudo quando se analisa a capacidade da superfície se limpar sem ação externa (BHUSAN, 2009). A otimização, através das dimensões dos pilares e da distância entre eles, é tamanha que permite potencializar os efeitos de maneira atingir desempenho superior ao da superfície natural.

FIGURA 4 – ESTUDO DETALHADO DO BIOMIMETISMO DA FOLHA DE LÓTUS (N. LUCIFERA) a) SUPERFÍCIE PLANA NANOESTRUTURADA COM CERA; b) SUPERFÍCIE ESTRUTURADA DE MANEIRA A REPLICAR A PAPPILOSA EPIDÉRMICA DA FOLHA DE LÓTUS E NA FORMA DE PILARES CILÍNDRICOS; c) SUPERFÍCIES ESTRUTURADA HIERARQUICAMENTE COM OS PILARES MICROMÉTRICOS E A CERA NA FORMA DE BASTÕES NANOMÉTRICOS E d) ÂNGULOS DE CONTATO PARA AS SUPERFÍCIES ANALISADAS.



Fonte: (BHUSHAN; JUNG; KOCH, 2009)



Embora apresente resultados promissores, a estruturação de superfícies com texturas hierárquicas costuma ser onerosa. Por exemplo, para alcançar o resultado obtido na FIGURA 4 c) (iv) – (vi) foi realizado um trabalho para criar um padrão de pilares de silício, que serviu de modelo para a produção de um molde em cera dental que foi preenchido com resina epóxi. Após esse processo, para produção do padrão primário, as amostras foram inseridas em uma câmara de vácuo, onde a cera foi aquecida de maneira a evaporar e se depositar na amostra, que ainda teve que passar por um processo de cristalização em ambiente controlado por 3 dias.

Por permitir controle preciso da região afetada bem como rápido processamento, o laser tem sido fonte de diversos trabalhos de organização de padrões na superfície (NAYAK; GUPTA, 2010), entretanto algumas técnicas como os tratamentos termoquímicos apresentam potencial de desenvolvimento por permitirem aprimoramento nas propriedades mecânicas concomitantemente com a estruturação da superfície (KATOH; AIZAWA; YAMAGUCHI, 2015; KLEINJOHANN; MALISKA, 2015) além de possibilitar produção em larga escala.

Nesse ponto é importante ressaltar que os meios para gerar padrões na superfície são bastante diversos, sendo assim é interessante classifica-los como adição, remoção, movimentação ou autoformação de material (BRUZZONE et al., 2008). O processo de autoformar padrões de composição através de ligas auto-organizáveis já foi explorado em trabalhos que buscam, através da aplicação de conceitos de termodinâmica, como energia de superfície e de cinética de precipitação na superfície, formar padrões de acordo com os parâmetros do tratamento e/ou de envelhecimento da superfície (CHEN et al., 2014).

De maneira correlata, considerando processos que envolvem a movimentação de material, valendo-se das fases expandidas, estudos recentes demonstraram viabilidade em aplicar o processo de nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis austeníticos para promover a formação de padrões em regiões expostas ao plasma segundo modelos/mascaras posicionados sobre o substrato (CZERWIEC et al., 2009; MARCOS et al., 2011). Dada a importância de tais trabalhos para este estudo, os mesmos serão abordados de maneira aprofundada na seção 2.7.

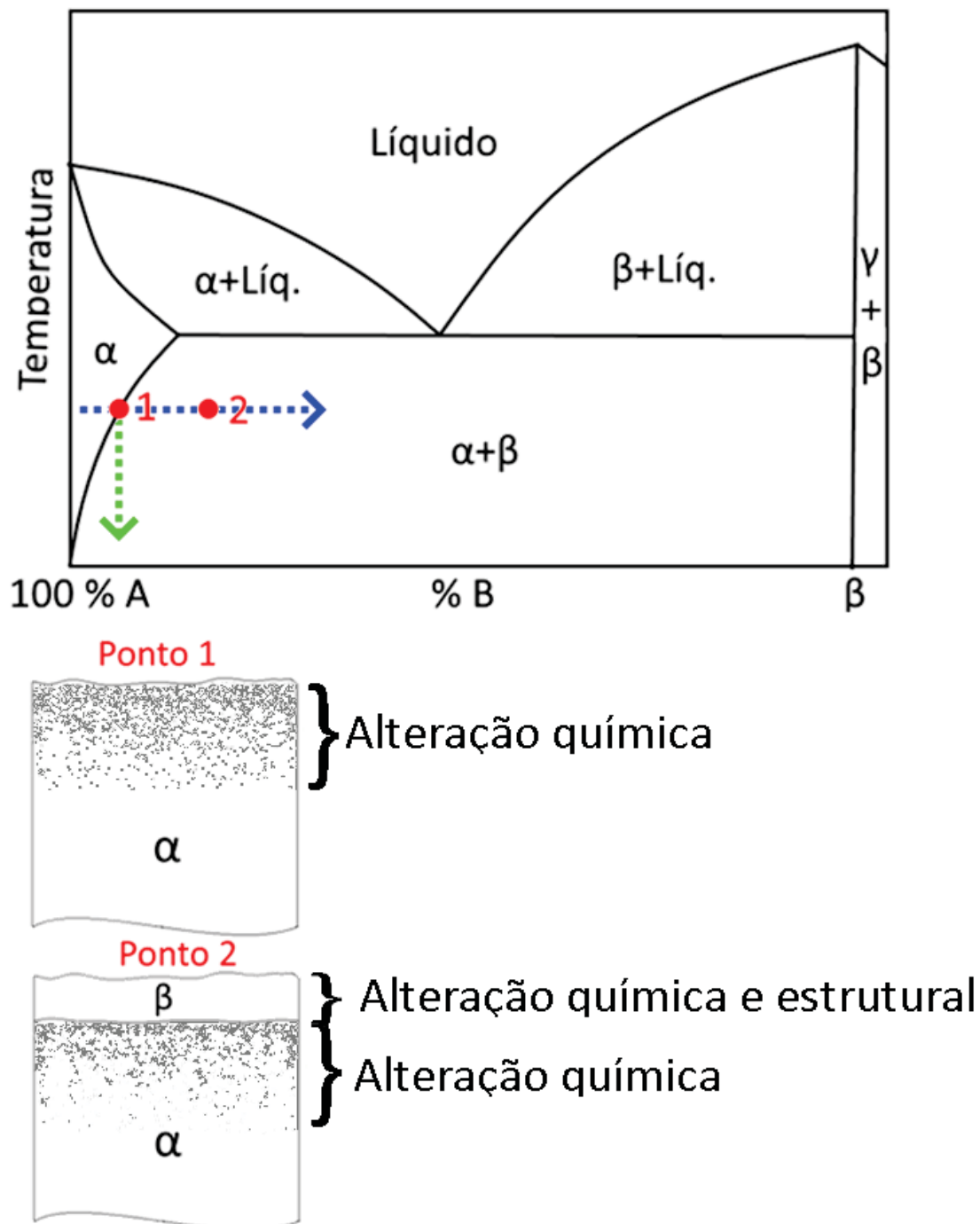
Nesse ponto a originalidade deste estudo se concentra no desenvolvimento e análise de um método que permite a estruturação hierárquica através de tratamentos termoquímicos de nitretação a baixa temperatura. O processo aqui proposto apresenta vantagens de permitir a geração de padrões autoformados, de tamanho menor, concomitantemente aos estruturados, gerados através da utilização de máscaras, ao mesmo tempo que promove o endurecimento da superfície. Para melhor compreender como os padrões são gerados é importante que alguns conceitos a respeito dos tratamentos termoquímicos sejam apresentados.

### 2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Em geral tratamentos termoquímicos buscam, através da difusão de elementos de liga a partir da superfície, modificar as propriedades mecânicas ou físico-químicas da superfície do material para uma dada aplicação. A espessura modificada pode variar de alguns nanômetros até alguns milímetros e estes tratamentos são utilizados principalmente em equipamentos mecânicos que falham devido à degradação da (ou originada na) superfície (BELL, 1990).

Pode-se prever as fases que serão formadas na superfície a partir do diagrama de fases dos elementos envolvidos no processo (substrato e elemento sendo difundido), tomando como exemplo o diagrama de fases em equilíbrio hipotético de um sistema composto pelo elemento "A" que forma a fase  $\alpha$  e a introdução do elemento "B", que apresenta solubilidade em  $\alpha$  e forma a fase estequiométrica  $\beta$  como apresentado na FIGURA 5. Devido ao enriquecimento constante e gradual da superfície, o processo ocorre como se a composição média da camada afetada evoluísse com o tempo, em temperatura constante, como indicado pela seta tracejada azul na FIGURA 5.

FIGURA 5 – ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DURANTE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO.



FONTE: O autor (2017)

Nota: figura indicando como ocorre a evolução da composição química e da estrutura da superfície, considerado que este ocorre em condição de equilíbrio termodinâmico local, de um elemento "A" sendo enriquecido com o elemento "B". Inicialmente (Ponto 1) apenas com alteração química e após a saturação (Ponto 2) com alteração química e estrutural através da formação de uma nova fase.

O processo se inicia com a introdução do elemento de liga desejado em solução sólida até se atingir o limite de solubilidade deste na fase presente no substrato, essa situação, na superfície do componente, seria o equivalente ao ponto 1 na FIGURA 5. Uma vez atingida saturação na superfície, o elemento de liga sendo introduzido não pode mais aumentar sua concentração em solução sólida, após uma pequena supersaturação, que gera força motriz para nucleação de uma nova fase (NATARAJAN, 2015), inicia-se a precipitação de uma nova fase rica no elemento de liga introduzido na superfície.

Essa nova fase, no caso esquemático apresentado, precipita com a composição de  $\beta$ , apresentando composição média da camada alterada referente ao ponto 2 na FIGURA 5. Neste momento, na camada alterada, existem simultaneamente o precipitado estequiométrico na superfície e uma região abaixo da superfície de  $\alpha$  com o elemento B em solução sólida.

Durante o resfriamento do substrato, após o tratamento termoquímico, ocorre a redução da solubilidade do elemento de liga, podendo ocasionar precipitação adicional da fase rica no elemento de liga na região que anteriormente apresentava apenas solução sólida, indicado pela seta verde na FIGURA 5.

Os tratamentos termoquímicos podem ser separados em dois grupos distintos, os tratamentos com elementos substitucionais, como por exemplo alumínio, níquel ou platina e os tratamentos com elementos intersticiais como carbono e nitrogênio ou combinação de ambos.

Os tratamentos de difusão de elementos substitucionais são realizados em elevadas temperaturas para garantir a cinética de crescimento da camada. Isto se deve ao fato de que a difusão de elementos substitucionais depende da existência de vacâncias para ocorrer e a densidade de vacâncias, bem como a energia média dos átomos necessária para salto até a próxima posição disponível, são maiores quanto maiores as temperaturas.

No segundo caso, de especial interesse neste trabalho, a difusão de elementos intersticiais não depende de vacâncias para ocorrerem. Isto deve-se ao fato de que elementos de pequeno raio atômico como o carbono e o nitrogênio ocupam interstícios inerentes a todas as células cristalinas, sendo assim, a difusão destes elementos não depende da combinação de fatores (vacância e energia). Ao atingir a energia necessária para que ocorra o salto

atômico, o átomo intersticial tem condições para difundir até o próximo interstício.

Apesar de haver grande divergência na literatura, para os coeficientes de difusão dos elementos de interesse nesse estudo, sobretudo nas temperaturas desejadas (entre 300°C e 500°C), é possível comparar os valores, uma vez que a energia de ativação para difusão do nitrogênio no ferro (de 77 kJ/mol (BUTTS; GALE, 2004)) apresenta valor três vezes menor do que a do alumínio (240 kJ/mol (GEMMAZ; AFYOUNI; MOSSER, 1990; LI et al., 2005)).

Levados em conta os coeficientes pré-exponenciais para o cálculo da difusividade, será encontrada uma difusividade entre  $10^{10}$  a  $10^{15}$  vezes maior para o nitrogênio no ferro do que para o alumínio no ferro. Fica claro que a difusão de elementos intersticiais é significativamente maior do que dos elementos substitucionais, sobretudo em temperaturas abaixo de 500°C.

Sendo o tratamento termoquímico de nitretação o objeto de estudo desta pesquisa, é importante que alguns princípios de tal tratamento sejam melhor discutidos para que o leitor tenha subsídios para entender o que está sendo discutido na seção de resultados.

### 2.3.1 Nitretação

A nitretação, de especial interesse nesse trabalho, consiste em difundir nitrogênio, oriundo de um meio de elevado potencial químico de nitrogênio, a partir da superfície para o interior de um substrato, geralmente ferroso. O potencial químico pode ser gerado, por exemplo, através da dissociação de amônia (nitretação gasosa), sais fundidos (nitretação líquida) ou dissociação/formação de radicais de uma molécula qualquer que contenha nitrogênio (nitretação assistida por plasma) (PYE, 2003). No caso da nitretação por plasma a fonte de nitrogênio atômico pode ser o nitrogênio molecular ( $N_2$ ), visto que os processos colisionais do plasma permitem a formação de radicais e dissociação do  $N_2$  mesmo a baixas temperaturas do meio e do componente a ser nitretado quando comparadas aquelas da nitretação líquida.

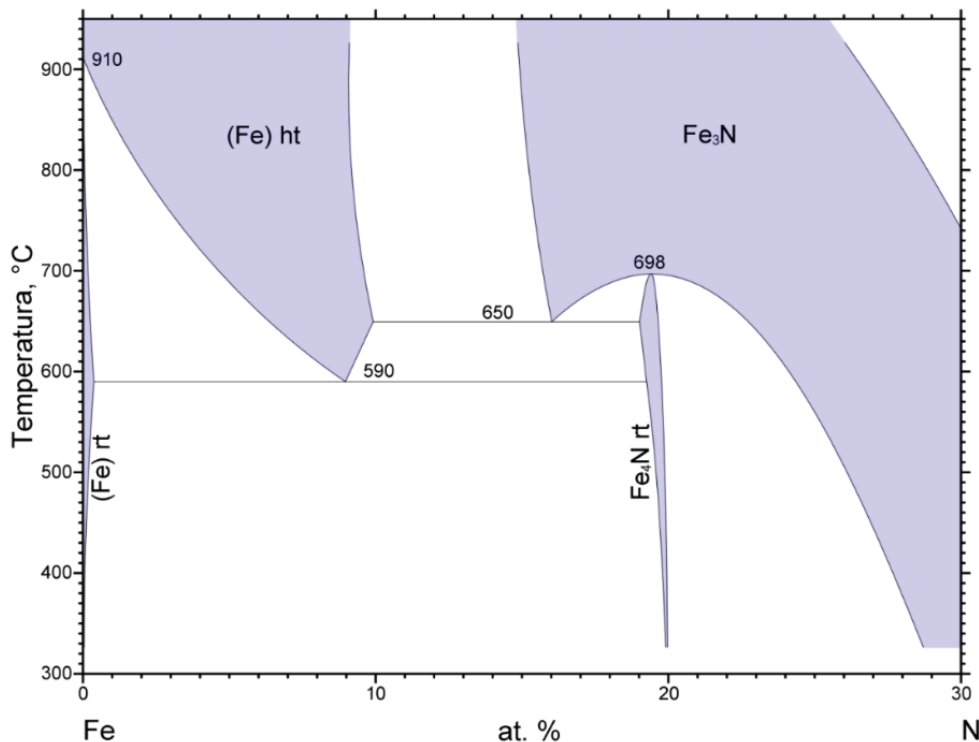
No tratamento de cementação de aços, apesar de algumas alternativas estarem sendo desenvolvidas (BELL; LI, 2002; CZERWIEC et al., 2009b; SCHEUER et al., 2012), geralmente o endurecimento da superfície decorre do

enriquecimento por carbono seguido de um tratamento térmico de têmpera, os tratamentos de nitretação costumam ser executados em temperaturas suficientemente baixas para que não ocorra transformação de fase do substrato, garantindo maior estabilidade dimensional da peça a ser tratada (PYE, 2003). Desta forma os ganhos de propriedades são oriundos da formação de nitretos duros na superfície e/ou de uma zona de difusão que contem N em solução sólida, podendo ou não conter precipitados.

Os Componentes que serão nitretados geralmente são produzidos com ligas que otimizam o tratamento através da adição de elementos que tendem a reagir com o nitrogênio formando compostos duros (HOSMANI; KUPPUSAMI; GOYAL, 2014). Dentre esses elementos destaca-se o alumínio, geralmente presente nas ligas conhecidas como “*nitralloys*” que apresentam elevado ganho na dureza através da precipitação de nitreto de alumínio na camada tratada.

Utilizando o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-N, apresentado na FIGURA 6, podemos prever as fases formadas em um tratamento de nitretação realizado próximo ao equilíbrio termodinâmico para o ferro puro, o que ocorre para temperaturas de tratamento suficientemente altas para garantir a mobilidade dos átomos. Da FIGURA 6 pode-se prever que, para tempos suficientemente longos e potencial químico de nitrogênio suficientemente alto, todas as fases do diagrama sejam formadas, considerando a utilização de ferro puro como substrato.

FIGURA 6 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA Fe-N.



FONTE: (TORCHANE et al., 1996)

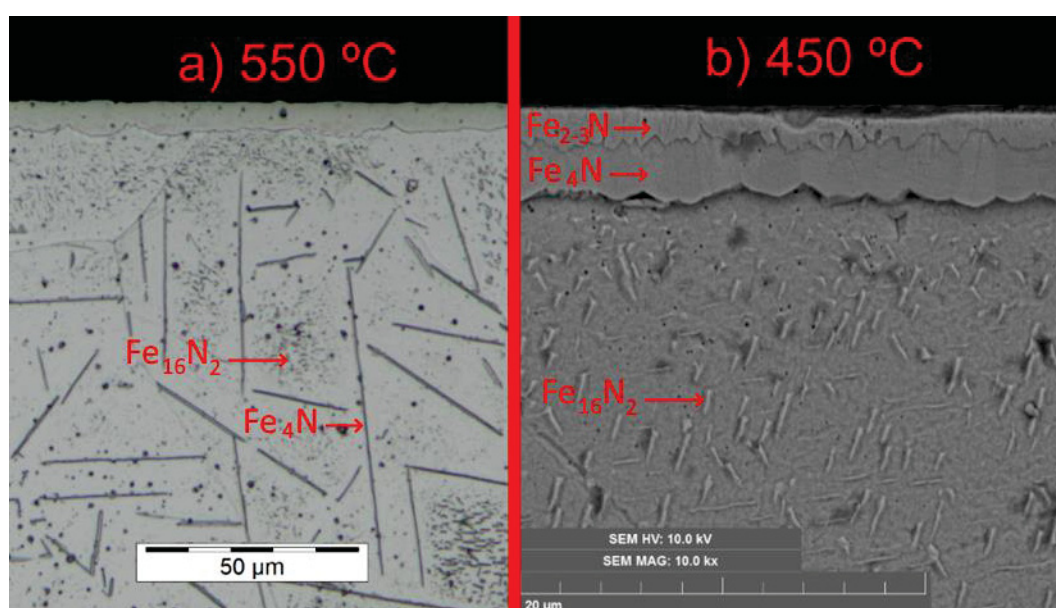
Considerando um substrato de Fe puro sendo nitretado a elevado potencial químico de N e em condição de equilíbrio, num primeiro momento ocorre o enriquecimento da matriz por nitrogênio, ou seja, o nitrogênio adsorvido na superfície difunde-se em direção ao núcleo (SOMERS, 2013), esse de menor potencial químico de N devido ao gradiente de composição, através dos interstícios da estrutura cristalina do ferro, mantendo-se em solução sólida. Todavia, com a continuidade do tratamento, o elevado potencial químico de N do meio faz com que o nitrogênio atinja a saturação da superfície do componente sendo nitretado.

Após a saturação o sistema passa a apresentar uma nova fase para acomodar a entrada de nitrogênio, o nitreto de ferro de estrutura cúbica primitiva  $\text{Fe}_4\text{N}$  (conhecido como  $\gamma'$ ). Esta fase apresenta estequiometria bastante estreita próximo a 20 at.% de N, então qualquer nitrogênio excedente incorporado nessa fase irá promover a formação de outro nitreto de ferro, o  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ), com composição variável de 25 at.% até 33 at.% de N.

Após a nitretação, que costuma ocorrer em temperaturas entre 500 °C e 550 °C, o resfriamento leva a redução da solubilidade de nitrogênio em solução sólida, acarretando na precipitação de  $\text{Fe}_4\text{N}$  na forma de agulhas

ou da fase ordenada  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  na forma de pequenos precipitados dispersos na camada de difusão (DAHMEN; FERGUSON; WKSTMACOTT, 1987). Esta precipitação costuma ocorrer abaixo da camada de compostos, como pode ser visto na FIGURA 7 a) e a camada ampliada na FIGURA 7 b) onde é possível ver na parte mais externa a camada de compostos com subcamadas de nitretos de ferro  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e o substrato com os precipitados  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

FIGURA 7 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DE FERRO PURO NITRETADO POR PLASMA DC DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE a) 550 °C E b) 450 °C.



FONTE: O autor (2016)

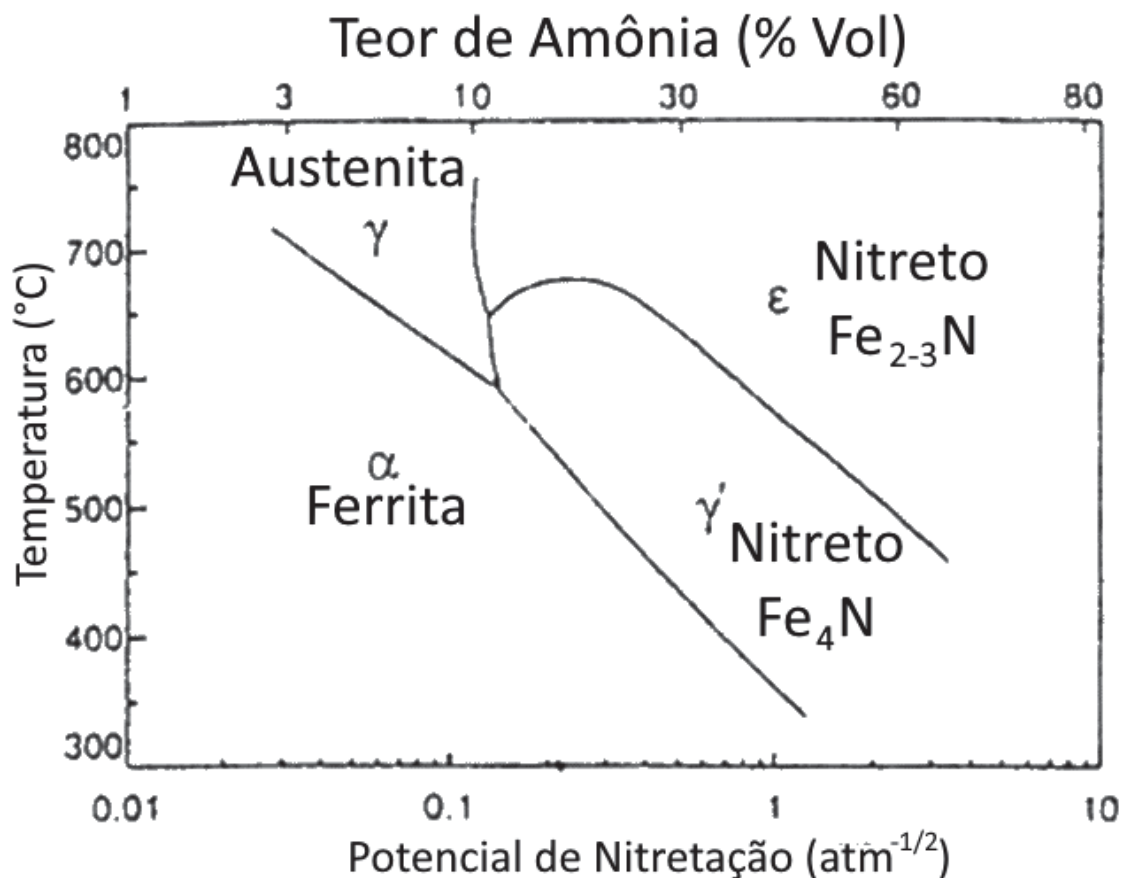
Nota: imagem apresentando a micrografia óptica de uma amostra nitretada em a) 550 °C com indicação das placas de nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  e nitreto  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  finamente dispersos. Em b) é apresentada a micrografia em microscópio eletrônico de varredura de uma amostra nitretada em 450 °C com destaque para a camada mais superficial de  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , seguida pela camada de  $\text{Fe}_4\text{N}$  e pequenos nitretos  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  dispersos abaixo das camadas.

Nesse ponto é importante introduzir alguns aspectos do diagrama de Lehrer. A previsão das fases por este diagrama baseia-se no equilíbrio entre o potencial químico de nitrogênio na superfície em tratamento e na atmosfera. Ele permite prever a fase formada em função das condições utilizadas na nitretação (VAN VOORTHUYSEN; BOERMA; CHECHENIN, 2002). Como exemplo, na FIGURA 8, apresenta-se o diagrama de Lehrer para ferro puro, que indica a possibilidade de quatro fases diferentes (as mesmas encontradas



no diagrama de fases da FIGURA 6) de acordo com o potencial químico de nitrogênio e com a temperatura de tratamento.

FIGURA 8 – DIAGRAMA DE LEHRER PARA O FERRO PURO.



FONTE: Traduzido de (MITTEMEIJER; SOMERS, 1997)

Nota: diagrama indicando os potenciais de nitretação necessários para formação de cada uma das fases (Austenita, Ferrita, Nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) em função da temperatura.

Para baixos potenciais químicos de N não se espera a formação de nitretos de ferro, entretanto a depender da temperatura é esperado encontrar a formação de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  após o resfriamento da amostra nitretada no campo ferrítico ( $\alpha$ ). Nas temperaturas usuais de nitretação, o aumento no potencial químico de N leva à formação dos nitretos de ferro, inicialmente de  $\text{Fe}_4\text{N}$  e posteriormente de  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .

Diferentemente da nitretação gasosa, na nitretação por plasma não é possível controlar o potencial químico de N de maneira evidente, porém alguns experimentos demonstram a possibilidade do controle da fase formada de acordo com a composição da mistura gasosa (BINDER et al., 2015; SHIOGA et al., 2016), com a expectativa de formação apenas da zona de

difusão para misturas compostas de hidrogênio e 1 a 5% Vol. de nitrogênio, camada de difusão e  $Fe_4N$  para misturas que contenham entre 15 e 30% Vol. de nitrogênio e a presença de camada de difusão, nitretos  $Fe_4N$  e  $Fe_{2-3}N$  para misturas compostas por mais de 40% de nitrogênio.

Para ligas contendo elementos formadores de nitreto, espera-se a precipitação dos nitretos dos elementos, mesmo a baixos potenciais de nitretação (região do campo  $\alpha$  do diagrama de Lehrer), ou pouco nitrogênio na mistura. Isto deve-se à elevada redução de energia livre que a precipitação de tais nitretos propicia (MIYAMOTO et al., 2009).

A resposta de ligas a base de ferro ao tratamento de nitretação pode ter comportamentos distintos, regidos pelos elementos de liga presentes e a forma que tais elementos estão dispostos na matriz da liga (precipitados ou em solução sólida) (ZHANG; LI; DONG, 2015). Nas ligas em que os elementos se encontram em solução sólida, a energia de formação do nitreto do elemento em solução sólida costuma influenciar na morfologia das camadas, estando essas relacionadas então a força de interação entre o elemento formador de nitreto e o nitrogênio (MITTEMEIJER, 2013).

Dentre os elementos de liga adicionados nos aços destinados a nitretação estão o alumínio, o cromo, o vanádio, o tungstênio e o molibdênio, todos fortes formadores de nitreto (REED, 1971), ou seja, em condições de equilíbrio, o nitrogênio tende a precipitar compostos destes elementos antes de formar compostos com outros elementos que possam estar presentes na liga ou reagir com o ferro (REED, 1971).

Com o advento dos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura (ZHANG; BELL, 1985), amplamente empregados nos aços inoxidáveis por prevenir a precipitação do nitreto de cromo (YAKHNINA; MESHCHERINOVA, 1973), e desta forma preservar a resistência à corrosão característica desses aços e melhorar as propriedades de resistência ao desgaste (BELL; LI, 2002), abriu-se novas possibilidades no que tange às fases formadas (DONG, 2010) e conseqüentemente às propriedades da superfície tratada, porém poucos são os estudos que abrangem aspectos da nitretação a baixa temperatura de ligas ferríticas contendo forte formadores de nitretos além do Cr.

Fica claro então que se as condições de potencial químico forem suficientemente altas, para fazer com que o nitrogênio continue difundindo-se da atmosfera para a superfície, entretanto com o tratamento sendo executado em condições que se afastam do equilíbrio algumas peculiaridades podem surgir. Por exemplo, se isto se der a baixa temperatura, as transformações de fase difusionais tendem a ser suprimidas e as transformações por cisalhamento a dominar.

#### 2.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A BAIXA TEMPERATURA

Conforme já introduzido, o motivador do desenvolvimento dos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura foram os aços inoxidáveis, especialmente os austeníticos (DONG, 2010), na busca de otimizar sua resistência ao desgaste sem comprometer sua resistência à corrosão (BELL; LI, 2002). Isto deve-se a dificuldades ligadas à obtenção de resistência ao desgaste adequada nesses aços, compostos de uma fase notoriamente dúctil, porém com excelentes propriedades de resistência à corrosão, onde, diferentemente dos aços inoxidáveis martensíticos, a transformação de fase através de tratamento térmico não é viável.

Os tratamentos termoquímicos a baixa temperatura valem-se da diferença entre mobilidade dos átomos intersticiais e substitucionais em uma mesma temperatura. O que promove tamanha diferença entre a mobilidade dos dois tipos de átomos é a posição que ocupam na rede cristalina. Enquanto elementos substitucionais dependem da combinação de fatores, presença de vacâncias e energia suficiente para realizar salto atômico, os átomos menores podem saltar de um interstício para outro sempre que atingirem energia suficiente para isso. Ademais, nas temperaturas que costumam ser realizados os tratamentos, entre 250 °C e 500 °C para ligas ferrosas, a densidade de vacâncias é baixa por aspectos termodinâmicos, restringindo ainda mais a mobilidade dos átomos substitucionais.

Através do controle de temperatura e tempo de tratamento é possível então limitar a difusão dos elementos de liga substitucionais de maneira a impedir a formação de precipitados de carbonetos ou nitretos dos elementos de liga (SCHEUER et al., 2019). Nos aços inoxidáveis a presença de elementos

formadores de nitretos ou carbonetos promove a supersaturação da matriz pelo elemento intersticial, podendo extrapolar o limite de solubilidade em solução sólida sem que haja precipitação mesmo de nitreto de ferro ou de elementos de liga (DALTON, 2014), estes tratamentos dão origem a fases conhecidas como “fases expandidas”.

A maneira mais usual de caracterizar as fases expandidas é por difração de raios X, já que estas fase tem seu parâmetro de rede aumentado devido ao nitrogênio em solução sólida (DONG, 2010), apesar desta definição ainda estar sendo discutida (CHE et al., 2019; CZERWIEC et al., 2019). Este fenômeno é bastante estudado nos aços inoxidáveis austeníticos, pois promove a formação de uma camada tratada de elevada dureza, podendo superar a da martensita (DONG, 2010), aliada a valores de ductilidade satisfatórios sem que a propriedade de resistência à corrosão seja prejudicada, visto que o cromo se mantém majoritariamente em solução sólida.

Para que ocorra a formação destas fases metaestáveis através de processos termoquímicos é necessário o cumprimento de algumas condições importantes. Além da mobilidade limitada dos elementos substitucionais já abordada é necessário garantir que:

- Haja na liga um elemento formador de nitreto ou carboneto: a presença deste elemento é importante para criar regiões de elevada afinidade química/eletrônica para que o elemento intersticial que será adicionado possa acomodar-se, fazendo com que, ao redor dessas posições, também distorcidas pela diferença de tamanho atômico do elemento de liga, a concentração do elemento intersticial seja maior (DALTON, 2014); e
- Que exista barreira energética para a precipitação do composto com o elemento formador de nitreto/carboneto: esta barreira energética pode ser exercida de diversas formas, como a baixa solubilidade de um elemento de liga na fase estável (nitreto ou carboneto), elevada energia de interface para que a fase estável precipite, ou alguma outra maneira de criar obstáculos ao processo, aumentando a energia de ativação necessária para decomposição da fase metaestável (HOSMANI; KUPPUSAMI; GOYAL, 2014).

Adicionalmente, ainda é necessário criar uma atmosfera de elevado potencial químico de N ou C em baixa temperatura, limitando muito a aplicação dos tratamentos através de banho de sais que tem sua temperatura de fusão acima de 500 °C (PYE, 2003). Sendo assim, estes tratamentos costumam ser realizados através de atmosfera gasosa e o potencial do elemento intersticial de interesse é gerado através da dissociação catalítica da amônia ou então, no caso da nitretação por plasma, pela dissociação do N<sub>2</sub> por processos colisionais.

## 2.5 O PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Um dos fatores que faz o tratamento por plasma se distinguir dentre os demais processos de nitretação é a elevada reatividade que pode ser alcançada no meio de tratamento mesmo a baixas temperaturas, além da segurança ambiental e operacional do processo que não utiliza gases tóxicos. Sobretudo nos aços inoxidáveis onde, diferentemente da nitretação gasosa (MICHAL; ERNST; HEUER, 2006), não necessita de reagentes de elevada toxicidade para remover a camada de óxidos passivos que os aços inoxidáveis apresentam.

O plasma consiste em um gás ionizado e os processos colisionais neste meio levam à dissociação das moléculas presentes em espécies elementares ou à formação de radicais. É um meio eletricamente quase neutro por possuir quantidade semelhantes de partículas positivas e negativas. Para tratamentos termoquímicos utilizam-se geralmente plasma fracamente ionizados, onde a proporção de espécies carregadas é de um par elétron-íon para cerca de 10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup> espécie neutras (átomos ou moléculas) (CHAPMAN, 1980). O plasma para nitretação pode ser obtido de diversas formas diferentes, em específico nesse trabalho serão utilizados dois plasmas diferentes, que são descritos a seguir.

### 2.5.1 Plasma DC

O plasma por corrente contínua (do inglês *Direct Current* – DC) se destaca por ser uma das maneiras mais fáceis e de menor custo na geração de plasma para tratamentos termoquímicos (KLEIN et al., 2013). Este é gerado ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, gerando-se um

campo elétrico que acelera elétrons livres presentes na atmosfera. Estes elétrons devem ser acelerados até uma velocidade crítica para que a ionização possa ocorrer e, para isto, duas variáveis são importantes no processo, a diferença de potencial e a pressão.

Ambas as grandezas têm influência direta no processo de geração do plasma, visto que o elétron deve atingir uma velocidade mínima crítica para gerar ionização, ou seja, transferir a energia mínima necessária para gerar um íon e outro elétron. Uma menor pressão, considerando condições típicas<sup>2</sup> de operação, e uma maior diferença de potencial facilitam que esta energia crítica seja atingida.

Após atingir-se o regime permanente de ionização e recombinação, o campo elétrico entre o cátodo e o ânodo assume uma distribuição particular, sendo nulo em uma região central conhecida como região luminescente, característica do relaxamento e da recombinação das espécies através da emissão de fótons, e não nulo nas regiões próximas ao cátodo e ânodo, conhecida como bainhas catódica e anódica, respectivamente. Os maiores valores de campo elétrico são encontrados na bainha catódica.

Quando íons se aproximam do cátodo, e conseqüentemente da região onde há a maior diferença de potencial, há a aceleração de íons na direção do cátodo. Durante o percurso na bainha catódica, estes íons podem chocar-se contra átomos/moléculas neutras, realizando troca de carga e gerando espécies neutras rápidas, com trajetória na direção ao cátodo, que é então bombardeado simultaneamente por íons e partículas neutras rápidas.

Este bombardeamento acarreta em uma importante interação entre plasma e superfície, que é a pulverização catódica, também conhecida como *sputtering*. Esta consiste no bombardeamento do cátodo por espécies de elevada energia, que geram choques que transferem a energia cinética das espécies rápidas para os átomos da amostra/cátodo promovendo a ejeção de átomos do cátodo para a atmosfera. Estes átomos podem ser redepositados, o que ocorre em grande proporção para as condições de nitretação, ou

---

<sup>2</sup> condições típicas de pressão se referem a vácuo primário, tipicamente entre 0,1 e 10 Torr. Em pressões muito baixas, típicas por exemplo de vácuo secundário, a colisão entre elétrons e espécies do meio se torna menos frequente o que dificulta a geração do plasma.

carregados juntamente com o gás, normalmente se depositando nas paredes do sistema.

Essa pulverização catódica é acentuada nos plasma DC, pois, para a faixa típica de tensões do plasma DC, a mesma é proporcional à energia com que as espécies atingem o cátodo (BLAWERT et al., 2001). Visto que os plasmas DC operam através da aplicação de uma diferença de potencial para gerar o plasma, o cátodo, normalmente o componente a ser nitretado, são submetidos a potenciais bastante negativos sendo alvo então de intenso bombardeamento e conseqüentemente intensa pulverização.

Apesar dos plasmas DC serem amplamente empregados devido aos menores custos de instalação, em diferentes situações a existência de pulverização catódica ou efeito de borda, ambos acarretados pelo potencial à que o componente é submetido, são prejudiciais à operação, sendo assim, outros métodos de nitretação foram desenvolvidos, entre eles a gaiola catódica (ZHAO et al., 2006) e os plasmas ECR.

### 2.5.2 Plasma ECR

O sistema *Electron Cyclotron Resonance* (ECR) vale-se do efeito combinado de um campo magnético constante e de um campo elétrico (CZERWIEC; MICHEL; BERGMANN, 1998). Ao serem submetidos à um forte campo magnético constante os elétrons tendem a circular ao redor das linhas de campo. Em seguida, uma vez que a frequência de micro-ondas coincide com a frequência de rotação dos elétrons ao redor do campo magnético, os mesmos são acelerados de tal maneira a atingir a velocidade crítica necessária para, no caso de colisão, causar a dissociação, excitação ou ionização das espécies presentes no meio em pressões em que os plasma DC não poderiam operar (ANNEMIE et al., 2002).

O plasma ECR é reconhecidamente uma fonte de plasma de alta densidade (WILHELM, 1993). Ademais, por se tratar de uma fonte remota de plasma (CZERWIEC; RENEVIER; MICHEL, 2000), ou seja, sem interação com paredes do reator ou outros elementos, reduz significativamente os riscos de contaminação além de permitir o controle do fluxo e da energia das espécies que atingem o substrato através do controle da tensão de polarização aplicada ao componente (ANNEMIE et al., 2002).

Visto que o componente que irá passar pelo processo de nitretação não faz parte do sistema de geração do plasma, isso acaba por gerar certa liberdade no que tange ao posicionamento dos componentes, permitindo ainda a dosagem da energia e da incidência de íons através da tensão de polarização. Como vimos anteriormente a tensão de polarização é uma das grandes responsáveis pela pulverização catódica (BLAWERT et al., 2001) e efeitos de borda (CORUJEIRA GALLO; DONG, 2009), sendo assim esses efeitos podem ser reduzidos ou até praticamente eliminados utilizando-se potenciais de polarização suficientemente pequenos.

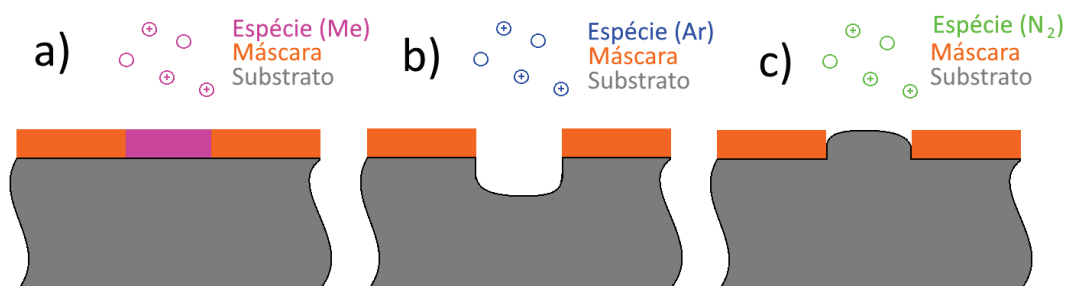
## 2.6 TEXTURIZAÇÃO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Dentre os métodos mais comuns para a texturização estão a adição ou remoção de material, sendo um terceiro, a movimentação de material, ainda pouco explorado.

Tomando os processos que utilizam os fenômenos físico-químicos relacionados ao plasma teremos a adição de material através de processos como a deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* - PVD) (ALMOND, 1984), consistindo a texturização em colocar sobre a área de interesse uma máscara do modelo desejado para cobrir as regiões onde não se deseja depositar material, como esquematizado na FIGURA 9 a). Durante o processo de deposição são geradas espécies que se depositam sobre toda a superfícies, desta forma ao se retirar a máscara restará somente o material aderido nas áreas expostas, gerando um negativo do molde que foi colocado.



FIGURA 9 – PROCESSOS DE TEXTURIZAÇÃO POR PLASMA a) ADIÇÃO DE MATERIAL; b) REMOÇÃO DE MATERIAL E c) MOVIMENTAÇÃO DE MATERIAL.



FONTE: O autor (2018)

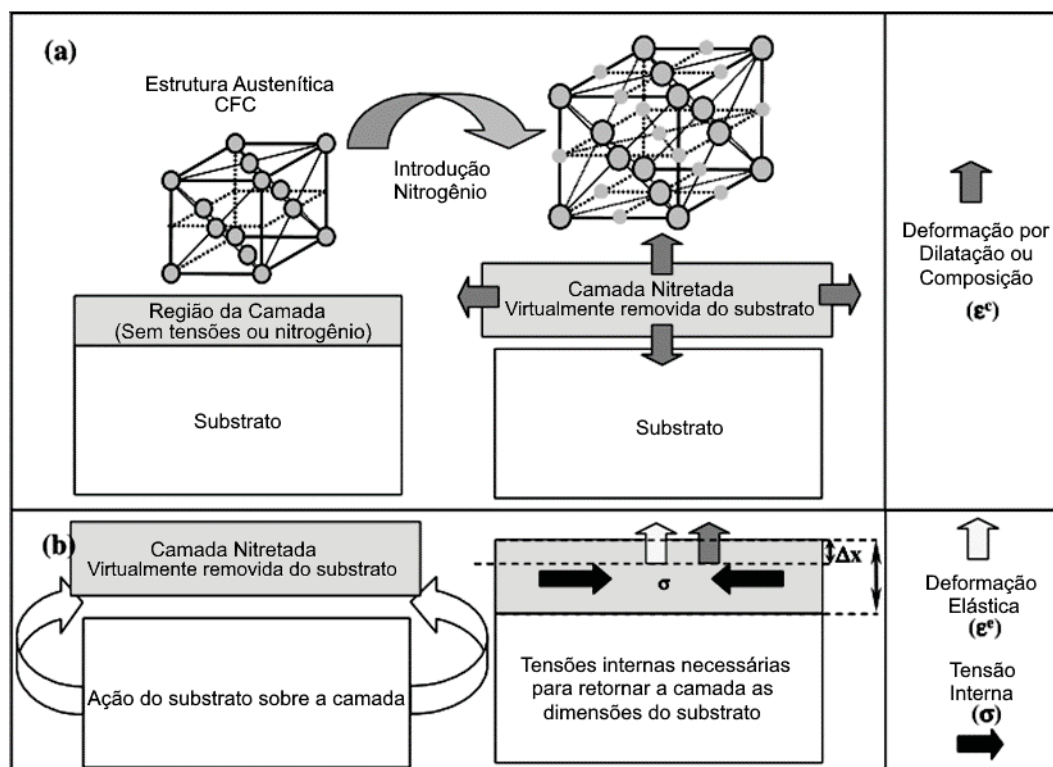
Nota: figura apresentando os dois processos convencionais de texturização por plasma a) por adição e b) por remoção de material, bem como em c) o processo em desenvolvimento por movimentação de material.

O processo de texturização por remoção de material (FIGURA 9 b) ocorre de maneira semelhante no que tange a colocação de uma máscara com o modelo desejado, porém os gases utilizados fornecem uma atmosfera que favorece a pulverização catódica (composta majoritariamente por argônio) ou então de tal forma que ocorra ataque químico seletivo, com remoção de material nos espaços expostos ao plasma (DAI; GRIESSER; MAU, 2002).

Por fim o processo de texturização por movimentação de material é apresentado na FIGURA 9 c) e consiste em, através de processos térmicos ou termoquímicos, promover a migração do material do substrato de maneira organizada de tal forma a promover a expansão nas áreas expostas e conseqüentemente formação dos padrões desejados.

Esse processo de movimentação, no caso da texturização de aços inoxidáveis nitretados à baixa temperatura, é explicado por Czerwiec et al. (2009), sendo graficamente resumido na FIGURA 10. Segundo a hipótese proposta, a expansão perpendicular à superfície ocorre em consequência da somatória das deformações que ocorrem devido à variação de composição (que acarreta aumento no parâmetro de rede) e da deformação elástica em decorrência das tensões residuais, visto que a expansão paralela à superfície é restringida.

FIGURA 10 – MECANISMO DE TEXTURIZAÇÃO ATRAVÉS DE FASES EXPANDIDAS  
 a) EXPANSÃO SEM LIMITAÇÃO VOLUMÉTRICA DA CAMADA b) EXPANSÃO COM LIMITAÇÃO À EXPANSÃO PERPENDICULAR À SUPERFÍCIE.



FONTE: Traduzido de (CZERWIEC et al., 2009a)

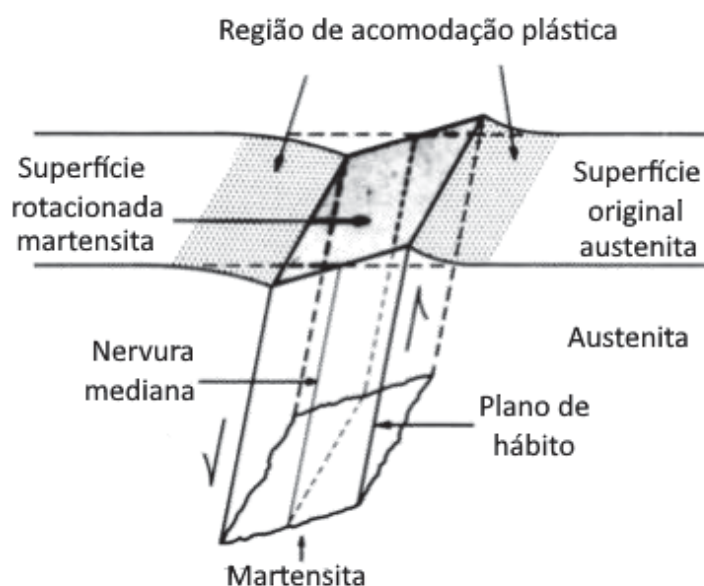
Nota: ilustração do processo de movimentação de material através da expansão a) sem restrições à expansão e b) restrições perpendiculares à superfície levando a expansão (movimentação) paralela à superfície.

Essa técnica, bem como suas variações, já vem sendo aplicada na geração de padrões em aços carbono (KLEINJOHANN; MALISKA, 2015), aços inoxidáveis martensíticos (KATOH; AIZAWA; YAMAGUCHI, 2015) e aços inoxidáveis austeníticos (MARCOS et al., 2011) com potencial para melhorar a resistência ao desgaste (PAVLIK et al., 2020) ou geração de padrões magnéticos (MENÉNDEZ et al., 2008).

Todos os estudos citados anteriormente concentram-se na formação dos padrões principais, aqueles formados pelas máscaras, dando pouca ou nenhuma atenção aos padrões formados nos espaços expostos ao plasma. Nesse sentido, observou-se a potencialidade de utilizar as transformações de fases em baixa temperatura para gerar padrões ordenados concomitantemente com a texturização principal (ZANETTI et al., 2017).

Apesar de pouco explorada pra tais fins, a formação de texturas na superfície através de transformações de fase por cisalhamento já é conhecida das transformações martensíticas (BALDWIN, 2004) dando origem sobretudo à padrões que se assemelham a ripas ou placas, que por sinal nomeiam as martensitas formadas para altos e baixos teores de carbono, respectivamente. Essa transformação por cisalhamento, que gera a inclinação da superfície, representada na FIGURA 11, ocorre devido à acomodação da estrutura cristalina da fase formada de tal maneira a manter o plano de hábito (minimizando as deformações localizadas tanto na fase formada quanto na original).

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL DE MARTENSITA MOSTRANDO A INCLINAÇÃO DA SUPERFÍCIE E TENSÕES DE CISALHAMENTO.



Fonte: Traduzido de Krauss (1985)<sup>3</sup> citado por Baldwin (2004)

Nota: figura ilustrando a deformação característica da superfície devido à transformação cisalhante martensítica restringida pelos planos de hábito

O plano de hábito é um plano comum entre as duas fases o que, caso coincidam em termos de posições atômicas e não apresente deformações excessivas, minimiza a energia necessária para nucleação e crescimento de nova fase. É muito comum ocorrer em condições onde as restrições à transformação são numerosas (cinéticas ou termodinâmicas).

<sup>3</sup>G. Krauss, Principles of Heat Treatment of Steel, American Society for Metals, 1985

## 2.7 PARAEQUILÍBRIO

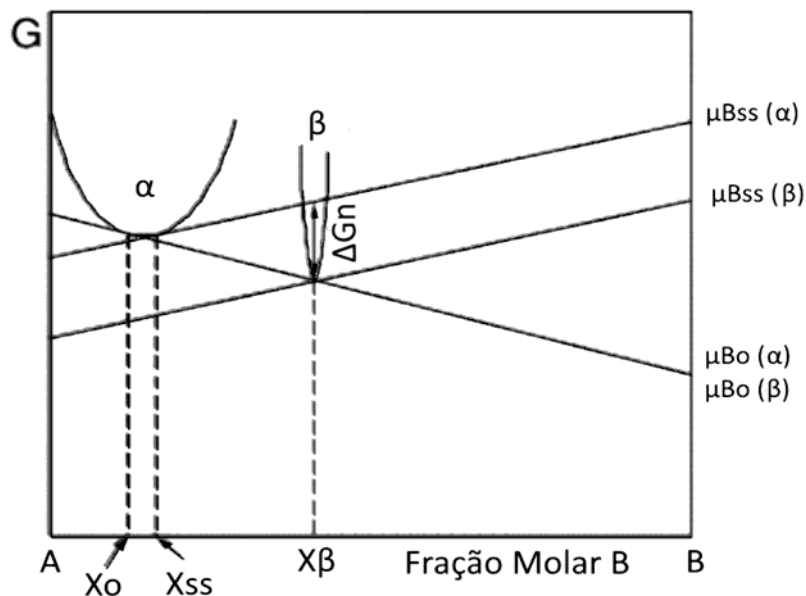
O termo paraequilíbrio é utilizado por para descrever a condição de equilíbrio cineticamente restringido (GHOSH; OLSON, 2002). O paraequilíbrio é caracterizado por fases formadas onde a velocidade de difusão dos elementos substitucionais é significativamente menor que a velocidade de deslocamento da interface de crescimento da nova fase (HILLERT; ÅGREN, 2004) e desta forma a concentração do elemento substitucional é semelhante tanto na fase formada quando na fase original, enquanto o potencial químico do elemento intersticial é semelhante nas fases do sistema visto sua rápida difusão (ainda que tal condição não implique na mesma concentração do elemento intersticial em ambas as fases).

Os tratamentos termoquímicos de nitretação e cementação a baixa temperatura enquadram-se na definição de tratamento em paraequilíbrio (AGARWAL et al., 2007; DALTON, 2014), visto que a difusão do nitrogênio ou carbono é suficientemente elevada para que o mesmo possa atingir potenciais de equilíbrio entre a atmosfera e a camada afetada do substrato, no entanto os elementos substitucionais tem sua mobilidade restrita em temperaturas baixas, não difundindo-se o suficiente para formar precipitados previsto para condições de equilíbrio. Sendo assim, apenas parte do sistema se encontra em equilíbrio (os elementos intersticiais), e, apesar da forte tendência termodinâmica dos elementos substitucionais de difundir-se para precipitar, os mesmos tem mobilidade desprezível mantendo sua concentração constante.

Na FIGURA 12 é representado um diagrama de energia livre nas circunstâncias em que é possível a supersaturação do substrato através da supressão da precipitação de uma fase rica no elemento sendo difundido. De maneira simplificada, o sistema pode ser analisado, inicialmente em uma condição de equilíbrio, da seguinte maneira (SWALIN, 1972): suponha um sistema composto pelos elementos A e B que formam as fases  $\alpha$  e  $\beta$  ricos em A e B respectivamente. Ao realizar-se um tratamento termoquímico que consista no enriquecimento de  $\alpha$  pelo elemento B atingiremos o limite de solubilidade de B em  $\alpha$  na composição  $X_0$  de saturação. A partir desse momento, em condições de equilíbrio, ocorrerá a formação da fase  $\beta$  com

composição  $X_\beta$  (rica no elemento B) de maneira a absorver o excedente de B que não pode ser diluído em  $\alpha$ .

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA EM PARAEQUILÍBRIO.



FONTE: Adaptado de GHOSH; OLSON (2002)

Nota: figura das curvas de energia livre, indicando a tangente comum para o sistema em equilíbrio ( $\mu_{Bo}(\alpha)$  – Potencial químico de B saturado em  $\alpha$  =  $\mu_{Bo}(\beta)$  – Potencial químico de B em  $\beta$ ) e em paraequilíbrio ( $\mu_{Bss}(\alpha)$  – Potencial químico de B supersaturado em  $\alpha$  maior que o  $\mu_{Bss}(\beta)$  – Potencial químico de B supersaturado em  $\beta$ )

Todavia, em um sistema real, normalmente existem algumas barreiras energéticas para a formação de  $\beta$  em  $\alpha$  (SWALIN, 1972). Dentre essas barreiras, já apresentadas anteriormente, estão: energia de superfície/interface da nova fase, energia para vencer distorções provocadas na rede pelo novo precipitado, baixa solubilidade do elemento substitucional na fase formada ou difusão limitada para formação de um embrião viável da nova fase. Desta maneira, ao atingir-se a composição de saturação  $X_0$  não ocorre a pronta formação da fase  $\beta$  para absorver o excesso do elemento B, todavia se o elemento B continua a difundir-se, esse excesso precisa ser absorvido na forma de uma supersaturação da fase  $\alpha$ .

Uma vez que os potenciais químicos dos elementos nas fases ( $\mu_{Bo}(\alpha)$  – Potencial químico de B saturado em  $\alpha$  e  $\mu_{Bo}(\beta)$  – Potencial químico de B em  $\beta$ ) são dados pela intersecção da tangente comum entre as fases com os eixos das ordenadas dos elementos puros, na condição de equilíbrio temos

apenas uma reta que representa o mesmo potencial para os elementos em ambas as fases ( $\mu_{Bo}(\alpha) = \mu_{Bo}(\beta)$ ).

Novamente analisando a condição fora do equilíbrio, em que ocorre a supersaturação da fase  $\alpha$  pelo elemento B com supressão da fase  $\alpha$ , a nova tangente não intersecciona o eixo das ordenadas na mesma posição para ambas as fases (GHOSH; OLSON, 2002), gerando uma diferença de potencial químico entre as fases supersaturadas -  $\mu_{Bss}(\alpha)$  e  $\mu_{Bss}(\beta)$  - e conseqüentemente uma energia potencial disponível (força motriz). Essa energia, representada por na FIGURA 12 por  $\Delta G_n$  – Diferença da energia livre de Gibbs, é a energia disponível para a nucleação da nova fase e, para que o sistema evolua para o equilíbrio, é necessário que a mesma seja maior que as barreiras enérgicas impostas pelo sistema.

Nestas condições o sistema atinge uma condição de metaestabilidade, ou seja, está numa condição onde a energia não é a mínima possível, porém as restrições impostas impedem o mesmo de evoluir para o equilíbrio, caracterizando assim a definição de “equilíbrio metaestável restringido”.

Estas restrições impostas pelo sistema sobre as fases que estão para se formar, como já dito anteriormente, dão origem às fases metaestáveis, e estas são fases que não são observadas nos diagramas de equilíbrio. Algumas destas fases são amplamente estudadas e empregadas, como é o caso da martensita. Entretanto algumas formam-se em condições muito específicas de tal maneira que a compreensão sobre suas características fica muito limitada.

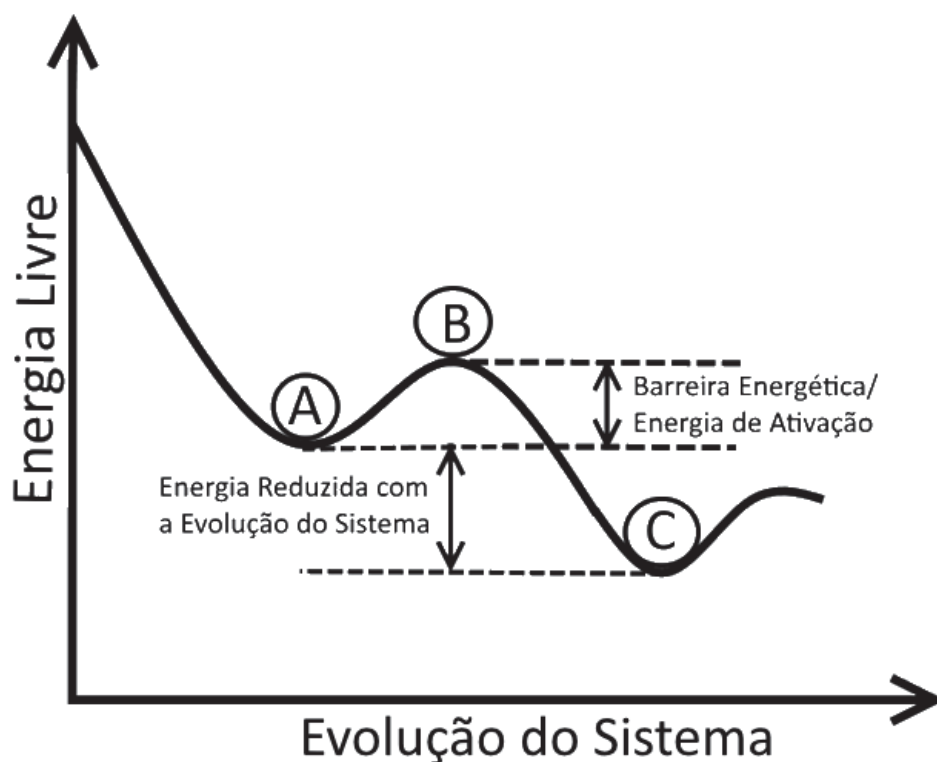
Antes de continuarmos é importante ressaltar que o diagrama apresentado na FIGURA 12 não representa os tratamentos termoquímicos em paraequilíbrio dos aços inoxidáveis, para tal seria necessário um terceiro ponto que representasse o elevado potencial químico do meio nitretante. Nesse caso esse ponto deveria coincidir com potencial químico do elemento na fase  $\alpha$  supersaturada (por exemplo  $\mu_{Bss}(\alpha)$  e maior que o potencial na fase  $\beta$  cineticamente suprimida ( $\mu_{Bss}(\beta)$ ). Note então que novamente apenas parte do sistema estaria em equilíbrio.

## 2.8 FASES METAESTÁVEIS

Fases metaestáveis são fases que se encontram em uma região de mínimo local de energia livre, ou seja, por mais que o sistema ainda não tenha alcançado a energia livre mínima possível, para que o mesmo possa atingir sua energia mínima é necessário que seja fornecida energia de ativação suficiente para o sistema vencer as barreiras energéticas impostas.

Na FIGURA 13 é apresentado um diagrama de energia livre hipotético para um sistema, nele são observadas três posições de destaque. No ponto A o sistema encontra-se em equilíbrio metaestável, ou seja, a tendência é de que o sistema evolua para a posição C e haja redução da energia livre do sistema, porém é necessário fornecer energia suficiente para vencer a barreira energética de tal maneira que o sistema fique em uma posição de transformação eminente, sem restrição para a transformação, ou seja, um condição instável (ponto B).

FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO DE ESTADOS HIPOTÉTICOS DE ENERGIA PARA UM SISTEMA.



FONTE: O autor (2018)

Nota: figura com desenho esquemático dos estados hipotéticos de energia de um sistema demonstrando os estados estável, instável e metaestável e a barreira energética.

A barreira energética pode estar relacionada às restrições para que a precipitação ocorra, dentre elas: i) a baixa mobilidade dos substitucionais, não permitindo a precipitação de nitretos estequiométricos (RAMUDU et al., 2012); ii) a energia necessária para gerar uma nova interface não coerente com a matriz (DALTON, 2014); ou iii) a energia necessária para vencer as distorções provocadas na rede pela precipitação de uma fase de volume molar diferente (BIGLARI et al., 1995).

Estudos já demonstraram a metaestabilidade das fases expandidas através de experimentos onde as fases expandidas foram levadas a condições em que a movimentação dos elementos substitucionais fosse significativa (elevadas temperaturas e/ou tempos) onde a mesma se decompõem em nitretos ou carbonetos do elemento de liga (no caso Cr) com afinidade pelo intersticial, desta forma a aplicação das fases expandidas restringe-se a aplicações em temperaturas onde a difusão não seja significativa (LI et al., 2014; LI; DONG, 2003).

A supressão de fases  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  no caso da formação de fases expandidas não é o único caminho para formação de fases metaestáveis, um exemplo de grande importância nesse estudo, visto que o Al será usado como elemento de liga, é a produção da fase metaestável de nitreto de alumínio cúbico ao invés da fase estável de nitreto de alumínio hexagonal.

### 2.8.1 Nitreto de Alumínio Cúbico

O nitreto de alumínio cúbico é uma fase metaestável de elevada relevância nesse trabalho. O nitreto de alumínio de estequiometria  $\text{AlN}$  pode apresentar três diferentes estruturas cristalinas: a fase estável, hexagonal (h-AlN), e duas fases cúbicas, metaestáveis. Ambas as estruturas são baseadas no sistema cúbico de face centrada e são descritos pelas estruturas  $\text{NaCl}$  (*RockSalt*) e  $\text{ZnS}$  (*ZincBlende*) (KUDYAKOVA et al., 2017).

Esta fase apresenta propriedades interessantes principalmente nos campos da eletrônica e optoeletrônica por apresentar banda proibida larga de 6,2 eV (KUDYAKOVA et al., 2017). Ademais destaca-se também por ser um dos poucos materiais cerâmicos que apresenta elevada condutividade térmica e baixa condutividade elétrica, possibilitando seu uso como substrato,



especialmente para pequenos dispositivos eletrônicos (KUDYAKOVA et al., 2017).

No que tange às propriedades mecânicas, o nitreto de alumínio cúbico apresenta elevada dureza e dessa maneira apresenta interesse também para aplicações como revestimento de ferramentas de usinagem, especialmente quando utilizando concomitantemente com o titânio, formando uma estrutura do tipo  $Ti_{1-x}Al_xN$  (CHAWLA; HOLEC; MAYRHOFER, 2014; MOSER et al., 2010)

Por tratar-se de uma fase metaestável, a produção de nitreto de alumínio cúbico de qualidade e livre de trincas ainda é complexa e pouco eficiente, dificultando sua adequada caracterização. Dentre os métodos principais de produção estão a redução por reação de nitretação carbotérmica do óxido de alumínio (JOO; CHAE; JUNG, 2008; KUANG et al., 2005, 2005; WANG et al., 1999), o que dá origem a material particulado de nitreto de alumínio cúbico. Outra possibilidade é a sua produção através do crescimento epitaxial por deposição *magnetron sputtering* do nitreto de alumínio cúbico sobre substratos que apresentam na superfície algum plano coerente com a estrutura deste nitreto (CHOUDHARY; MISHRA; HUBLI, 2014, 2014; KIETIPAISALSOPHON et al., 2002; MORGAN et al., 1990), porém esta técnica permite o crescimento apenas de poucos nanômetros a partir do ponto em que as forças promovidas pelo substrato para a formação do nitreto cúbico já não sejam suficientes e a fase hexagonal passa a se desenvolver.

A ocorrência do nitreto de alumínio cúbico do tipo *RockSalt* (c-AIN) já foi relatada na literatura durante a nitretação à baixa temperatura de ligas contendo alumínio em solução sólida (BIGLARI et al., 1993, 1995; BIGLARI; BRAKMAN; MITTEMEIJER, 1995), de acordo com esses autores a precipitação do c-AIN ao invés do h-AIN se deve sobretudo a elevada distorção causada na matriz pelo h-AIN, sendo a energia necessária para vencer essa distorção (barreira energética) semelhante à disponibilizada pela precipitação do h-AIN (energia livre de Gibbs de formação – correspondente ao  $\Delta G_n$ ).

Ainda de acordo com os autores supracitados, apesar da energia de formação do c-AIN ser menor, a distorção causada na matriz também é menor, reduzindo respectivamente  $\Delta G_n$  e a barreira energética para precipitação desta fase. Isto está relacionado à ocorrência da precipitação coerente deste nitreto com matriz, o que ocorre com relação de orientação dos planos

$\{001\}_{\alpha\text{-Fe}}//\{001\}_{\text{c-AlN}}$ ; na direção  $\langle 100 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}//\langle 110 \rangle_{\text{c-AlN}}$  (RAMUDU et al., 2012), sobretudo em materiais com elevada densidade de discordâncias (com trabalho a frio), sendo esses locais favoráveis para a precipitação, reduzindo as distorções promovidas na rede e conseqüentemente a energia necessária para precipitação desta fase.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

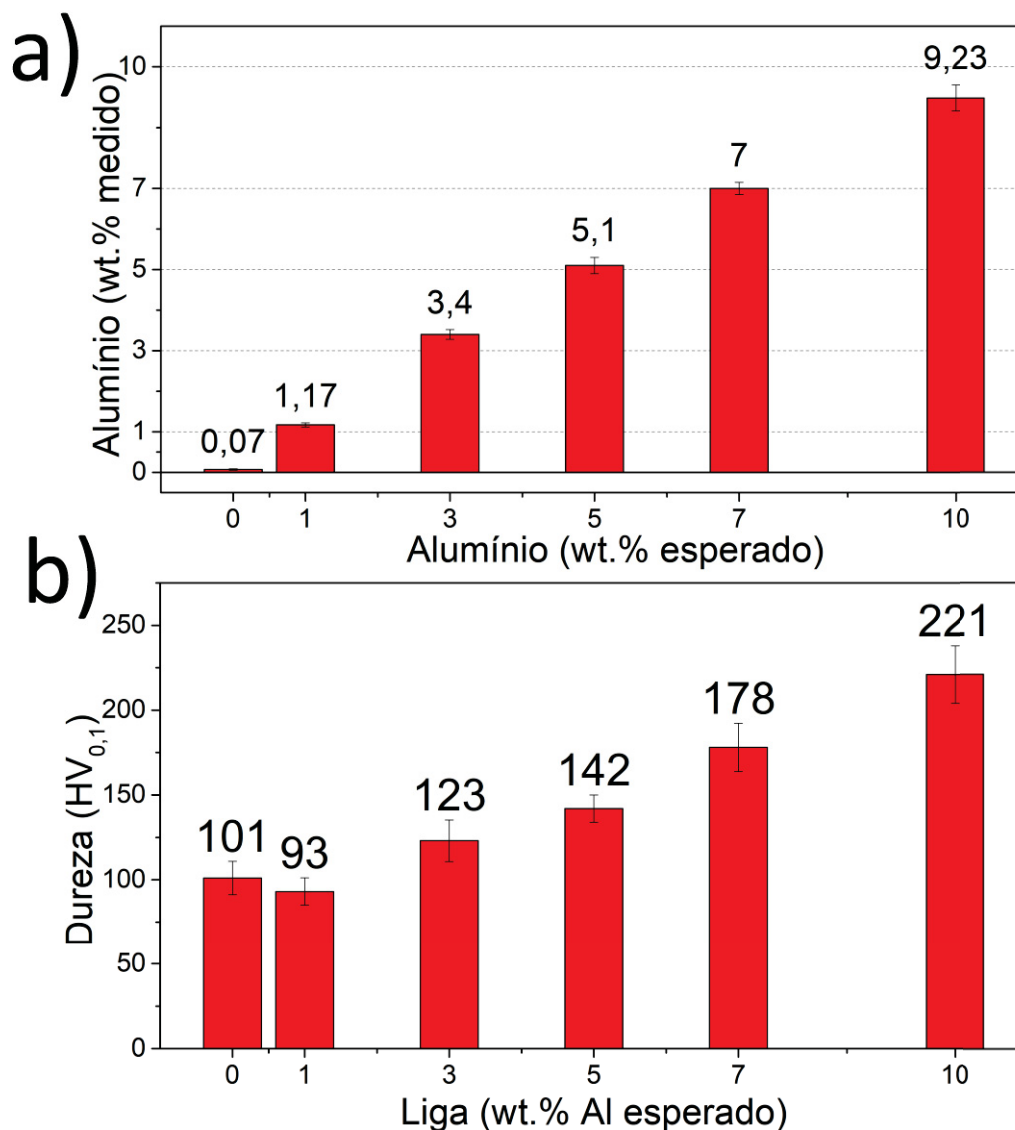
Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma da Universidade Federal do Paraná no Brasil e no Centro de Competência de Estruturação por Plasma (Structuration par Plasma) do Instituto Jean Lamour (IJL - Institut Jean Lamour) em Nancy, na França. Desta maneira nem sempre foi possível realizar as mesmas caracterizações em todas as amostras, todavia buscou-se dentro do possível replicar as condições de forma a permitir a comparação dos resultados e a compreensão dos fenômenos com menor influência possível da metodologia e dos equipamentos empregados.

#### 3.1 PRODUÇÃO DAS LIGAS ESTUDADAS

As ligas aqui estudadas foram produzidas através da deposição por PTA (*Plasma Transferred Arc*) de pós metálicos de elevada pureza. Informações complementares sobre o processo de produção, homogeneização e corte das amostras podem ser encontradas em estudos prévios (ZANETTI, 2016; ZANETTI et al., 2015). Foram produzidas, além das amostras de ferro puro, amostras de liga de ferro contendo 1, 3, 5, 7 e 10 em peso % de Al (wt.%), equivalente a 2; 6; 9,8; 13,5 e 18,7 atômico % de Al (at.%), respectivamente. Para todas as ligas estudadas o Al se mantém em solução sólida de maneira desordenada na fase ferrita.

Por não se tratarem de ligas comerciais, tendo as mesmas sido produzidas especificamente para este estudo, não foi possível contar com certificado de composição. Sendo assim fez-se necessário à validação das mesmas através de fluorescência de raios X (FIGURA 14 a) e dureza de superfície (FIGURA 14 b). É oportuno esclarecer nesse momento que na FIGURA 14, bem como nos demais gráficos que contém informações coletadas a partir de mais de uma medição, será apresentada uma barra que indica um desvio padrão das medições para mais e para menos.

FIGURA 14 – VALIDAÇÃO DAS LIGAS EXPERIMENTAIS a) FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E b) DUREZA VICKERS.



FONTE: O autor (2020)

Nota: gráficos apresentando a) como os teores de alumínio esperados e encontrados estão próximos e b) o aumento da dureza em função teor de alumínio em solução sólida.

Na FIGURA 14 a) observando-se que as composições esperadas se encontram bastante próximas das medidas por fluorescência de raios X, fazendo que a composição das diferentes ligas produzidas seja diferente mesmo quando considerado o desvio padrão das medidas.

Na FIGURA 14 b) a amostra sem alumínio em solução sólida apresenta dureza média superior à amostra com 1 wt.% Al, o que parece não condizer com o mecanismo de endurecimento por solução sólida esperado. Isso se deve ao endurecimento por refino de grão, visto que as amostras de ferro puro

apresentam grãos menores, da ordem de 60  $\mu\text{m}$ , devido à transformação de fase austenítica em ferrítica ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) durante o resfriamento após o processo de homogeneização, que consistiu em manter as amostras em forno à vácuo por 10 h na temperatura de 1000 °C, seguido do resfriamento lento (dentro do forno). Já as amostras que contêm alumínio em solução sólida se mantêm ferríticas nesta faixa de temperatura, dado o efeito do alumínio que é um elemento estabilizador da ferrita.

Essa característica das ligas com alumínio em solução sólida de não sofrer transformação de fase na faixa de temperatura do tratamento de homogeneização, levou à obtenção de amostras, que foram nitretadas por plasma DC, com tamanho de grão da ordem de 600  $\mu\text{m}$ , enquanto que as amostras nitretadas por plasma ECR, produzidas em um segundo momento, apresentaram tamanho de grão de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  devido à diferenças no aporte térmico durante a deposição (fusão dos pós para produção das amostras) (KOU, 2003).

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas através do corte a cada 5 mm da barra produzida pela deposição por PTA, resultando no formato de uma elipse de aproximadamente 10 mm x 15 mm com 5 mm de altura. Como preparação geral (antes da fluorescência de raios X, difração de raios X, medidas de dureza e nitretação por plasma DC) as amostras foram lixadas gradativamente na lixa de granulometria 320 até 1200 e polidas até a superfície se tornar espelhada com suspensão de alumina de 1  $\mu\text{m}$ .

#### i) Amostras Nitretadas por Plasma ECR

As amostras preparadas para os tratamentos por Plasma ECR, realizados no *Institut Jean Lamour*, foram lixadas até lixa de granulometria 2400 e em seguida foram polidas com diamante em suspensão de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$  com a qualidade da superfície sendo acompanhada através de microscópio óptico equipado com imagem em campo escuro.

## ii) Amostra para Análises EBSD de Topo

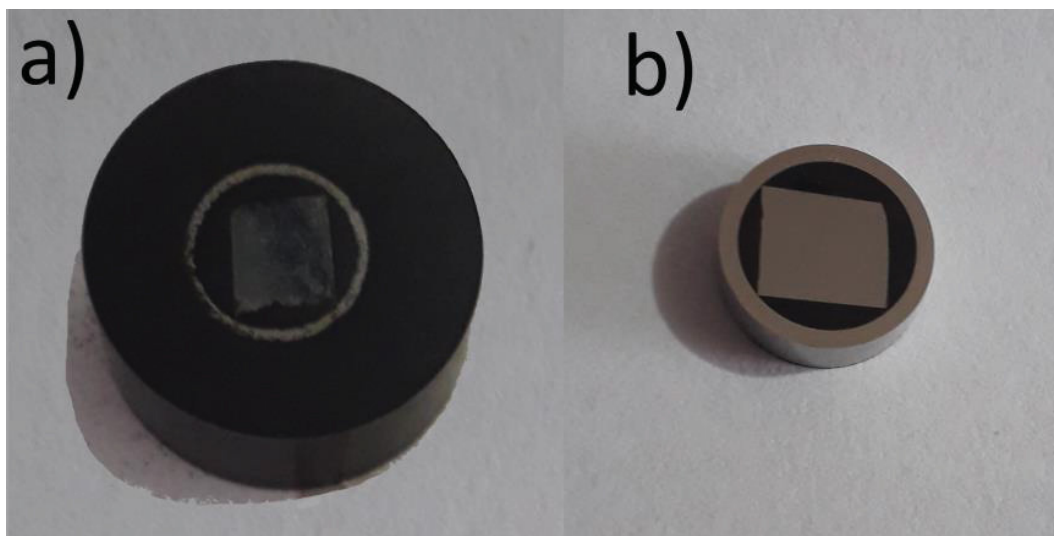
As amostras que tiveram a superfície mapeada por difração de elétrons retroespalhados (*Electron Back-Scattered Diffraction* – EBSD) foram preparadas de maneira semelhante à preparação geral, contando com passos adicionais que consistiram no polimento com pasta de diamante na granulometria de 1  $\mu\text{m}$ , com breve polimento na granulometria de 0,25  $\mu\text{m}$  e polimento de cerca de 60 segundos em sílica Coloidal em pano umedecido com água destilada, buscando reduzir as distorções promovidas pelo polimento mecânico que afetam a indexação dos padrões de difração.

## iii) Amostra para Análises EBSD da Seção Transversal

Para evitar o arredondamento da região de interesse (camada próxima à superfície) parte das amostras passou pelo processo de deposição de níquel através de processo eletrolítico, onde a amostra foi submersa em uma solução de Banho de Watts na temperatura de 60 °C e polarizada com tensão entre 3 V e 4 V de maneira a formar uma camada uniforme aderida na superfície após 5 minutos de deposição, momento em que a amostra foi removida do banho, lavada em álcool absoluto, água destilada e álcool novamente.

Em outro momento após a deposição, as amostras foram embutidas com baquelite dentro de um tubo de aço inoxidável com 12,7 mm de diâmetro e, buscando-se melhorar a condução dos elétrons que atingem a amostra durante a análise, foi utilizada baquelite com retenção de borda com carbono (Struers PolyFast). Na FIGURA 15 a) pode-se observar a amostra embutida dessa forma e em seguida, na FIGURA 15 b) após passar pelo processo de preparação, que consistiu no desbaste em lixa até granulometria 6000, polimento de cerca de 5 minutos em sílica coloidal e remoção da baquelite externa ao tubo aço inoxidável.

FIGURA 15 – AMOSTRA PARA EBSD DE SEÇÃO TRANSVERSAL a) EMBUTIDA ANTES DA PREPARAÇÃO E b) APÓS A PREPARAÇÃO E REMOÇÃO DO EXCESSO DE BAQUELITE.



FONTE: O autor (2020)

iv) Preparação Metalográfica para Análise Microestrutural da Seção Transversal

As amostras que foram preparadas para observação em microscópio óptico e/ou eletrônico de varredura foram lixadas e polidas com pasta de 1  $\mu\text{m}$ . O reagente utilizado para revelar a microestrutura foi o ácido nítrico (78%) diluído em álcool nas concentrações de 3,5 vol. % (Nital 3,5% – amostras com teor de Al de até 7 wt. % Al) e 10 vol. % (Nital 10% - amostras com 10 wt. % AL).

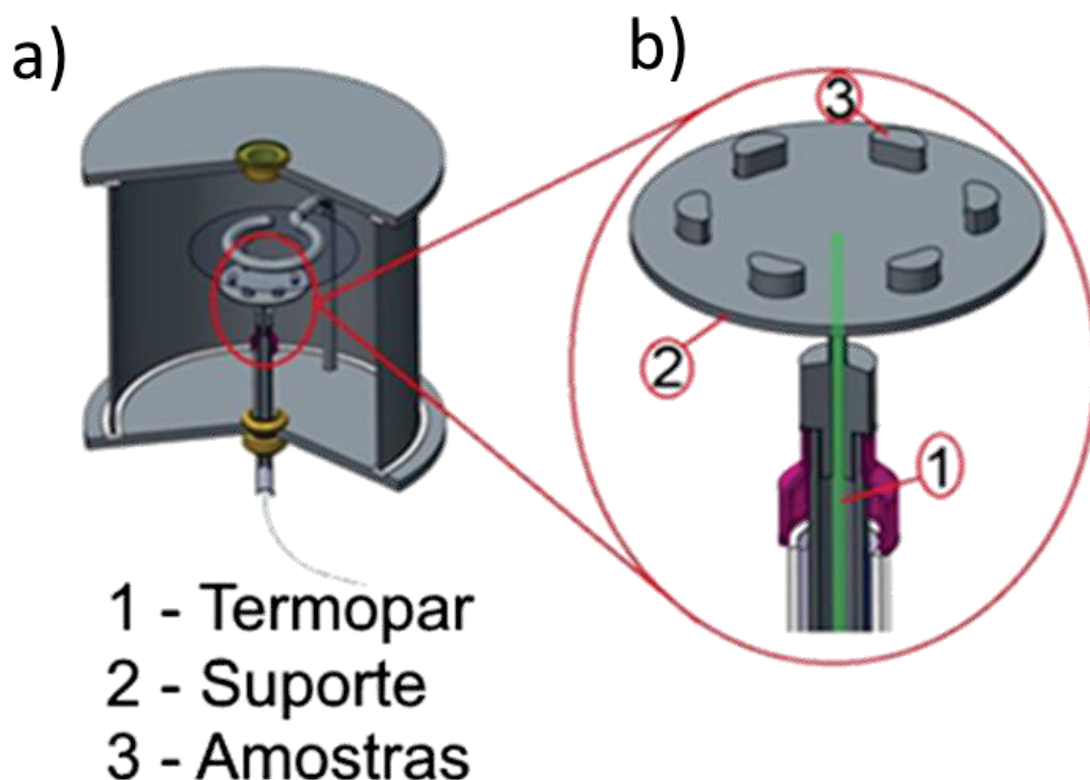
v) Preparação Amostras para Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um ponto fundamental para a microscopia eletrônica de transmissão é a preparação de lâminas finas transparentes aos elétrons. Para obter tais lâminas finas as amostras foram lixadas a partir de sua base até atingir a espessura entre 20 e 40  $\mu\text{m}$ . Após esse pré-afinamento, as lâminas foram puncionadas na forma de discos de 3 mm de diâmetro em prensa manual e afinadas por polimento eletrolítico em temperatura ambiente com banho composto por 5% Vol. de ácido perclórico e 95% Vol. de ácido acético com fluxo unidirecional e tensão de 30 V até o surgimento de um pequeno furo no centro (o que ocorre em cerca de 2 minutos). Em seguida as amostras foram limpas em banho de etanol 99,5 % e secas com auxílio de fluxo de ar quente.

### 3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DC

Para nitretação as amostras foram posicionadas simetricamente sobre um suporte apoiado em um termopar e este conjunto formou o cátodo do sistema. A câmara foi então evacuada até pressão residual e, após teste de vazamento, a câmara foi purgada com hidrogênio e em seguida preenchida com a mistura gasosa para limpeza, ajustada através de fluxímetros mássicos, usando gases ( $N_2$ , Ar,  $H_2$ ) de elevada pureza (99,999%). Na figura 16 é apresentado um desenho esquemático do reator utilizado bem como o posicionamento das amostras. Estas foram tratadas em séries compostas por uma amostra de cada teor de Al, garantindo as mesmas condições de tratamento e permitindo sua comparação direta.

FIGURA 16 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA DC a) VISTA GERAL E b) DETALHE DO SUPORTE DAS AMOSTRAS.



FONTE: O autor (2016)

Nota: Figura a) do desenho de reator de plasma DC utilizado no trabalho com indicação em b) 1 – do posicionamento do termopar, responsável pela aferição da temperatura, 2 – do suporte circular de amostras e 3 – do posicionamento das amostras sobre o suporte.



### 3.3.1 Procedimento Experimental para Nitretação por Plasma DC

Para geração do plasma a fonte foi configurada para funcionar com uma tensão de pico de 700 V, isso significa que a diferença de potencial entre o cátodo (amostras e porta amostras) e o ânodo (paredes do reator) durante os períodos de pulso ligado (ton) é de 700 V, o período de pulso utilizado (ton + toff) foi de 240  $\mu$ s (frequência de 4,17 kHz). A temperatura de limpeza e tratamento foi atingida e mantida através do controle do tempo de pulso ligado.

O tratamento foi realizado em duas etapas distintas: uma inicial, a limpeza, com o objetivo de remover impurezas que poderiam estar situadas nas superfícies analisadas e nas laterais das amostras, e uma segunda, que é o tratamento de nitretação propriamente dito.

#### Limpeza por Plasma DC

A limpeza por plasma foi realizada com fluxo de 200 SCCM (*standard cubic centimeter per minute*) de uma mistura composta de 10% Ar+90% H<sub>2</sub>, com o objetivo de eliminar óxidos e contaminantes da superfície das amostras e do suporte. Sintetizando o que foi visto na seção de plasma (seção 2.5), este processo de limpeza da superfície é potencializado pela pulverização catódica e pela atmosfera bastante redutora devido ao hidrogênio atômico gerado no plasma. O processo de limpeza foi executado a 300 °C pelo tempo de 30 minutos para garantir a remoção de óxidos da superfície além de homogeneizar a temperatura na câmara. Em seguida, com a mesma mistura de gases, aumentou-se o tempo de pulso ligado (ton) até atingir a temperatura de tratamento, a mistura gasosa é então alterada iniciando-se o tratamento de nitretação por plasma com os devidos ajustes para que a variação da temperatura fosse menor que +/- 2 °C.

#### Nitretação por Plasma DC

Após o aumento controlado da temperatura com a mistura da limpeza a mistura de gases é alterada para 10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub> e mantida por 4 h com o controle de temperatura (+/- 2 °C) através do controle do ton. Passado o tempo de 4 h, utilizado como padrão, a fonte é desligada, extinguindo o plasma e fazendo com que a temperatura comece a cair.

As amostras nitretadas em plasma DC, utilizadas neste estudo, tiveram variação da temperatura de nitretação entre 300 °C e 500 °C com diferença de 50 °C entre tratamentos, conforme exibido na FIGURA 17. Foram mantidas no reator para resfriar lentamente sob as mesmas condições de fluxo e mistura gasosa até a temperatura de 100 °C (que levou cerca de 1 h), quando os gases são fechados e as amostras deixadas para resfriar até a temperatura ambiente em vácuo.

FIGURA 17 – CONJUNTO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO DO PLASMA DC.

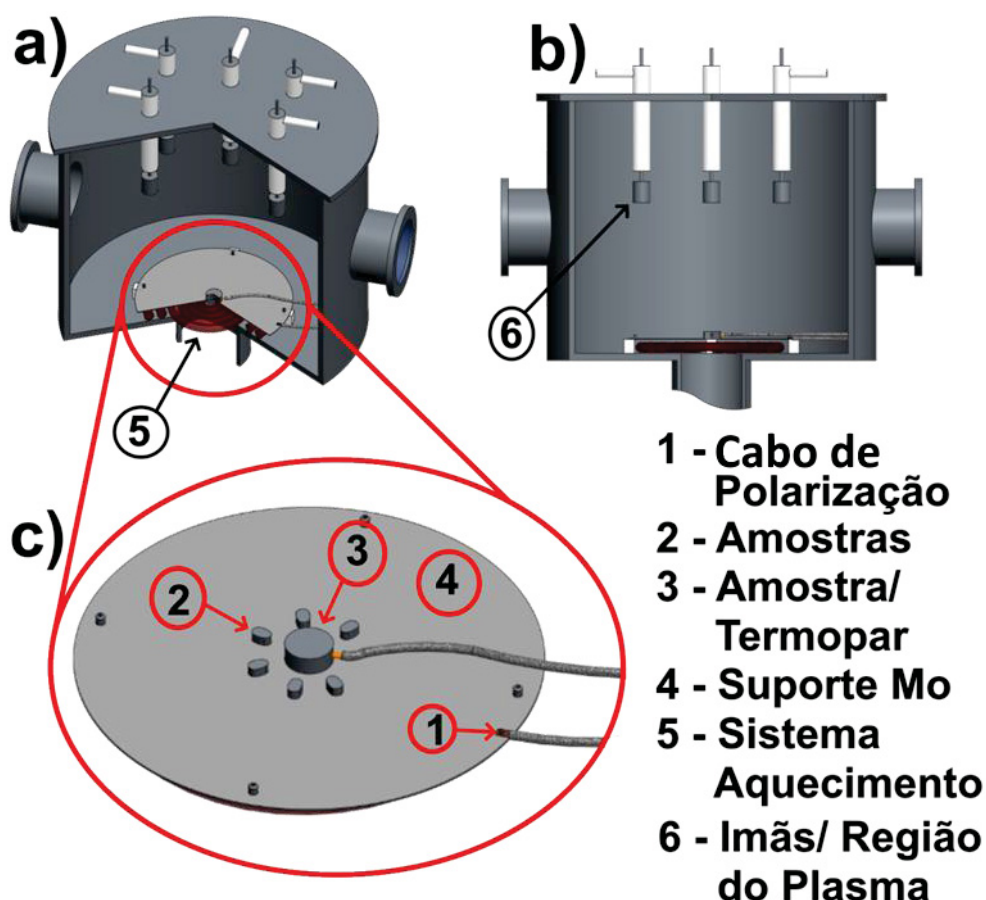
Plasma DC			
Amostras	Mistura Gasosa	Tempo	Temperatura
0, 1, 3, 5, 7, 10 wt. % Al	10 % Ar + 20 % H <sub>2</sub> + 70 % N <sub>2</sub>	4 h	300 °C
			350 °C
			400 °C
			450 °C
			500 °C

FONTE: o Autor (2020)

### 3.4 NITRETAÇÃO POR PLASMA ECR

Para nitretação no sistema ECR as amostras foram posicionadas no centro de uma placa de molibdênio e cada conjunto de 6 amostras (uma para cada teor de Al) foi simetricamente distribuído ao redor de uma amostra de referência (FIGURA 18 c)). Por se tratar de uma plasma remoto (FIGURA 18 b)) o aquecimento pelo bombardeamento não é suficiente para atingir as temperaturas necessárias nas condições estudadas, sendo assim o reator conta com sistema de aquecimento auxiliar através de 2 lâmpadas posicionados abaixo da placa de molibdênio (FIGURA 18 a)). A temperatura é medida através de um termopar inserido dentro da amostra de referência posicionada no centro da placa de Molibdênio, que é polarizável.

FIGURA 18 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA ECR a) PERSPECTIVA EM CORTE DO REATOR, b) PROJEÇÃO ORTOGONAL COM DETALHE PARA A REGIÃO DO PLASMA E c) SUPORTE DAS AMOSTRAS CONSTITUÍDO DE UMA PLACA DE MOLIBDÊNIO.



FONTE: O autor (2020)

Nota: Figura a) do desenho de reator de plasma ECR utilizado no trabalho com indicação em 5 – do sistema de aquecimento, em b) do corte lateral, com a indicação do posicionamento em 6 – da região do plasma e em c) indicação de 1 – do cabo de polarização, 2 – posicionamento das amostras posicionamento, 3 – do termopar, responsável pela aferição da temperatura e em 4 – do suporte das amostras.

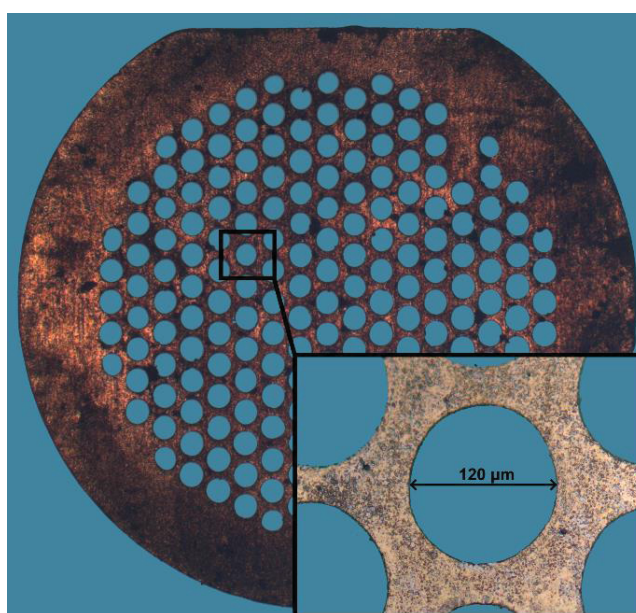
### 3.4.1 Procedimento Experimental para Nitretação por Plasma ECR

Uma vez que o objeto em estudo é a texturização da superfície e não os parâmetros de plasma, optou-se por adotar procedimento e parâmetros semelhantes ao empregado em outro estudo realizado anteriormente no centro de Estruturação por Plasma do IJL (CZERWIEC et al., 2009b; MARCOS et al., 2011). Tanto a limpeza (durante o aquecimento) como a nitretação foram

realizados com potência de plasma de 500 W, tensão de polarização de -50 V e fluxo total de 100 SCCM.

Sobre a superfície de parte das amostras (0 wt.% Al, 3 wt.% Al e 10 wt.% Al) que foi nitretada por plasma ECR foi colocada uma grade utilizada em microscópio eletrônico de transmissão para delimitar a área tratada. Essa tela, apresentada na FIGURA 19, tem cerca de 40  $\mu\text{m}$  de espessura e 3 mm de diâmetro, e é composta por furos circulares de 120  $\mu\text{m}$  de diâmetro com uma malha de 30  $\mu\text{m}$  entre os furos e na região de borda uma malha de 500  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 19 – TELA DE COBRE UTILIZADA PARA TEXTURIZAÇÃO ESTRUTURADA DA SUPERFÍCIE.



FONTE: O autor (2019)

Essas telas foram usadas como modelos para poder, sistematicamente, expor regiões ao processo de nitretação por plasma ao mesmo tempo que as regiões adjacentes encontram-se encobertas, de tal maneira a não ficarem expostas à incidência direta de espécies reativas.

#### Limpeza por Plasma ECR

O processo de limpeza nos tratamentos de nitretação por plasma ECR foi concomitante com a etapa de aquecimento. As amostras foram inseridas no reator e mantidas no vácuo residual de 0,032 mTorr por cerca de 12 horas antes do início do tratamento. O passo inicial foi o estabelecimento da mistura gasosa composta de 75% Ar + 25% H<sub>2</sub> com fluxo total de 100 SCCM. Após o

fluxo ser estabilizado, o plasma foi iniciado com potência micro-ondas (2,45 GHz) de 500 W e subsequentemente foram ajustados os sistemas de acordo de impedância para a minimização da potência refletida.

Com os parâmetros definidos e plasma já estabelecido, foi então aplicada a tensão de -50 V em toda a placa de suporte das amostras e iniciou-se o processo de aquecimento através das lâmpadas que se encontram abaixo da placa de molibdênio até a temperatura de nitretação, nesse estudo de 350 °C ou 400 °C. Buscou-se modular a potência de aquecimento de tal maneira que a temperatura desejada fosse alcançada entre 20 e 25 minutos.

#### Nitretação por Plasma ECR

Após se aproximar da temperatura de tratamento (cerca de 10 °C abaixo) iniciou-se o processo de alteração da mistura gasosa com substituição gradual do argônio pelo nitrogênio e hidrogênio, bem como ajuste da tensão de polarização que varia com a variação do plasma. Este processo gradual e concomitante foi necessário para não acarretar aumento repentino/excessivo da tensão de polarização que pode acarretar no acúmulo de cargas na tela posicionada sobre as amostras, gerando forças de repulsão que podem terminar por ejetar a tela da superfície.

No plasma ECR, baseado em trabalhos anteriores (CZERWIEC et al., 2009a; MARCOS et al., 2011; MARTIN et al., 2016), definiu-se como condição base a nitretação a 350 °C por 4 h e mistura gasosa composta de 60% N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>. A partir desse ponto comum, buscou-se expandir o estudo com a variação dos parâmetros individualmente, dando origem à uma nitretação a 400 °C com demais parâmetros constantes, outra na temperatura de 350 °C durante 15 minutos (0,25 h) e outros dois conjuntos de amostra nitretados com mistura composta por 20% e 05% de nitrogênio na temperatura de 350 °C durante 4 h. Na FIGURA 20 são apresentados os parâmetros de nitretação por plasma ECR de maneira

FIGURA 20 – CONJUNTO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO DO PLASMA ECR.

Plasma ECR			
Amostras	Mistura Gasosa	Tempo	Temperatura
0, 1, 3, 5, 7, 10 wt. % Al	40 % H <sub>2</sub> + 60 % N <sub>2</sub>	4 h	350 °C
		0,25 h	350 °C
	20 % H <sub>2</sub> + 80 % N <sub>2</sub>	4 h	400 °C
		4 h	350 °C
		4 h	350 °C
Telas - Plasma ECR			
0, 3, 10 wt. % Al	40 % H <sub>2</sub> + 60 % N <sub>2</sub>	4 h	350 °C
		0,25 h	350 °C
	20 % H <sub>2</sub> + 80 % N <sub>2</sub>	4 h	350 °C
		4 h	350 °C

FONTE: o Autor (2020)

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.5.1 Análises por Difração de Raios X

A difração de raios X permite medir a distância entre planos de materiais cristalinos. A interpretação dos difratogramas permite determinar as fases presentes na superfície e também parâmetro de rede da estrutura cristalina, que pode ser alterado devido as distorções impostas pelos elementos de liga ou outros fatores.

Os ensaios foram conduzidos com varreduras entre 30° e 90° com velocidade adequada ao refinamento necessário para determinação das fases presentes. As análises foram realizadas em dois equipamentos distintos, ambos na geometria Bragg-Brentano com configuração  $\theta$ -2 $\theta$  (amostra fixa com movimentação da fonte e do detector em  $\theta$ ) com raios X provenientes de um tubo com alvo de cobre ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). As fases foram identificadas com auxílio de programa de comparação dos picos de difração medidos com banco de dados de difratogramas indexados.

Sobretudo as amostras nitretadas por plasma ECR foram caracterizadas no IJL em equipamento com rotação da amostra (utilizado uma rotação por segundo) e detector LynxEye PSD que é capaz de medir simultaneamente um intervalo de 3°, desta maneira cada passo de 0,022° foi medido por um período acumulado de 190 segundos.

As amostras nitretadas por plasma DC foram caracterizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação da UFPR, embora as medidas tenham sido feitas por 1,2 segundos por passo de  $0,02^\circ$ , bem inferior ao apresentado anteriormente, tal equipamento conta com monocromador de grafite que permite minimizar a influência da fluorescência produzida pelo ferro. Ademais, para minimizar os efeitos devido a orientação preferencial do substrato (ZANETTI et al., 2015) e dos equipamentos diferentes, todos os difratogramas foram normalizados (todos os valores de intensidade divididos pelo valor mais alto) em função do pico mais intenso.

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter maiores aumentos sem perder a resolução, sobretudo de pequenos elementos na superfície, o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG) do tipo Schottky. As imagens foram feitas com tensão de aceleração de 5 kV em modo de elétrons secundários, permitindo então observar a topografia da superfície.

### 3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens das lâminas finas foram feitas, em parte, em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) com emissor de campo de cátodo frio corrigido, gerando uma dispersão de energia de 0,3 eV. Tal equipamento permite imagens de transmissão em campos claro e escuro, difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Electrons Diffraction* - SAED) além de contar com modo de microscópio eletrônico de transmissão de varredura (*Scanning Transmission Electron Microscope* - STEM) que permite resolução de até 0,083 nm e sistema de análise químicas por dispersão de raios X em energia (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*-EDS). Utilizou-se a tensão de aceleração de 200 kV tanto para as imagens quanto para os SAED.

As demais imagens foram realizadas em MET da mesma marca com feixe de elétrons convencional (filamento de tungstênio), ainda assim garantindo resoluções de 0,5 nm, sendo essa adequada para caracterização das estruturas analisadas. As lâminas estavam suficientemente finas para

serem analisadas com tensão de aceleração operacional do equipamento de 120 kV tanto para os modos de imagem em campo claro, escuro e SAED.

#### 3.5.4 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

O mapeamento por difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscattered Diffraction* – EBSD) que permite analisar a orientação cristalográfica dos grãos de estruturas cristalinas na superfície de uma amostra foi realizado também em equipamentos distintos, as imagens de seção transversal foram analisadas em MEV do tipo FEG equipado com câmera EBSD que permitiu indexação à uma taxa de aproximadamente 100 Hz com passo de 0,15  $\mu\text{m}$ .

Por se tratar de uma área excepcionalmente maior do que as convencionalmente analisadas por essa técnica, utilizou-se para o mapeamento das orientações das direções cristalográficas da superfície antes da nitretação passo de 7,5  $\mu\text{m}$ , adequada visto o tamanho de grão das amostras, com taxa de varredura de aproximadamente 11 Hz também em MEV equipado com FEG.

#### 3.5.5 Perfilometria por Interferometria de Luz Branca - WLI

Nas medições de perfilometria por interferometria de luz branca (*White Light Interferometry* – WLI) buscando verificar a reprodutibilidade dos tratamentos foram feitas ao menos três medidas em grãos diferentes com lente objetiva de 50x (de maneira em que cada medida o campo de visão compreendesse a superfície de apenas um grão) no modo interferometria por escaneamento vertical (*Vertical Scanning Interferometry* – VSI).

O mesmo equipamento foi empregado para realizar os histogramas de intensidade refletida pela superfície, para tanto utilizou-se a intensidade luminosa no nível 23 do equipamento, com varredura de toda a superfície com lentes objetivas de 5x. Em seguida, para eliminar regiões de borda, que continham a tela ou defeitos, uma área de aproximadamente 16 milhões de  $\text{px}^2$  (pixels quadrados) da imagem foi selecionada, equivalente à 30  $\text{mm}^2$ .

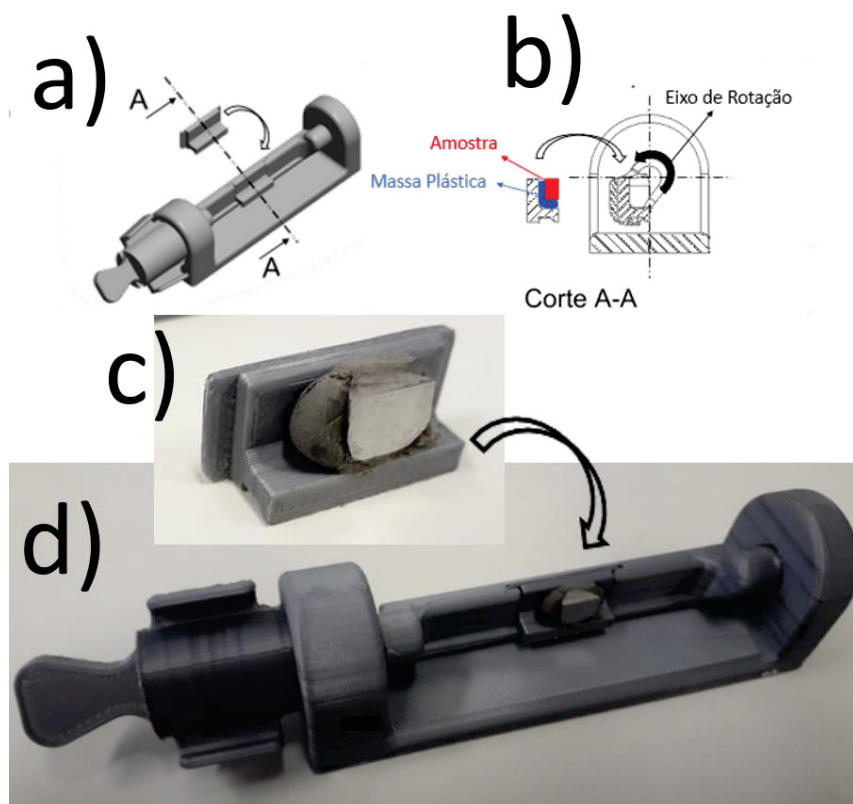


### 3.5.6 Perfilometria em Microscópio Confocal de Varredura a Laser - CLSM

As imagens em microscópio confocal de varredura a laser permite maior resolução em relação ao WLI nos eixos paralelos a superfície da amostra (eixos x e y), gerando imagens dos elementos da superfície com maior riqueza de detalhes. O mesmo equipamento também foi utilizado para correlação das imagens de perfilometria da superfície com imagens de microscopia da seção transversal.

Para tanto, após as amostras terem a seção transversal mapeada por EBSD, as mesmas foram completamente removidas do embutimento e foi desenvolvido um dispositivo, apresentado na FIGURA 21, para rotacionar a amostra de 90° em torno da aresta de interesse – formada pela interseção do plano da superfície com o plano da seção transversal.

FIGURA 21 – DISPOSITIVO UTILIZADO PARA ROTACIONAR A AMOSTRA E OBTER IMAGENS/TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE E DA SEÇÃO TRANSVERSAL.



FONTE: O autor (2020)

Nota: figura a) e b) demonstrando o funcionamento do dispositivo para fazer micrografias na mesma região do topo e da seção transversal da amostra e em c) imagens do porta amostra que é colocado no dispositivo – imagem d).

O sistema conta com um porta amostra com geometria que permite facilmente fazer com que, utilizando-se de uma prensa metalográfica e massa plástica, as faces da amostra fiquem coincidentes com as faces do porta amostra. Ao ser colocado no dispositivo de rotação o porta amostra tem a projeção de suas faces coincidentes o eixo de rotação do dispositivo e conseqüentemente o mesmo ocorre para as faces da amostra. Assim, ao terminar a análise da superfície é possível rotacionar a amostra em 90° sem que haja movimentação lateral ou alteração na distância de trabalho, e se obtém uma imagem da seção transversal correspondente.

### 3.5.7 Análise de Dados

Para se obter os valores de rugosidade, a análise da perfilometria pode ser otimizada através de programa específicos que apresentam módulos já programados e testados de maneira a facilitar o tratamento de imagem (remoção de pontos isolados, aplicação de filtros, etc.), a sintetização dos valores e representação das superfícies estudadas.

#### i) *Digital Surf – MountainsMap*

Os dados de perfilometria medidos através da técnica WLI, que consistiam em 3 medidas em grãos diferentes, foram tratados e analisados individualmente no programa *MountainsMap*. A partir do programa, extraiu-se os dados de rugosidade, que serão apresentados adiante, compilados em uma tabela com média e desvio padrão.

#### ii) *Gwyddion*

A manipulação das imagens de perfilometria da superfície foi realizada com auxílio do programa *Gwyddion*, tal programa apresenta diversas ferramentas sobretudo para microscopia de força atômica, porém também pode ser utilizado para demais dados de relevo. Utilizou-se o mesmo para representação das imagens de perfilometria em perspectiva ou apresentação do relevo através de barras de escala verticais coloridas ou em escala de cinza.

iii) *Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction (ATEX)*

O programa ATEX (BEAUSIR; FUNDENBERGER, 2017) permite manipular dados de mapeamento por EBSD de maneira a facilitar a representação das direções cristalográficas por cubos tridimensionais ou então direções distintas das habituais (no sistema cúbicos:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

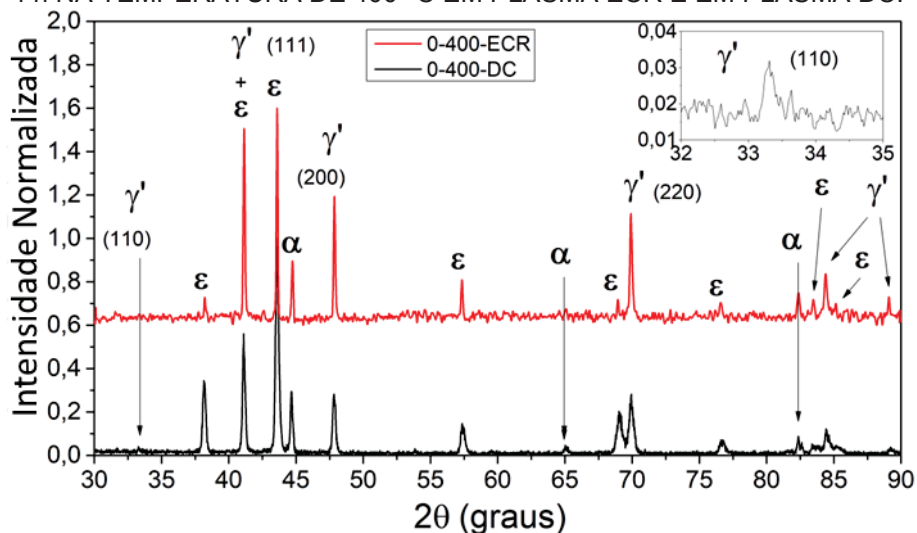
### 4.1 FASES FORMADAS APÓS NITRETAÇÃO

#### 4.1.1 Difração de Raios X

Uma das técnicas mais eficazes de se detectar as fases formadas em uma amostra nitretada é a difração de raios X, uma vez que tal técnica não necessita de preparação, bem como não afeta as características da amostra que serão posteriormente analisadas (ensaio não destrutivo).

Na FIGURA 22 são apresentados os difratogramas das amostras de ferro puro nitretadas na temperatura de 400 °C em ambos aparatos experimentais, com teor de nitrogênio semelhante: 40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub> no plasma ECR e 10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub> no plasma DC. Em ambos os casos observam-se picos referentes às fases Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ) e Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ). Alguns picos da fase Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ) apresentam ao lado a indicação do plano que está difratando, essa informação será importante no decorrer da tese para discussão das fases presentes e outros fenômenos. É possível ainda observar no canto superior direito uma pequena inserção com a ampliação da região entre 32° e 35° do difratograma do plasma DC.

FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM PLASMA ECR E EM PLASMA DC.



Fonte: O Autor (2020)

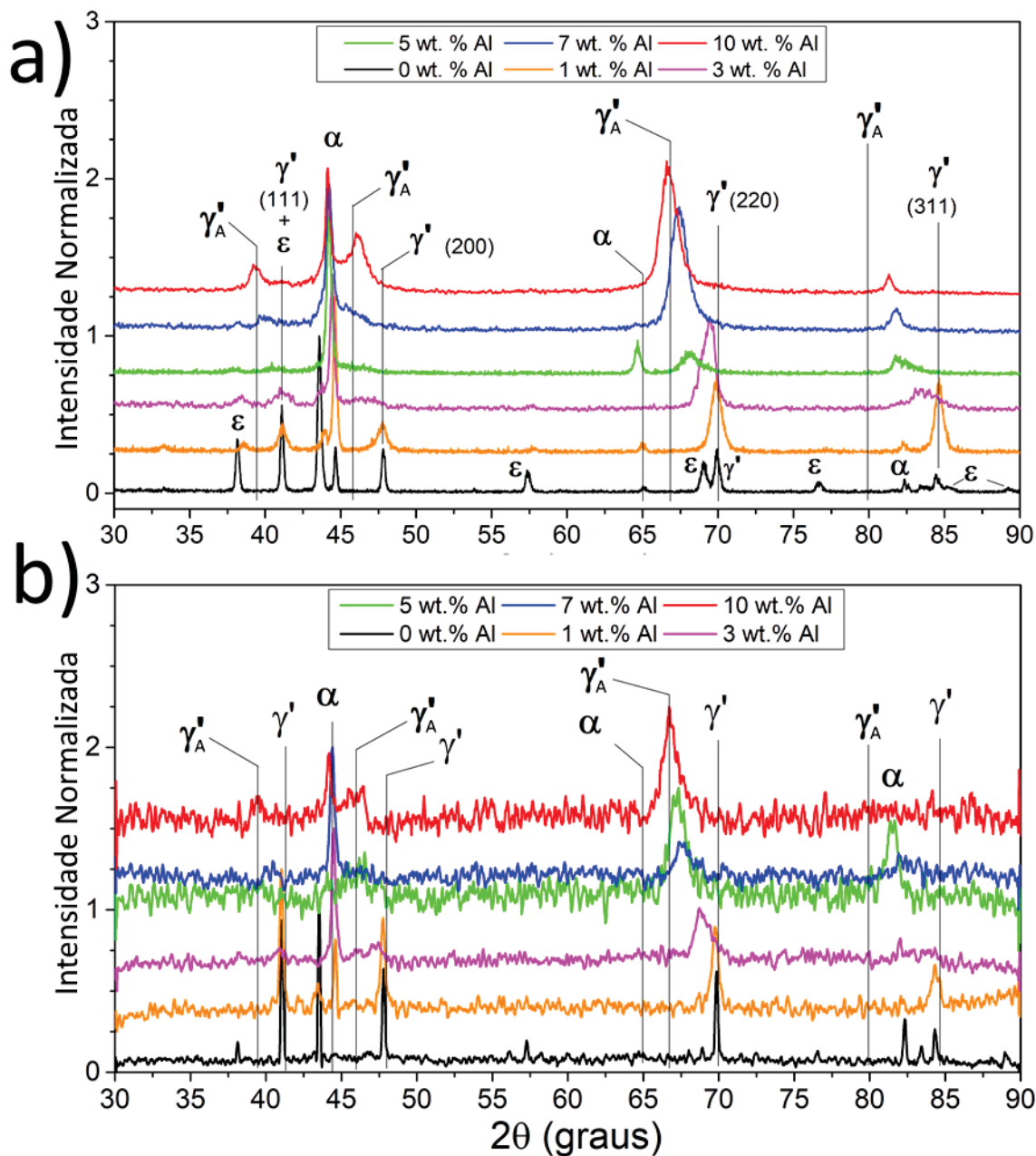
Nota: difratograma mostrando semelhança entre as fases formadas após nitretação durante 4 h de ferro puro nos sistemas de plasma ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>), e DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) ambos na temperatura de 400 °C. Fases presentes: Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ), Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ) e ferrita ( $\alpha$ ).

Apesar das particularidades tanto nos reatores de plasma quanto nos aparelhos de difração de raios X, os resultados apresentam grande similaridade no que tange as fases presentes, com presença ligeiramente maior da fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  na amostra nitretada por plasma DC, podendo esta diferença ocorrer devido a uma temperatura ligeiramente maior, ao argônio na mistura (NAEEM et al., 2018) ou maior potencial de nitrogênio do meio, podendo esse último ser função do uso da maior proporção de nitrogênio na mistura (HIRSCH; CLARKE; DA SILVA ROCHA, 2007) ou da tensão de polarização (BLAWERT et al., 2001), utilizou-se 700 V no plasma DC frente a 50 V no plasma ECR, o que pode acarretar em maior incidência de espécies reativas na amostra nitretada por plasma DC.

Ainda na amostra nitretada em plasma DC, mesmo com uma possível camada de maior espessura de  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  na superfície, ainda assim é possível observar a presença singular do pico referente ao plano (110) do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , estando esse em destaque na inserção na FIGURA 22. A difração de raios X nesse plano é característica do ordenamento de longo alcance da estrutura primitiva do nitreto de ferro  $\text{Fe}_4\text{N}$  (CHE et al., 2019), entretanto o ruído maior acabou por ocultar o pico para a amostra nitretada por plasma ECR nas mesmas condições.

Para as demais amostras, que contém alumínio em solução sólida, pode-se comparar os difratogramas de ambos os processos na FIGURA 23. Novamente os processos apresentam grande similaridade entre as fases formadas e volume de cada fase, estimado pela intensidade relativa dos respectivos picos.

FIGURA 23 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C POR a) PLASMA DC b) PLASMA ECR.



Fonte: O Autor (2020)

Nota: difratograma demonstrando a semelhança entre as fases formadas nas amostras com alumínio em solução sólida nitretadas por 4 h na temperatura de 400 °C em ambos os processos (DC e ECR), com destaque para o nitreto com parâmetro de rede expandido em função do teor de alumínio  $(FeAl)_xN$  ( $\gamma'_A$ ). a) Amostras com alumínio em solução sólida nitretadas em plasma DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) e ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>). Fases presentes: Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ), Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ), ferrita ( $\alpha$ ) e  $(FeAl)_xN$  ( $\gamma'_A$ ).

Diferentemente dos difratogramas de ferro puro que apresentavam picos na posição apenas das fases formadas esperadas, esses difratogramas apresentam além dos picos nas posições esperadas para os nitretos de ferro, também picos nas posições esperadas para o nitreto de alumínio cúbico (c-AlN). É possível encontrar discussão com maior riqueza de detalhes na dissertação de mestrado realizado por este autor (ZANETTI, 2016).

Tanto na nitretação das amostras por plasma DC (FIGURA 23 a)) quanto por plasma ECR (FIGURA 23 b)) o pico a ser destacado é o que se forma no plano (220) do  $Fe_4N$  entre  $70,2^\circ$  ( $1,34 \text{ \AA}$ ) e  $66,8^\circ$  ( $1,4 \text{ \AA}$ ), tal fase tem seu parâmetro de rede associado ao teor de alumínio em solução sólida presente na liga. Para amostra de ferro puro a posição do pico é coincidente com o esperado para o  $Fe_4N$  com parâmetro de rede já bem estabelecido de  $3,79 \text{ nm}$  (JACK, 1948).

O pico desloca-se gradativamente até que para a amostra com  $10 \text{ wt.}\% \text{ Al}$  a posição é coincidente com a esperada para o c-AlN com parâmetro de rede de  $3,95 \text{ nm}$  (XIA; XIA; RUOFF, 1993), ainda que haja grande divergência na literatura referente ao parâmetro de rede do c-AlN com citações entre  $4,07 \text{ nm}$  até  $3,92 \text{ nm}$  (MIYAMOTO et al., 2009; RAMUDU et al., 2012). Apesar da coincidência de parâmetros de rede, os resultados que serão discutidos no decorrer da tese indicam a formação de um nitreto misto do tipo  $(FeAl)_xN$ , já abordado na dissertação do autor (ZANETTI, 2016), (ZANETTI, 2016) com estrutura semelhante ao  $Fe_4N$  e com o parâmetro de rede expandido em função do alumínio em solução sólida, sendo aqui denominado então como  $\gamma'_A$  em alusão as fases expandidas (SCHEUER et al., 2012)

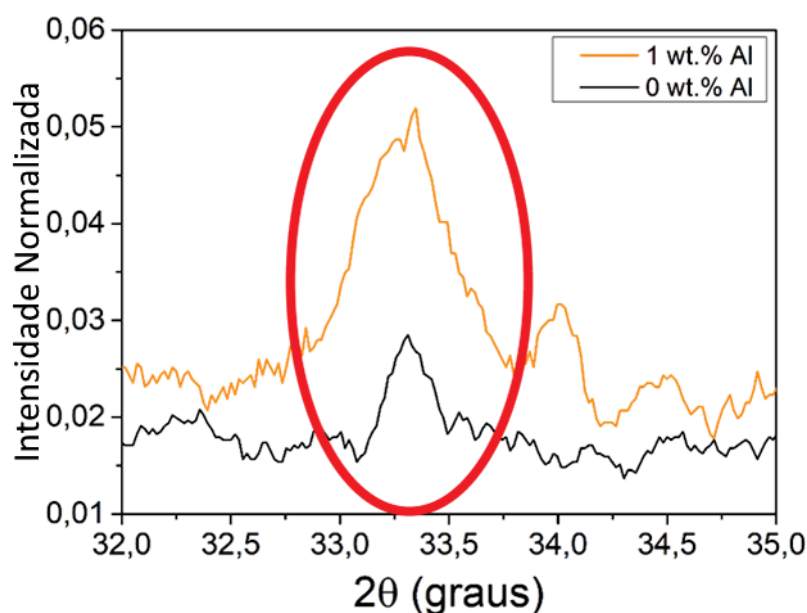
Ainda na FIGURA 23 vale ressaltar a supressão gradativa dos picos referentes ao  $Fe_{2-3}N$  com o aumento do teor de alumínio em solução sólida. Acredita-se que tal efeito esteja associado a baixa solubilidade do alumínio nos nitretos de ferro (RAMUDU; BISCHOFF; ERICH, 2012), estabelecendo então uma barreira energética para a precipitação em baixa temperatura onde a segregação dos elementos é dificultada pela mobilidade restrita dos átomos substitucionais.

Ademais, uma vez que o parâmetro de rede do  $Fe_{2-3}N$  é proporcional ao teor de nitrogênio (LIAPINA, 2005), é possível estimar através da posição dos picos relativos a essa fase uma composição mais próxima ao  $Fe_3N$  – de menor

teor de nitrogênio comparado ao  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Tal formação predominante do nitreto de menor teor de nitrogênio está associado à maior estabilidade no nitreto  $\text{Fe}_3\text{N}$  frente ao  $\text{Fe}_2\text{N}$  nas baixas temperaturas estudadas e não necessariamente a um menor potencial químico do meio nitretante (DE WIT et al., 1994).

Quanto ao pico referente ao plano (110) do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , ele é tratado separadamente na FIGURA 24 e indicado dentro do círculo vermelho para destacá-lo do ruído, sendo apresentado apenas para o ferro puro e para a amostra com 1 wt.% Al nitretadas por plasma DC. Tal pico, característico de fases cúbicas primitivas que apresentam ordem de longo alcance, é suprimido com adição de elementos formadores de nitreto devido à elevada afinidade do nitrogênio pelo alumínio, que atrapalha o ordenamento de longo alcance do nitrogênio (CHE et al., 2019). Nas amostras homólogas nitretadas por plasma ECR o mesmo não é identificável devido ao maior ruído durante a varredura por difração de raios X, visto que tais amostras foram analisadas em equipamento distinto.

FIGURA 24 – DETALHE DO PICO REFERENTE AO PLANO (110) DO  $\text{Fe}_4\text{N}$  NAS AMOSTRAS NITRETADAS EM 400 °C POR PLASMA DC.



Fonte: O Autor (2020)

Nota: detalhe dos difratogramas indicando o pico característica referente ao plano (110) do  $\text{Fe}_4\text{N}$  nas amostras de ferro puro e com 1 wt% Al nitretadas por 4 h na temperatura de 400 °C em plasma DC (10% Ar+20%  $\text{H}_2$ +70%  $\text{N}_2$ ).

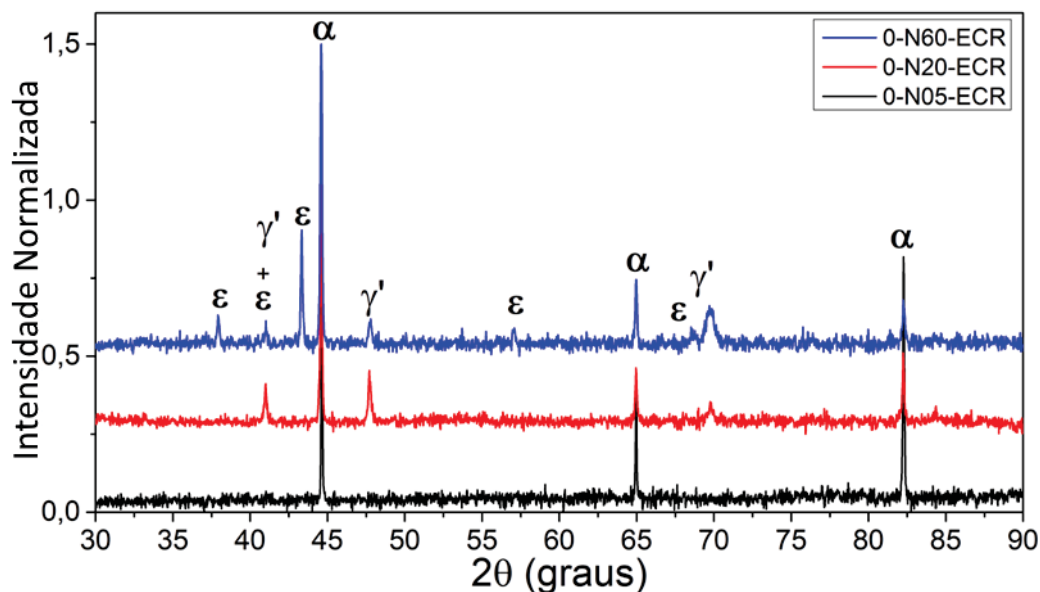


A fase formada nas amostras com Al em solução sólida, que aparenta ser o nitreto de ferro  $\text{Fe}_4\text{N}$  com o parâmetro de rede expandido, é de interesse no desenvolvimento desta pesquisa, uma vez que a mesma acaba por retardar a formação da fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ), apresenta elevada dureza (ZANETTI, 2016) e se mostrou promissora em produzir padrões ordenados na superfície em temperaturas mais elevadas se comparado às amostra de Fe puro (ZANETTI et al., 2017). Buscando potencializar a formação dos padrões na superfície é importante entender como acontece a formação da fase mencionada, para tanto o primeiro passo foi identificar as condições de formação, no que tange tempo de tratamento e da composição da mistura gasosa de nitretação.

O potencial químico de nitrogênio necessário para formação das fases metaestáveis observada foi avaliado através da variação da mistura gasosa. Mantendo os demais parâmetros constantes (tempo de 4 h e temperatura de 350 °C), a redução do teor de nitrogênio na mistura gasosa tende a reduzir a chegada de nitrogênio reativo na superfície da amostra e conseqüentemente seu potencial químico, promovendo então condições para que o nitrogênio se difunda e não acumule na superfície.

A análise dos difratogramas apresentados na FIGURA 25, do ferro puro nitretado em diferentes misturas gasosas, demonstra que as fases formadas ocorreram da forma esperada. Na amostra nitretada em condições de maior quantidade de nitrogênio (60% Vol.), o potencial químico foi suficientemente alto para promover a formação da fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  após precipitação e saturação do  $\text{Fe}_4\text{N}$  na superfície.

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR COM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS.



Fonte: O Autor (2020)

Nota: difratograma indicando a influência da mistura gasosa na formação das fases durante a nitretação de ferro puro durante 4 h na temperatura de 350 °C em plasma ECR. Mistura 60% N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub> - fases presentes: Fe<sub>4</sub>N (γ'), Fe<sub>2-3</sub>N (ε) e ferrita (α). 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> – fases presentes: Fe<sub>4</sub>N (γ') e ferrita (α). 05% N<sub>2</sub>+ 95% H<sub>2</sub> – fases presentes: ferrita (α).

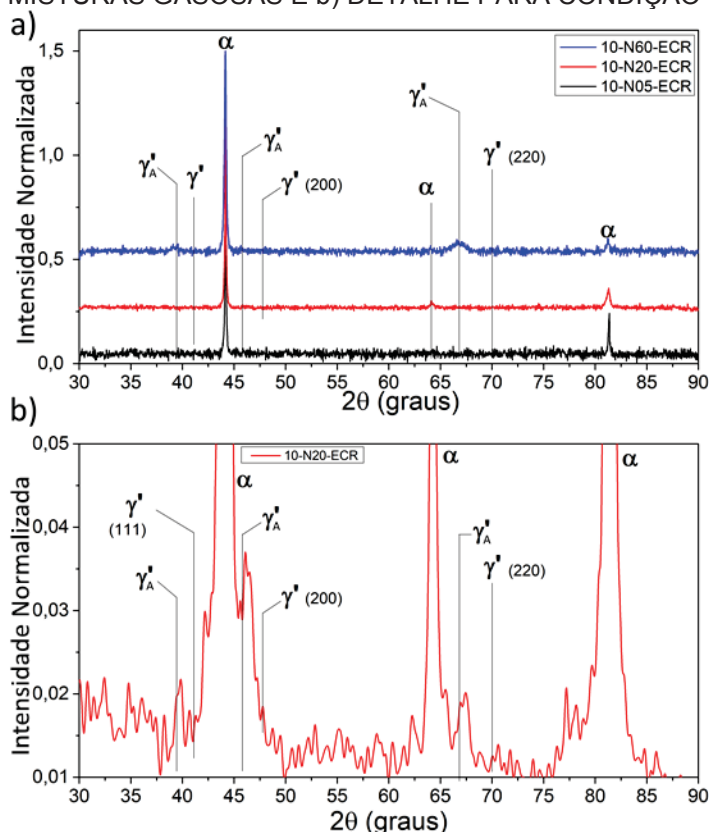
Na amostra onde utilizou-se quantidades intermediárias de nitrogênio na composição da mistura gasosa (20% Vol.) a formação do nitreto de Fe<sub>2-3</sub>N não foi detectada por difração de raios X. Isso indica que o balanço do nitrogênio que chega a superfície e o que difunde, bem como o que recombina na forma da molécula de N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> (MITTEMEIJER; SOMERS, 1997) é favorável à formação somente de Fe<sub>4</sub>N. Por fim, na amostra com o menor teor de nitrogênio (5% Vol.) nenhuma fase foi detectada além da ferrita, indicando que o nitrogênio que chega à superfície não é capaz de gerar supersaturação suficiente para promover a formação de volume detectável por difração de raios X de nenhum nitreto.

Ao analisar os difratogramas do mesmo tratamento, porém das amostras que contém alumínio e foram nitretadas variando o teor de nitrogênio, uma vez que nas condições intermediárias (3 wt.% Al, 5 wt.% Al e 7 wt.% Al) o comportamento é apenas de transição entre o ferro puro e 10 wt.% Al, sendo esse fenômeno já amplamente abordado em trabalho anterior (ZANETTI, 2016)

e na FIGURA 23, onde é possível verificar o aumento no parâmetro de rede da fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  em função do teor de alumínio.

Com o objetivo da discussão dos pontos mais relevantes e inéditos, a apresentação dos resultados será centrada nas condições limites, ou seja, aqueles obtidos para as amostras com 10 wt.% Al (FIGURA 26), onde é possível identificar nitidamente picos diferentes dos da ferrita apenas na condição de 60% Vol. de nitrogênio na mistura gasosa, enquanto que na amostra nitretada com a mistura com 20%  $\text{N}_2$ , apresentado na FIGURA 26 b), é possível identificar picos diminutos de nitretos, indicando que a redução no teor de nitrogênio da mistura limitou severamente a precipitação e crescimento dos nitretos.

FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 10 wt% DE ALUMÍNIO NITRETADAS NO PLASMA ECR NA TEMPERATURA DE 350 °C POR 4 h. a) COM DIVERSAS MISTURAS GASOSAS E b) DETALHE PARA CONDIÇÃO COM 20%  $\text{N}_2$ .



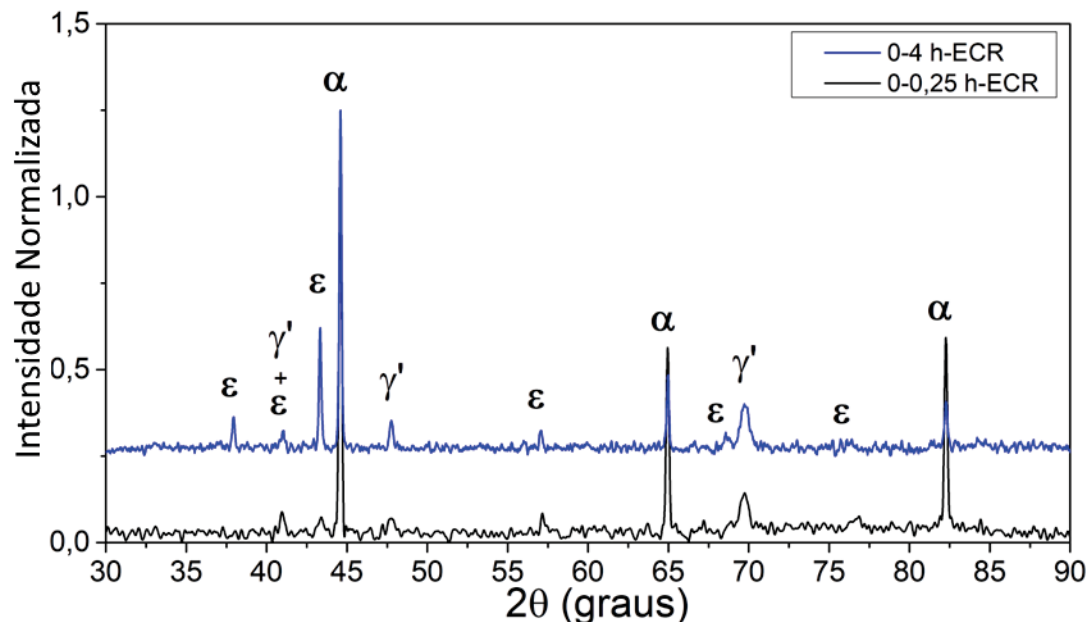
Fonte: O Autor (2020)

Nota: difratogramas indicando a influência da mistura gasosa na formação das fases durante a nitretação das amostras com alumínio em solução sólida durante 4 h na temperatura de 350 °C em plasma ECR. Mistura 60%  $\text{N}_2$  + 40%  $\text{H}_2$  - fases presentes:  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ),  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ), ferrita ( $\alpha$ ) e  $(\text{FeAl})_x\text{N}$  ( $\gamma'_A$ ) e ferrita ( $\alpha$ ). 20%  $\text{N}_2$  + 80%  $\text{H}_2$  – fases presentes:  $(\text{FeAl})_x\text{N}$  ( $\gamma'_A$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) (detalhe na imagem b). 05%  $\text{N}_2$  + 95%  $\text{H}_2$  – fases presentes: ferrita ( $\alpha$ ).

Os tempos de 0,25 h (15 minutos) e 4 h foram selecionados uma vez que, para tratamentos limitados por difusão, espera-se evolução do nitrogênio na matriz em função da raiz quadrada do tempo, sendo assim, é de se esperar que o volume de fase seja quatro vezes maior para a amostra nitretada por 4 h frente à amostra nitretada por 15 minutos. Com o objetivo de que a única variável fosse o tempo, os tratamentos dessa série foram realizados com composição fixa de mistura gasosa (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>), temperatura (350 °C) e condições semelhantes de limpeza da superfície.

É observado na FIGURA 27 que, nas amostras de ferro puro, o tempo teve influência no volume de fase formado. Apesar de não ser claro, existem alguns sinais que indicam que mesmo na amostra nitretada por 15 minutos ocorreu a formação de uma pequena quantidade de Fe<sub>2-3</sub>N, indicando que o potencial de nitrogênio é suficientemente alto para, mesmo nos instantes iniciais do processo de nitretação, ocorrer acúmulo suficiente de nitrogênio para a formação do nitreto Fe<sub>2-3</sub>N (tempo de incubação menor que 15 minutos).

FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS COM 60% DE N<sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR POR DIFERENTES TEMPOS.

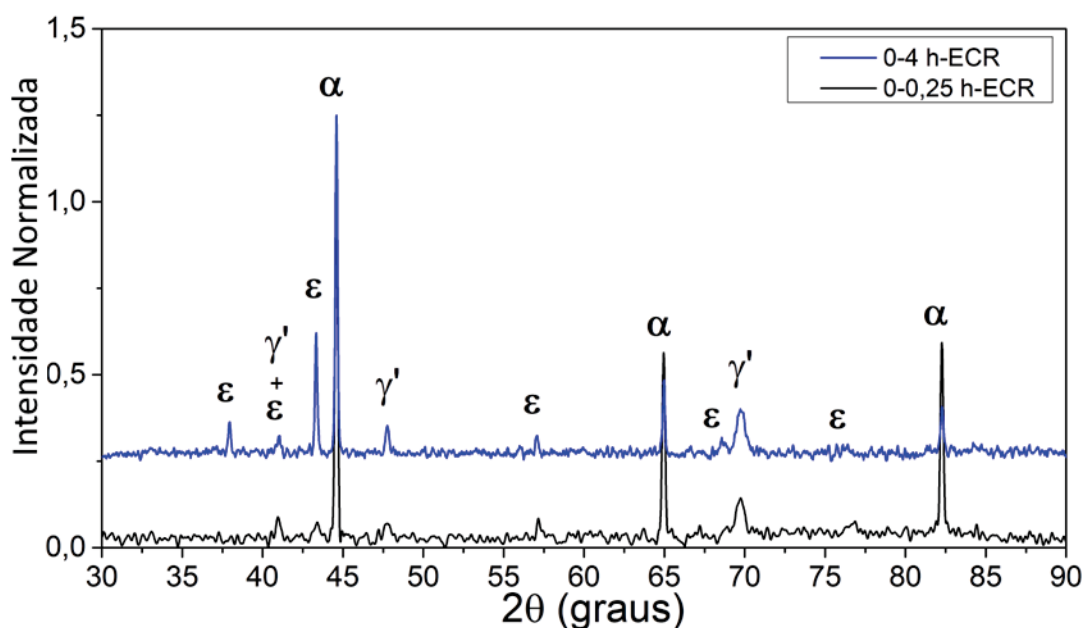


Fonte: O Autor (2020)

Nota: difratogramas indicando a influência do tempo de tratamento (240 min e 15 min) na formação das fases durante a nitretação das amostras de ferro puro na temperatura de 350 °C por plasma ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>) em 350 °C. 240 min – fases presentes: Fe<sub>4</sub>N (γ'), Fe<sub>2-3</sub>N (ε) e ferrita (α). 15 min - fases presentes: Fe<sub>4</sub>N (γ'), Fe<sub>2-3</sub>N (ε) e ferrita (α).

Na FIGURA 28 são apresentados os difratogramas do estudo da variação do tempo nas amostras com 10 wt.% Al (com temperatura constante de 350 °C e mistura gasosa composta por 40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>), é observado que houve a formação da fase com parâmetro de rede expandido ( $\gamma'_A$ ) mesmo para tempos de 15 minutos, porém, devido a amostra não ser policristalina rica (o que pode ser observado pela diferença de intensidade relativas esperadas para os picos de ferrita), não é possível afirmar de maneira definitiva qual foi a variação da proporção das fases formadas em diferentes tempos. Todavia tal difratograma traz um resultado bastante importante, indica que a formação da fase de interesse acontece logo no início do processo de nitretação ou durante o resfriamento, não havendo outras fases intermediárias ou preferenciais.

FIGURA 28 – AMOSTRAS COM 10 wt.% Al NITRETADAS COM 60% DE N<sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE 350 °C EM PLASMA ECR POR DIFERENTES TEMPOS.



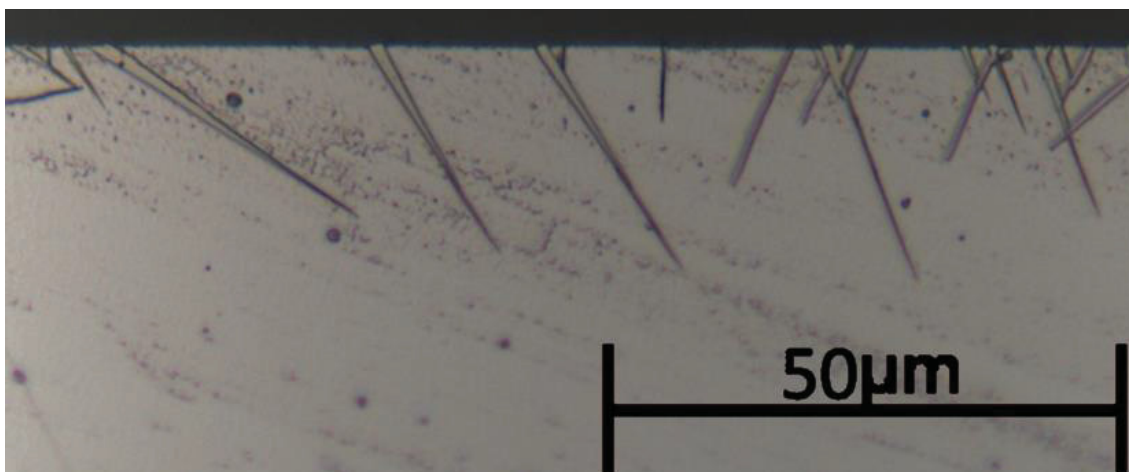
Fonte: O Autor (2020)

Nota: difratograma indicando a influência do tempo de tratamento (240 min e 15 min) na formação das fases durante a nitretação da amostra com 10 wt.% Al por plasma ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>) em 350 °C. Fases presentes (FeAl)<sub>x</sub>N ( $\gamma'_A$ ) e ferrita ( $\alpha$ )

Outra informação importante extraída é que, na amostra nitretada por 15 minutos apesar de não ser possível identificar a camada através de técnicas convencionais de microscopia óptica, os difratogramas apresentam o que parece ser o nitreto de ferro de maneira mais evidente na condição nitretada por 15 minutos com mistura composta por 60% N<sub>2</sub>, onde é esperada uma

camada contínua de nitretos, do que na amostra nitretada por 4 h na mistura composta por 20% N<sub>2</sub> onde é possível observar claramente placas espaçadas que crescem até profundidades de cerca de 25 μm como apresentado na FIGURA 29.

FIGURA 29 – METALGRAFIA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DEMONSTRANDO A PRECIPITAÇÃO NA FORMA DE PLACAS NA AMOSTRA COM 3 wt% Al NITRETA EM PLASMA ECR POR 4 h EM 350 °C COM MISTURA CONTENDO 20% DE N<sub>2</sub>.



Fonte: O Autor (2020)

Tal conjunto de informações é uma evidência da ocorrência de um sistema governado pela precipitação e crescimento da camada. É possível afirmar que em potenciais químicos mais elevados a força motriz é suficientemente alta para levar à precipitação sobre toda a superfície, mesmo em tempos curtos, onde o crescimento é prejudicado.

Para condições de menor potencial químico, a precipitação ocorre apenas em regiões favoráveis, onde existe menor energia de interface e com precipitados distanciados entre si. A tensão compressiva em torno do precipitado representa um obstáculo à precipitação de uma fase de densidade menor, ocorrendo posterior crescimento também em direções preferenciais dando aspecto de placas.

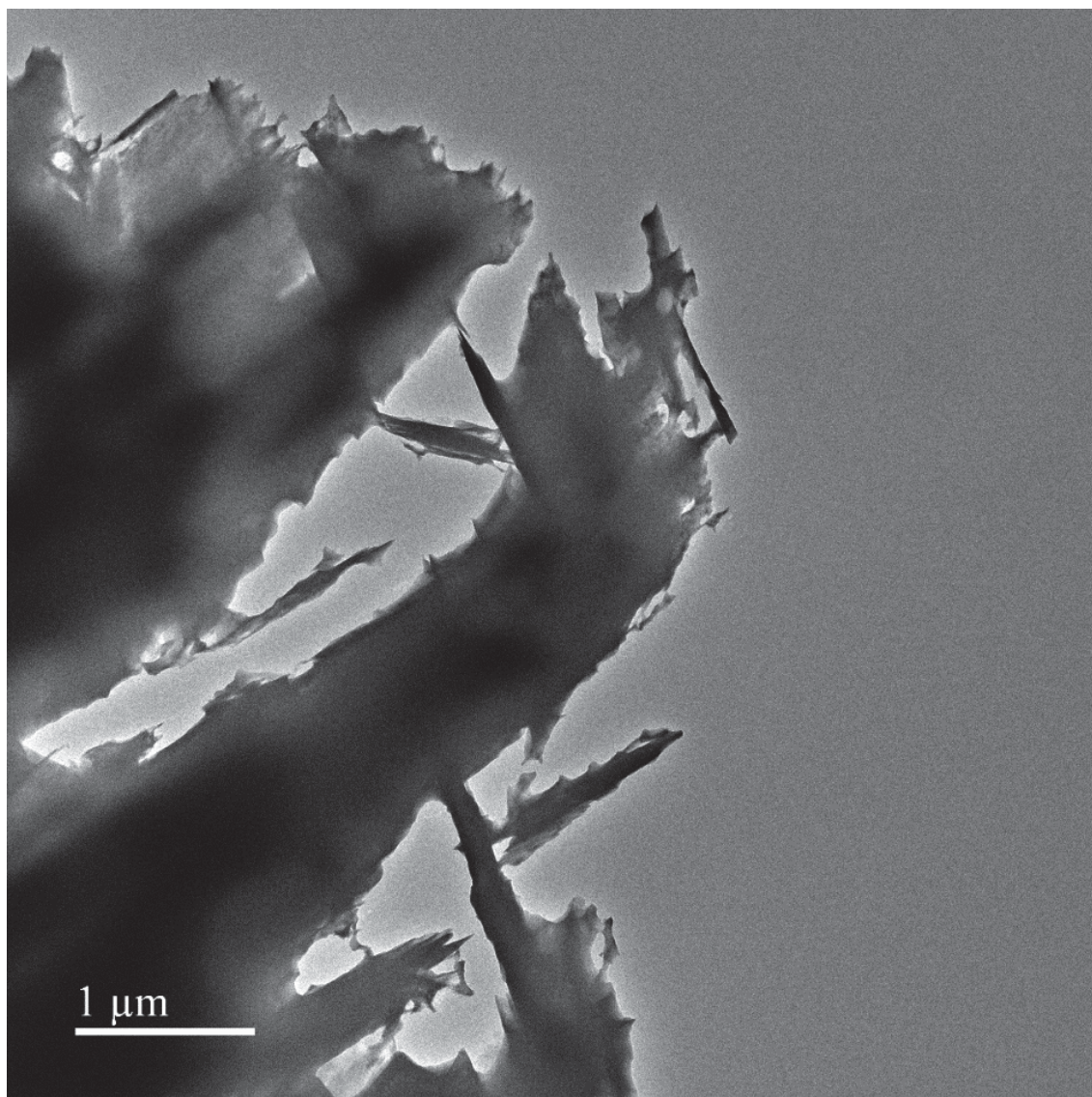
Apesar das maiores intensidades apresentadas pelos picos de (FeAl)<sub>x</sub>N (γ'<sub>A</sub>) na condição de 15 minutos (FIGURA 28) não é possível afirmar de maneira definitiva que o volume da fase formada é maior que na condição de 20% de nitrogênio (FIGURA 26). Como o precipitado atinge profundidades próximas a 25 μm na condição de 20% de nitrogênio, boa parte do precipitado

não contribui para formação dos picos de difração dessa fase (B.D.CULLITY; S.R.STOCK, 2001).

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Diferentemente das bordas arredondas e contínuas para a região próxima ao furo, esperadas quando as lâminas finas são preparadas por eletropolimento, as amostras que continham alumínio em solução e foram nitretadas apresentaram essa região bastante segmentada. Isto ocorreu de forma ainda mais evidente para a amostra com 3 wt.% Al nitretada por 4 h na temperatura de 400 °C no plasma DC (FIGURA 30). A espessura destas bordas foi estimada em 50 nm. Esta característica pode ter sido ocasionada pela texturização abordada nesse estudo, uma vez que a superfície dessa amostra apresenta relevo, ou por ataque preferencial à alguma fase, visto que, na FIGURA 30, podem ser observadas regiões mais escuras facetadas, semelhantes a placas, aparentemente orientadas entre si.

FIGURA 30 – REGIÃO ANALISADA POR MET DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C.



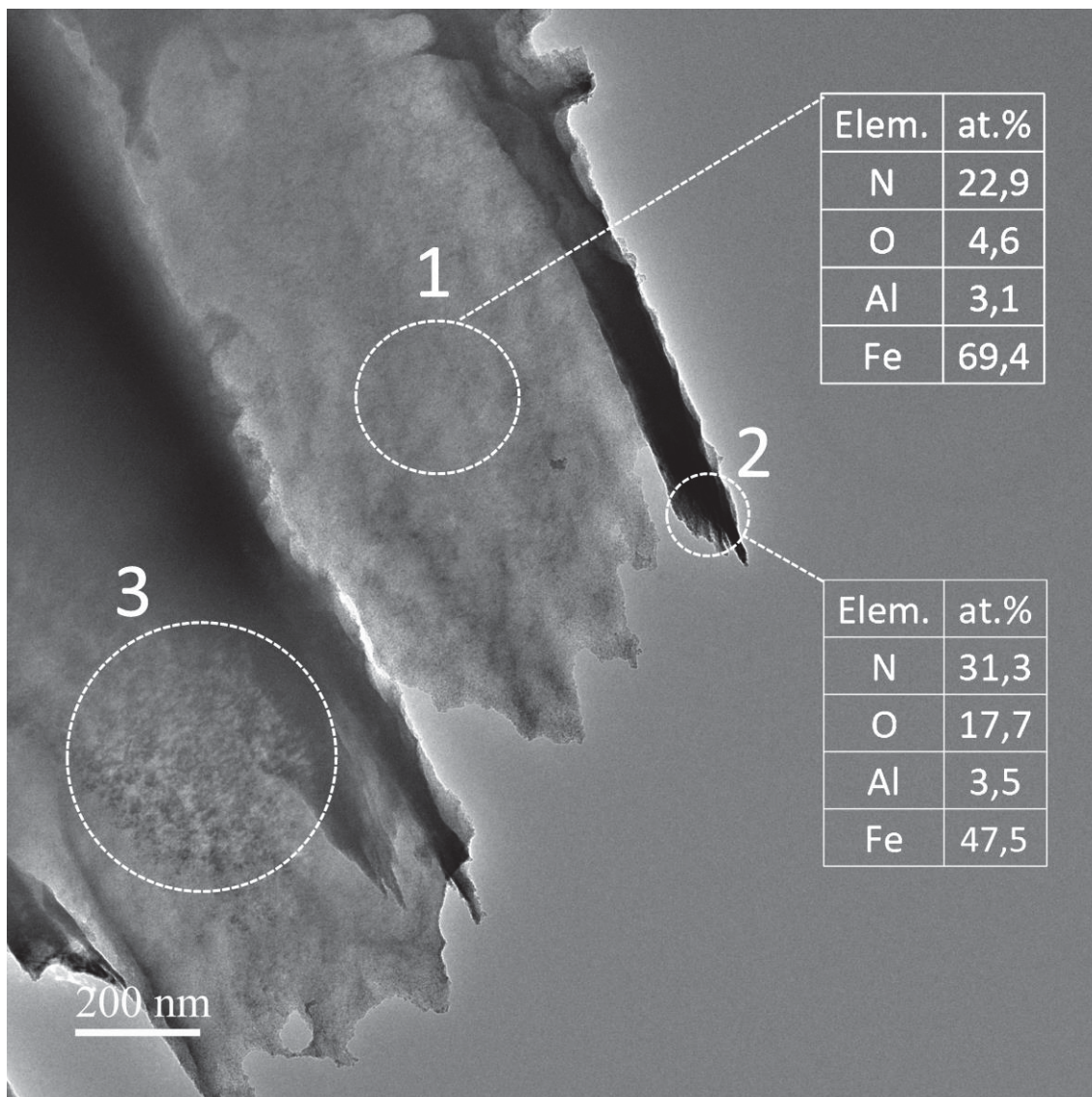
Fonte: O autor (2019)

A presença de tais placas fica mais evidentes na FIGURA 31, onde são apresentadas 3 regiões de destaque. A região 1 é a mais clara e apresenta teor de nitrogênio de aproximadamente 23 at.%, esse valor é muito próximo para o esperado se considerada a somatória de nitrogênio para precipitação do nitreto de ferro Fe<sub>4</sub>N (contendo 20 at. % N) mais aquele para precipitação do nitreto de alumínio AlN (com 50 at.% N). Considerando a composição da liga este valor seria de 22,8 at. % N. Na região 2, mais escura, o teor de nitrogênio medido é de 31 at. % e se aproxima do esperado caso considere-se a precipitação de AlN e do nitreto Fe<sub>2-3</sub>N, próximo a estequiometria de Fe<sub>3</sub>N (com 25 at.% N), que resulta em um valor esperado de 30 at.% N,



corroborando a análise de difração de raios X (FIGURA 23 a) que apresentou pequenos picos de  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  para esta amostra.

FIGURA 31 – DETALHE DA REGIÃO ANALISADA POR MET DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20%  $\text{H}_2$ +70%  $\text{N}_2$ ) POR 4 h EM 400 °C.



Fonte: O autor (2019)

Nota: detalhe das três regiões analisadas: região 1 formada pelo  $\text{Fe}_4\text{N}$ , região 2 pelo  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e região 3 formada por nanoprecipitados.

Diferentemente do medido por esta técnica, o alumínio considerado nos cálculos é de 3% em massa, equivalente teoricamente à aproximadamente 6% atômico – valor esse próximo ao obtido por medições de fluorescência de raios X e de EDS em outros equipamentos.

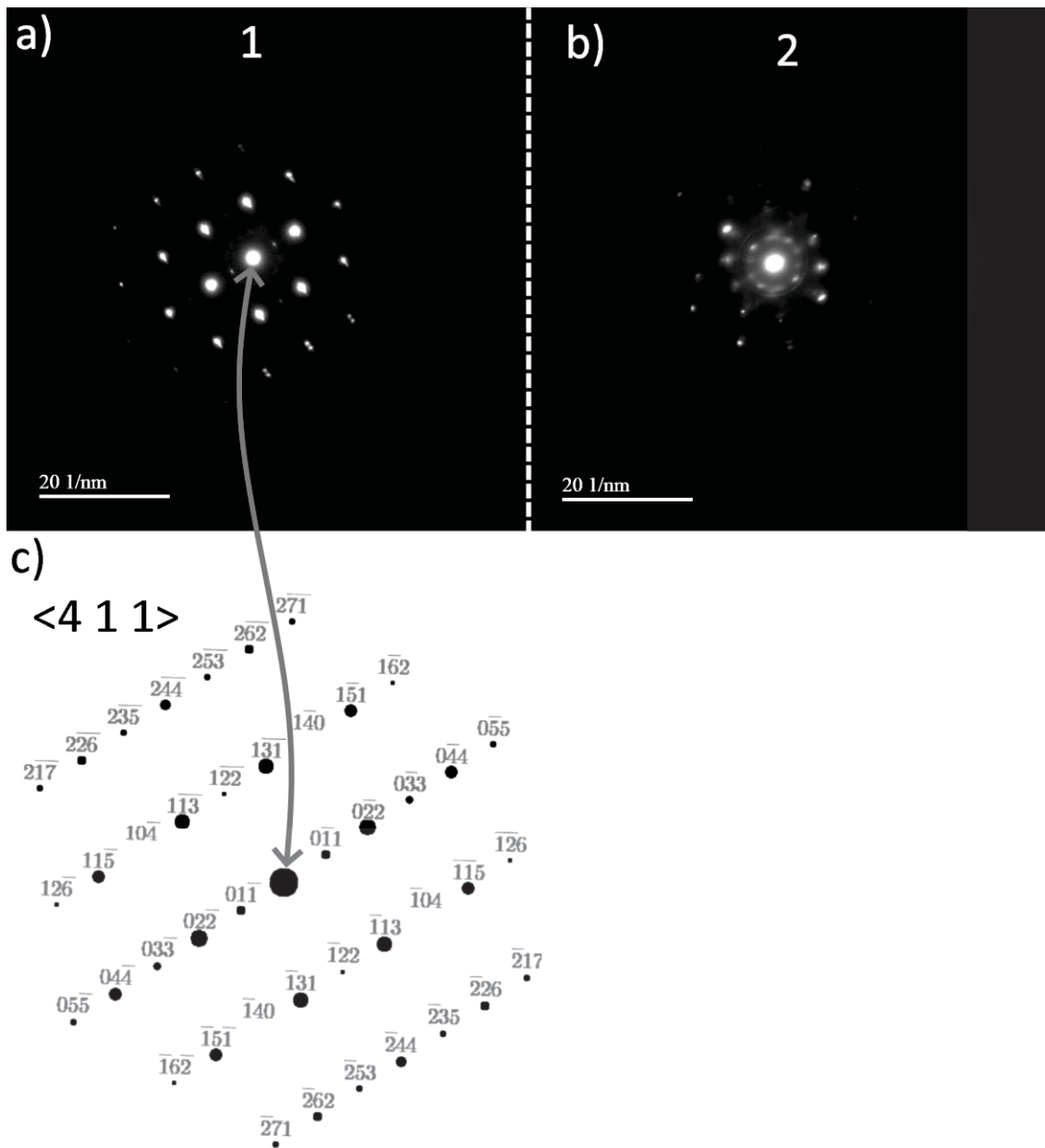
Um ponto a ser destacado é a aparente existência do alumínio em ambas as regiões, indicando que não ocorre o particionamento significativo do

mesmo, ao menos ao nível detectado por essa técnica. Apesar de ser visível, a diferença de contraste entre a região 1 e 2 parece ocasionada pela diferença de espessura o mesmo não pode ser afirmado com tanta convicção para a região 3, visto que a distância entre as flutuações de contraste são muito pequenas e acredita-se que ocorram flutuações de composição ou, então, trata-se da região onde ocorre a precipitação do c-AIN e que será abordado após análise do SAED da região 1 e 2.

No SAED da região 1, apresentado na FIGURA 32 a), é possível identificar facilmente o  $\text{Fe}_4\text{N}$ , inclusive com a presença bastante clara da família dos planos  $\{110\}$  característico do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , como pode ser observado na simulação da FIGURA 32 c) que está ampliada em 2x em relação à figura para facilitar a leitura dos planos, porém com a presença de uma linha para auxiliar a localização do feixe transmitido.

O pico referente ao plano  $\{110\}$  não foi identificado na difração de raios X nessa amostra, pois além da baixa intensidade relativa, acredita-se que a presença na liga de um elemento formador de nitreto deve atrapalhar a ordem de longo alcance, uma vez que existe tendência do nitrogênio acumular-se próximo a esses átomos devido a afinidade química (CHE et al., 2019). Para a região 2, o SAED é apresentado na FIGURA 32 b) e apresenta diversos problemas, como pontos e círculos difusos, falta de simetria e circularidade. Devido à semelhança com os padrões de difração, acredita-se que se trata do  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , embora não seja possível determinar a direção ou medir as distâncias interplanares de maneira satisfatória.

FIGURA 32 – SAED a) DA REGIÃO 1 DA FIGURA 30 , b) DA REGIÃO 2 FIGURA 30 DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 C (FIGURA 31). c) SIMULAÇÃO DO SAED DO Fe<sub>4</sub>N.

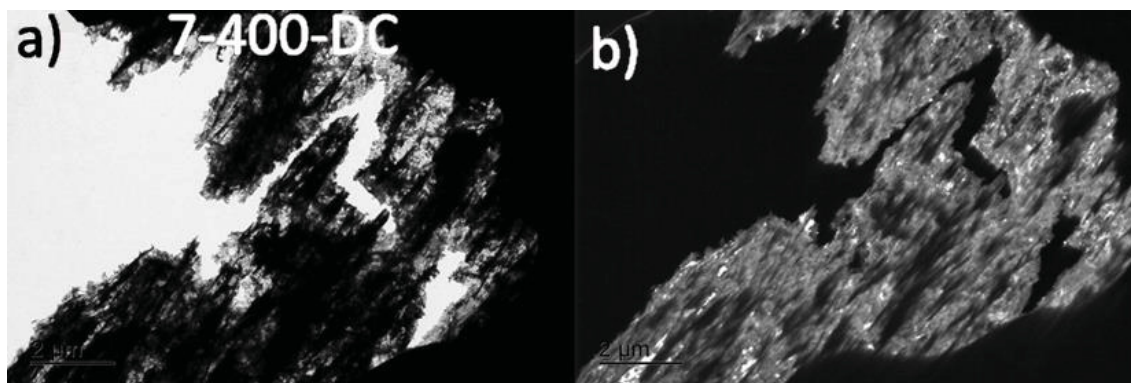


Fonte: O autor (2019)

Nota: a) SAED da região 1 apresentando o padrão do Fe<sub>4</sub>N, corroborado pela simulação de difração apresentada na imagem c). imagem b) da região 2 com difração semelhante à esperada para o Fe<sub>2-3</sub>N.

Enquanto o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  foi identificado na forma de lamelas, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão permitiu identificar regiões que continham o nitreto de alumínio cúbico (c-AIN). Esse nitreto foi encontrado apenas em regiões que parecem estar fragmentadas, como pode ser visto na FIGURA 33, que apresentam padrão de contraste semelhante à região 3 apresentada FIGURA 31.

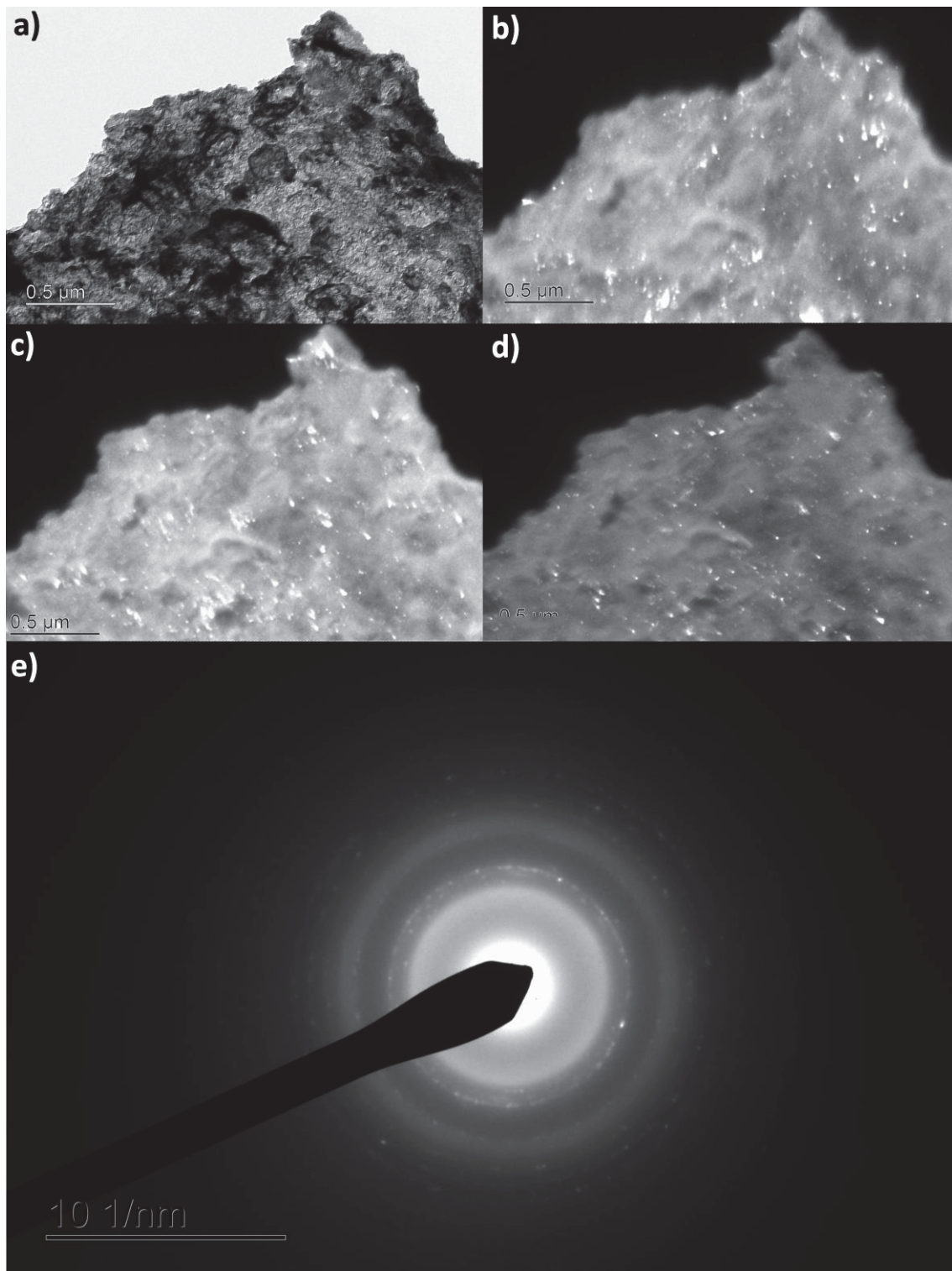
FIGURA 33 – REGIÃO FRAGMENTADA COM PEQUENOS PRECIPITADOS DA AMOSTRA COM 7 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20%  $\text{H}_2$ +70%  $\text{N}_2$ ) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C a) CAMPO CLARO, b) CAMPO ESCURO.



Fonte: O autor (2019)

Através do SAED, FIGURA 34 e), bem como a observação de campos escuros em diversas posições (FIGURA 34 b), c) e d)), fica evidenciado que a fase que aparenta ser c-AIN se encontra de maneira "nanoprecipitada" com orientação aleatória. Outro ponto importante a ser destacado é a ausência de difração de qualquer outra fase, apenas anéis difusos que sugerem material amorfo. A ausência de difração do substrato também foi notada para as regiões compostas por  $\text{Fe}_4\text{N}$ , não sendo possível através de SAED determinar relação de orientação cristalográfica entre os precipitados e o substrato ou entre os nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e o c-AIN.

FIGURA 34 – REGIÃO FRAGMENTADA COM PEQUENOS PRECIPITADOS DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETA EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C a) CAMPO CLARO, b) CAMPO ESCURO 1, c) CAMPO ESCURO 2, d) CAMPO ESCURO 3 e) SAED DESSA REGIÃO.

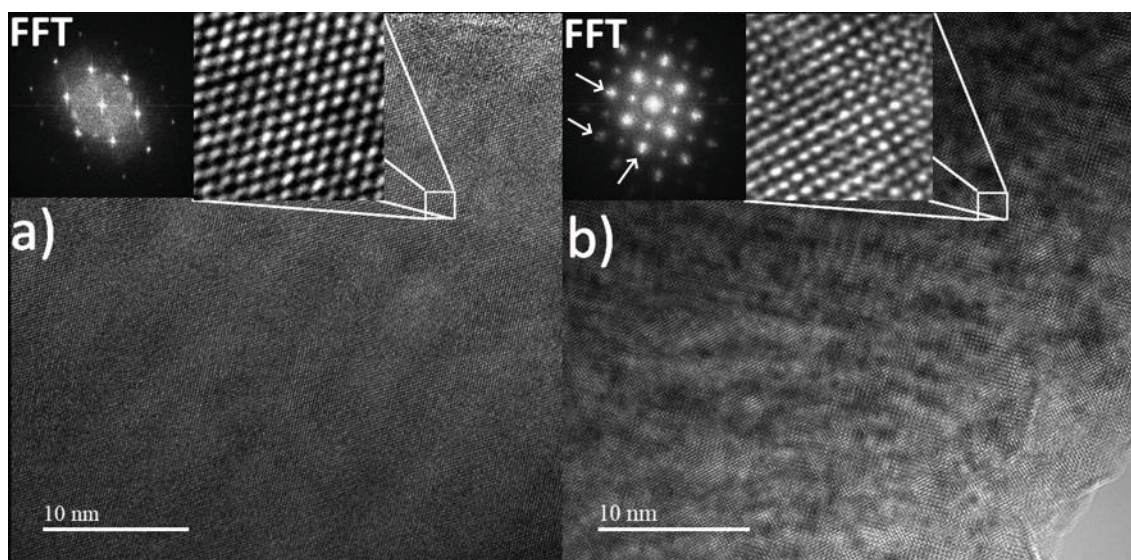


Fonte: O autor (2019)

Nota: imagem a) do campo claro, imagens b), c), d) da mesma região do campo escuro demonstrando os nanoprecipitados e e) do SAED com padrão de anéis indicando amostra policristalina.

Na FIGURA 35, são apresentadas imagens de STEM da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (referente ao substrato). Do plano (111) da amostra com 10 wt.% Al, como pode ser observado no aumento apresentado em detalhe dentro do quadrado branco e o respectivo FFT. De maneira similar, na FIGURA 35 b), é possível observar o plano (001), da amostra com 3 wt.% Al nitretada na mesma condição.

FIGURA 35 – IMAGEM DE STEM DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C COM  
a) 10 wt.% Al E b) 3 wt. % Al.



Fonte: O autor (2019)

Nota: a) HRTEM de uma amostra onde não foi detectado nitrogênio que apresenta arranjo bem organizado em termos de posição e distância, corroborado pelo detalhe na região no quadrado branco e pelo FFT. b) HRTEM de uma amostra onde, apesar de elevada quantidade de nitrogênio, apresenta estrutura ferrítica (CCC).

Apesar de ter sido nitretada, o nitrogênio não foi detectado na região da FIGURA 35 a), pois a lâmina fina resultante do processo de eletropolimento não ficou na região da camada. Ao se ajustar os parâmetros, obteve-se sucesso em fazer com que a lâmina fina ficasse limitada à região da camada, inclusive com a região da FIGURA 35 b) apresentando 28,3 at.% de nitrogênio e sinais da presença do Fe<sub>4</sub>N por SAED, embora essa fase ou o c-AlN não tenham sido visualizados no STEM dessa região.

Como já abordado anteriormente, a diferença de contraste no MET pode ser devido à espessura, tensões residuais ou diferença de composições. Sendo as flutuações de contraste da ordem nanométrica, a variação de espessura não

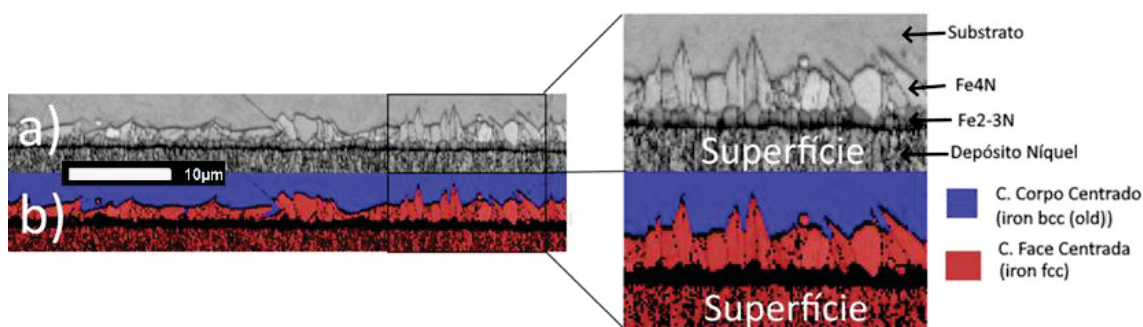
parece ser provável. De conhecimento do autor, nenhum outro estudo foi realizado em condições de mobilidade tão restritas concomitantemente com potencial químico elevado, sendo essas condições uma possível explicação para o acúmulo de Alumínio, sugerindo o “*clustering*”, embora estudos demonstrem a ausência de “*clustering*” antes da precipitação do c-AlN (MIYAMOTO et al., 2009, 2011).

Ademais, Na FIGURA 35 b), através da variação de contraste é possível a ocorrência também de uma etapa de decomposição spinodal do  $(\text{FeAl})_x\text{N}$  antes da formação  $\text{Fe}_4\text{N}$  e c-AlN, semelhante ao relatado por Dalton, Ernst; Heuer (2020) para a austenita expandida. Sendo essa última hipótese corroborada também pela presença de pontos duplicados (indicados pela seta) no FFT da FIGURA 35 b), indicando variação na distância entre átomos apresentados em detalhe na mesma imagem.

#### 4.1.3 Análises por EBSD da Seção Transversal.

Diversas informações importantes foram extraídas dos resultados de EBSD, o primeiro dos resultados a ser destacado, como pode ser observado na FIGURA 36, é a posição das fases analisadas (Cúbica de Corpo Centrado e Cúbica de Face Centrada). Na imagem de contraste de banda (FIGURA 36 a)), a existência de 3 interfaces na horizontal.

FIGURA 36 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20%  $\text{H}_2$ +70%  $\text{N}_2$ ) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C.  
a) MAPA DE CONTRASTE E b) MAPA DE FASES.



Fonte: O autor (2019)

Nota: imagem de a) contraste de fase e b) mapa de fases, demonstrando a indexação do  $\text{Fe}_4\text{N}$  como Cúbica de Face Centrada.

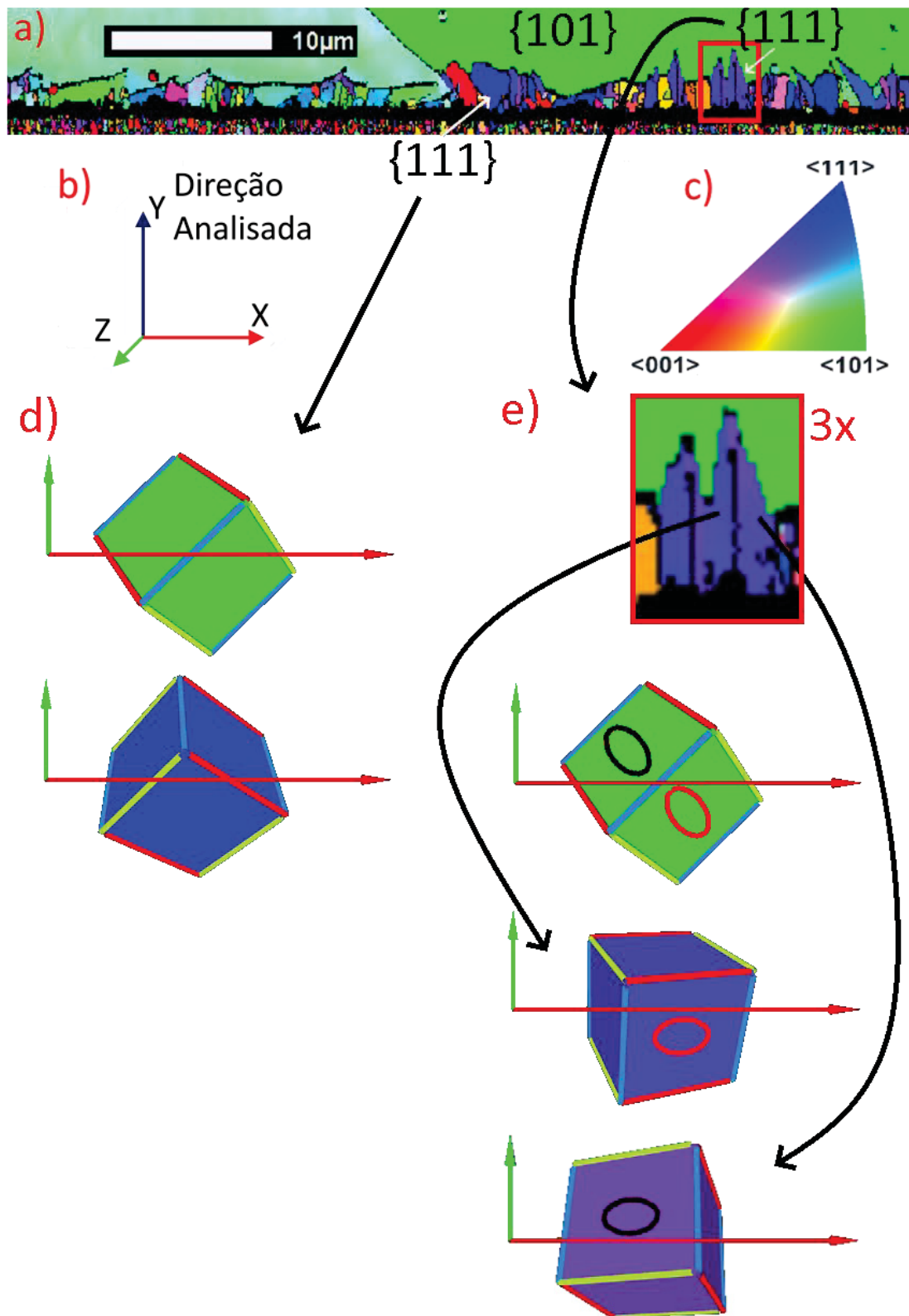
Analisando a FIGURA 36 de cima para baixo, onde o substrato está na parte superior da imagem, identificamos a primeira interface, na forma de uma linha escura, na horizontal entre o substrato e o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , na região deste nitreto é possível observar várias interfaces na vertical, essas devido aos diferentes grãos do nitreto. Ainda nessa posição, na FIGURA 36 b) é observada a primeira interface entre a estrutura cúbica de corpo centrado e a estrutura cúbica de face centrada, do substrato e da camada de  $\text{Fe}_4\text{N}$  respectivamente.

A segunda interface na horizontal dá-se entre os nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , como esperado para as condições de nitretação, porém essa mesma interface não é observada na imagem de fases (FIGURA 36 b), uma vez que a estrutura hexagonal compacta ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) não foi indexada. A terceira interface horizontal encontrada, está entre a superfície da amostra e a camada de níquel depositada. Esta última fase, da camada de níquel, foi igualmente identificada como uma estrutura cúbica de face centrada, porém na imagem de contrastes de fase a mesma apresenta-se mais escura devido à elevada densidade de contornos de grãos.

Ao analisar as orientações cristalográficas da mesma região, apresentadas na FIGURA 36, apresentadas na FIGURA 37, em direção paralela da amostra (eixo Y - FIGURA 37 b)), de tal maneira que serão apresentados então os planos paralelos à superfície, veremos que o substrato apresenta um grão com a família de planos próximos a orientação  $\{101\}$ , convenientemente, paralelos à superfície, indicados na figura pela cor verde, enquanto que os nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  apresentam, para o mesmo grão do substrato, precipitação preferencial com orientação próxima aos planos  $\{111\}$  paralelos à superfície, indicados pela cor azul.



FIGURA 37 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C. a) MAPEAMENTO DE DIREÇÕES, b) DIREÇÃO ANALISADA, c) FIGURA DE POLO INVERSA. ANÁLISE DO GRÃO COM ORIENTAÇÃO d) DOS PLANOS {111} E e) PRÓXIMOS AOS PLANOS {111} PARALELOS À SUPERFÍCIES.



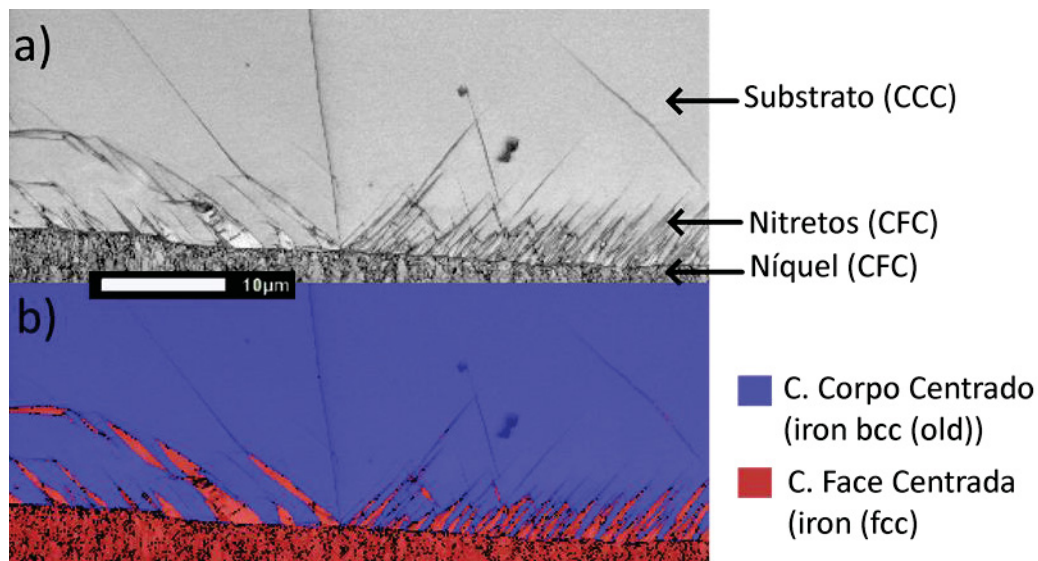
Ao analisar com mais cuidado verifica-se que existem na verdade 3 orientações de Fe<sub>4</sub>N com planos próximos à orientação {111} paralelos à superfície. O que apresenta maior proximidade é o grão apresentado na FIGURA 37 d) na cor azul (observe que o eixo foi rotacionado 90° no eixo X), apresentando boa concordância com o esperado para precipitação do Fe<sub>4</sub>N com a matriz ferrítica, sendo {110}<sub>α</sub>//{111}<sub>γ</sub>' (RAMUDU et al., 2012), embora não satisfaça a coincidência das direções <001><sub>α</sub>//<101><sub>γ</sub>'.

Outra relação de orientação conhecida do Fe<sub>4</sub>N com a matriz ferrítica é {110}<sub>α</sub>//{001}<sub>γ</sub>' na direção <111><sub>α</sub>//<110><sub>γ</sub>' (DAHMEN; FERGUSON; WKSTMACOTT, 1987). Entretanto ao analisar agora os nitretos com a orientação próxima aos planos {111} paralelos à superfície, apresentado na FIGURA 37 e), os mesmo parecem satisfazer a relação de orientação no que tange aos planos coerentes, mas não na direção.

Tendo o autor analisado diversas outras imagens, tanto desta quanto de outras amostras, o mesmo presume que a relação de orientação dá-se entre os planos da família {001}<sub>α</sub>//{001}<sub>γ</sub>', representados por elipses vermelhas ou pretas nos planos coerentes para cada grão do Fe<sub>4</sub>N (sendo ambos planos da mesma família, porém perpendiculares entre si), também parece haver concordância na direção <001><sub>α</sub>//<101><sub>γ</sub>', devendo o leitor atentar para a rotação do cubo e também da elipse, embora essa não seja uma relação de orientação conhecida entre o Fe<sub>4</sub>N e a matriz ferrítica.

Nas amostras que contém alumínio em solução sólida, ocorre a precipitação de nitretos na forma de placas que se desenvolvem a partir da superfície em direção ao núcleo da amostra, conforme pode ser observado na FIGURA 38 a). Essas placas de nitretos foram indexadas como sendo de estrutura cúbica de face centrada de acordo com o mapa de fases apresentado na FIGURA 38 b) com o azul referente a estrutura cúbica de corpo centrado (substrato) e vermelho para estrutura cúbica de faces centradas (nitretos), bem como a presença da camada de níquel depositada que também foi indexada como cúbica de face centradas.

FIGURA 38 – ANÁLISE EDSO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C. a) MAPA DE CONTRASTE E b) MAPA DE FASES.

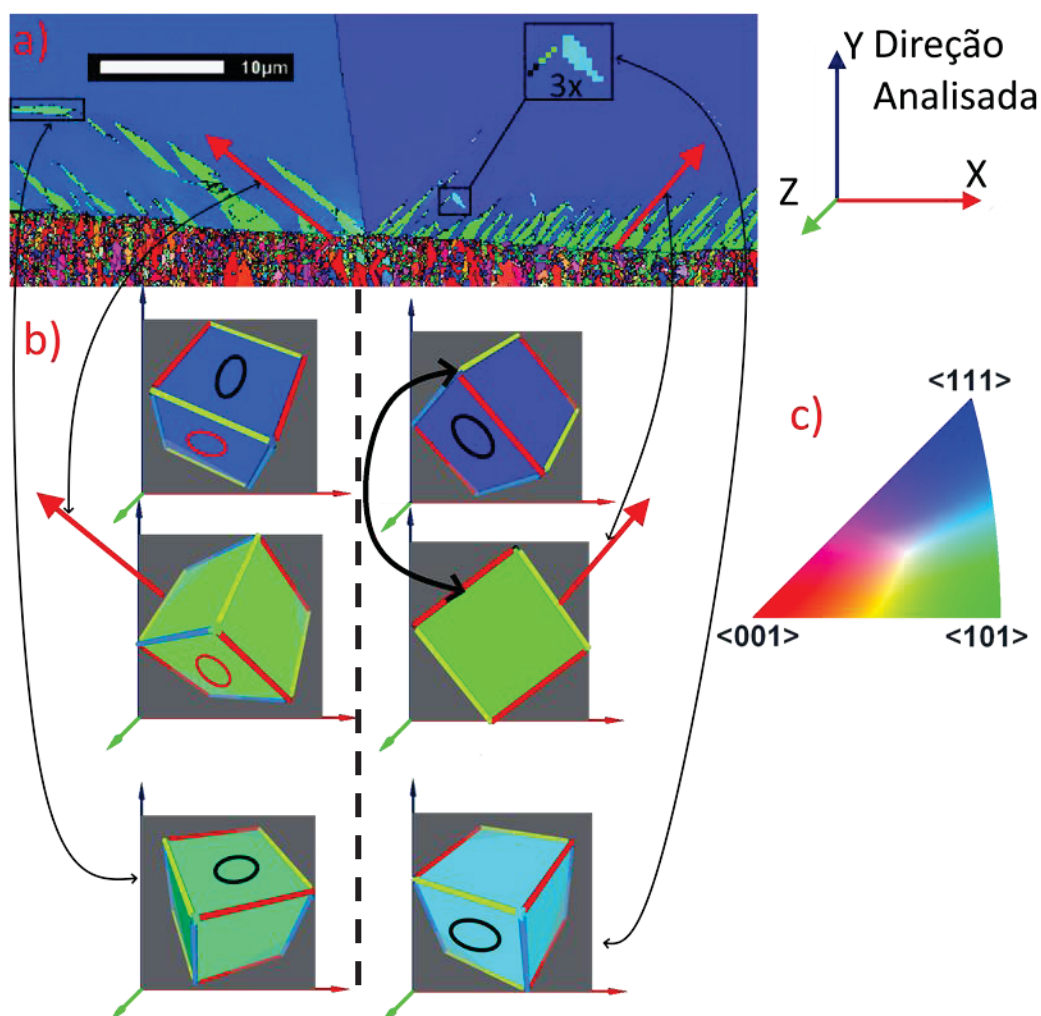


Fonte: O autor (2019)

Nota: imagem de a) contraste de fase e b) mapa de fases, demonstrando a indexação do  $(\text{FeAl})_x\text{N}$  na forma de placas também como Cúbica de Face Centrada.

Ao analisar a FIGURA 39 a) a partir de uma direção perpendicular à superfície (eixo Y) a área azul indica a proximidade da família de planos  $\{111\}$  paralelos à superfície, enquanto que uma área verde indica a proximidade dos planos da família  $\{101\}$  paralelos a superfície. Com isso, é possível verificar que, nas ligas que contém alumínio em solução sólida a partir de 3 wt.% Al, ocorre o desenvolvimento de placas com relação de orientação bem definida. Embora todas as análises indicarem a formação predominantemente de  $\text{Fe}_4\text{N}$  a única relação de orientação identificada nas amostras a partir de 3 wt.% Al estudadas foi a relação esperada para a precipitação de c-AIN na ferrita, sendo essa relação a dos planos  $\{100\}_\alpha // \{100\}_{\text{c-AIN}}$  e da direção  $\langle 110 \rangle_\alpha // \langle 100 \rangle_{\text{c-AIN}}$  (RAMUDU et al., 2012), sendo essa a mesma da identificada na amostra de ferro puro anteriormente analisada.

FIGURA 39 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C. a) MAPEAMENTO DAS ORIENTAÇÕES, b) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DO SUBSTRATO E DOS NITRETOS E c) FIGURA DE POLO INVERSA.



Fonte: O autor (2019)

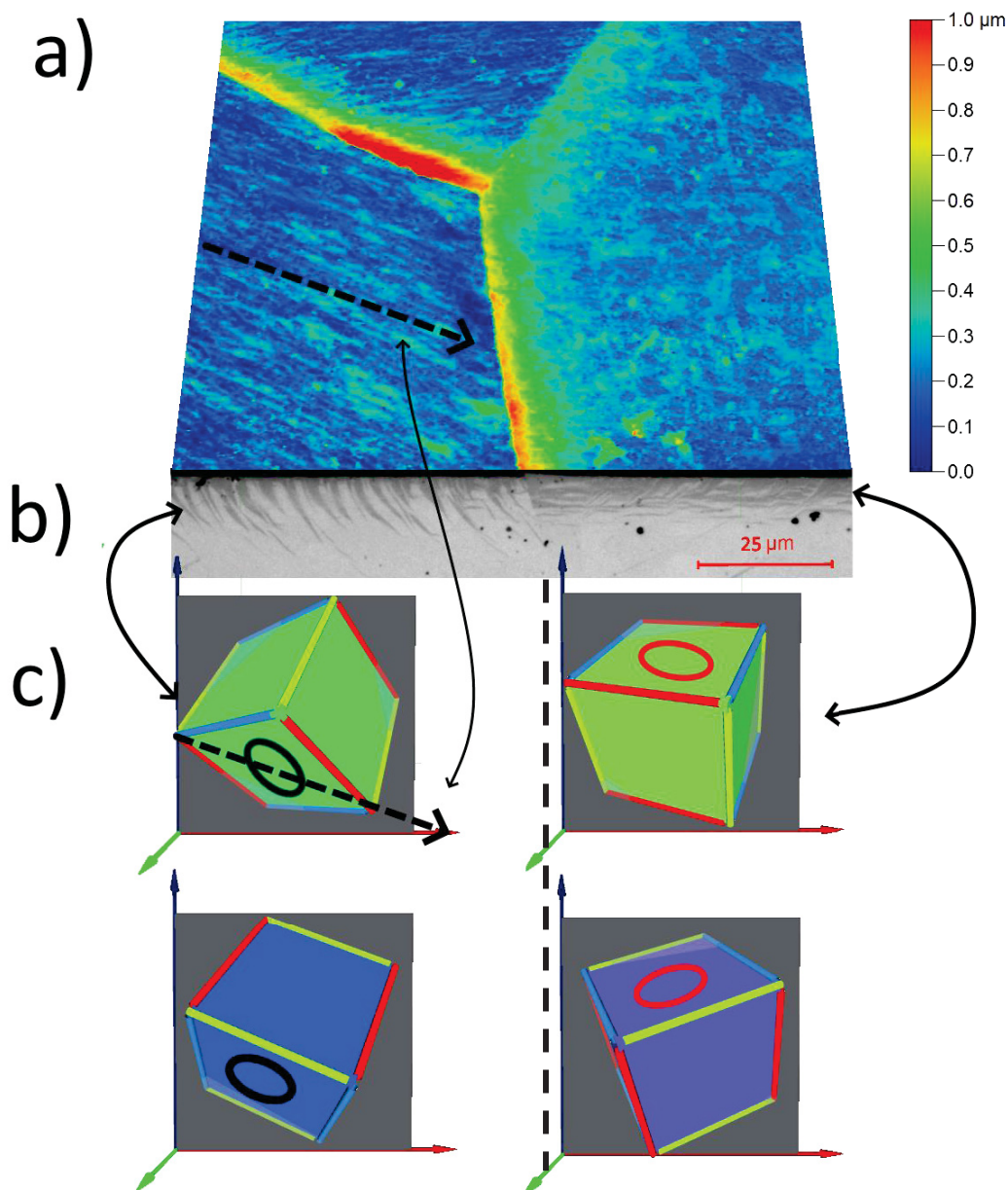
A representação tridimensional facilita a visualização das orientações cristalográficas, como é o caso da FIGURA 39 b), sendo assim pode-se identificar através dessa representação os planos coerentes pelo mesmo sistema de elipses nas faces coerentes e rotacionadas que foi utilizada anteriormente, porém como no grão à direita a face coerente está perpendicular a imagem, a mesma foi indicada pela seta. É possível ainda associar a direção de crescimento das placas com a orientação cristalográfica (indicado pela seta vermelha, paralelas entre si e entre as placas de nitreto de cada grão). Ademais, observa-se pelos detalhes a ocorrência de precipitação coerente em planos perpendiculares da mesma família.

Tendo os planos coerentes sido identificados é perceptível que, ainda que haja um pequeno desvio, o crescimento dos nitretos se dá na direção  $\langle 100 \rangle$ , como demonstrado na FIGURA 39 b) pelas setas vermelhas que são paralelas às placas de nitretos. Ademais, a forma de placas com maior comprimento na direção paralela ao plano coerente é um forte indicativo que o plano coerente sugerido pelo autor realmente existe, uma vez que é de se esperar que interfaces coerentes cresçam mais rápido devido a menor energia necessária para o crescimento da interface (PORTER; EASTERLING, 1992).

Outra informação importante extraída destas análises é a prevalência dos planos  $\{110\}$  paralelos à superfície. Tal comportamento explica a divergência das relações de intensidades observadas na difração de raios X quando comparadas às intensidades relativas esperadas pelas cartas indexadas. Visto que a direção  $\langle 110 \rangle$  é a que apresenta maior densidade atômica linear nas estruturas CFC, sendo então essa direção que apresenta maior resistência à deformação elástica, acredita-se que existe a preferência no desenvolvimento da fase com este plano voltado para superfície, o que vem a gerar os relevos, pois os demais planos podem acomodar com menor resistência as tensões residuais compressivas geradas no substrato devido à precipitação da fase menos densa  $(\text{FeAl})_x\text{N}$

Ao comparar a perfilometria da superfície (FIGURA 40 a)) logo acima da região mapeada por EBSD (representada pelos cubos na FIGURA 40 c)), é possível de observar que a direção dos padrões é paralela ao plano coerente do nitreto, indicado através das linhas paralelas na FIGURA 40 a) e c). Também é notável que em grãos onde o crescimento do nitreto ocorre de maneira paralela à superfície, como o grão da direita, não há formação de padrão ordenado na superfície.

FIGURA 40 – ANÁLISE EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM 7 wt. % Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C. a) PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE, b) MICROSCOPIA ÓPTICA c) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DA ORIENTAÇÃO DO NITRETO E DO SUBSTRATO.

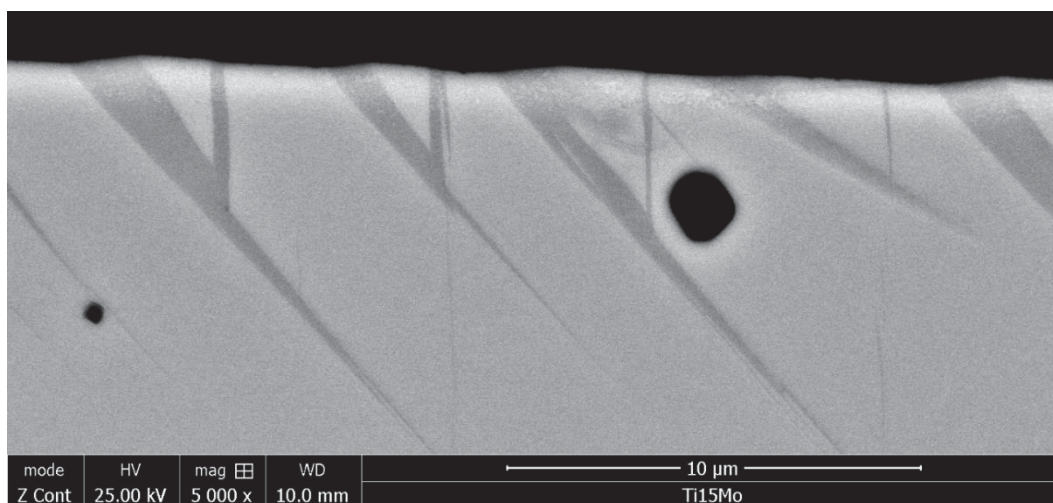


Fonte: O autor (2019)

A partir da análise da seção transversal das superfícies tratadas é possível estudar a influência das placas precipitadas no relevo da superfície. No caso particular da FIGURA 41, referente à amostra com 3 wt. % Al nitretada por plasma ECR durante 4 h na temperatura de 350 °C com mistura composta por 20% de N<sub>2</sub>, por não ter a superfície completamente coberta por nitretos, pode-se observar de maneira individual a influência de cada placa precipitada

no relevo da superfície. O crescimento do nitreto, que como visto anteriormente apresenta planos coerentes paralelos no sentido de maior comprimento da placa, também gera saliências. Essas saliências parecem ser formadas pela acomodação da diferença de densidade entre a fase formada e o substrato. A natureza coerente faz com que ocorra também a movimentação, para cima, de uma pequena porção do substrato adjacente ao nitreto.

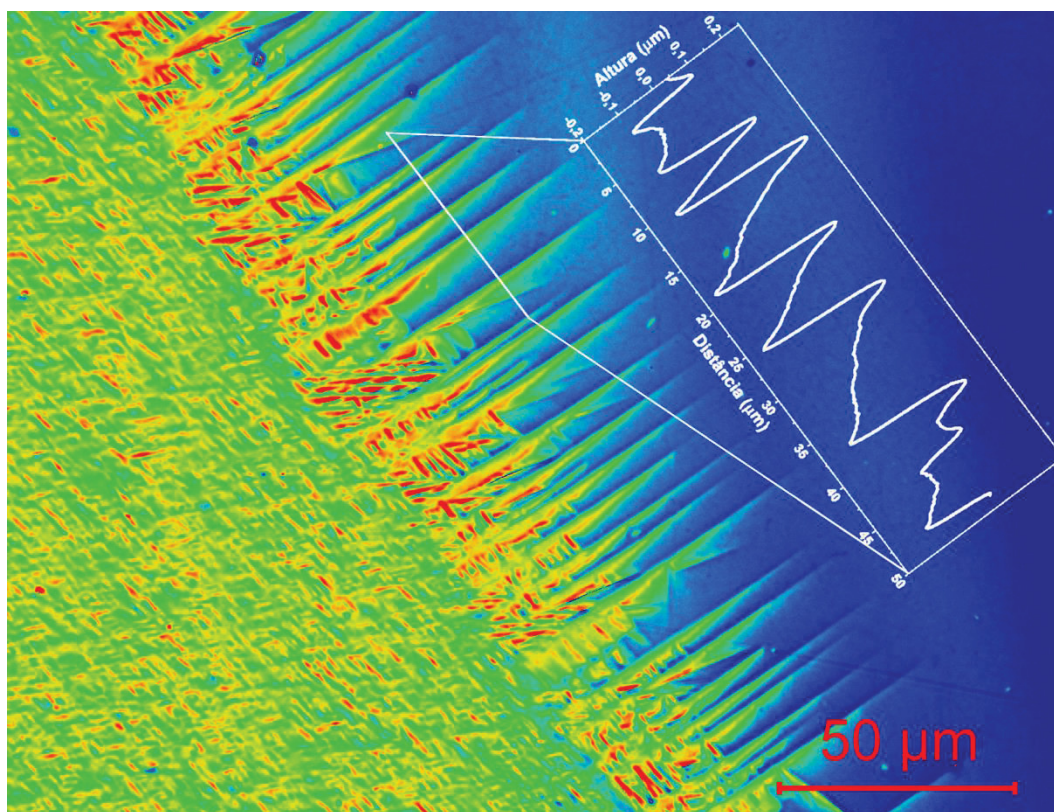
FIGURA 41 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDA POR MEV APRESENTANDO SALIÊNCIAS FORMADAS NA SUPERFÍCIE PELA PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS EM UMA AMOSTRA NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA CONTENDO 20% DE N<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

Apesar das saliências formadas na superfície parecerem arredondadas na seção transversal, tal efeito deve-se na verdade à preparação da amostra embutida, que sempre acabam apresentando arredondamento da borda da amostra na proximidade do material de embutimento (resina de poliéster nesse caso). Na FIGURA 42 é possível observar uma região de placas esparsas na superfície, semelhante a observada na FIGURA 40, onde foi realizado a extração de um perfil a partir da topografia da superfície. Este deixa clara a natureza cisalhante da formação do precipitado. Essa morfologia foi obtida na interface entre a região exposta ao plasma e coberta pela tela e será abordada adiante na tese.

FIGURA 42 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE APRESENTANDO PLACAS FORMADAS PRÓXIMO AS REGIÕES COBERTAS DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA CONTENDO 60% DE N<sub>2</sub>.

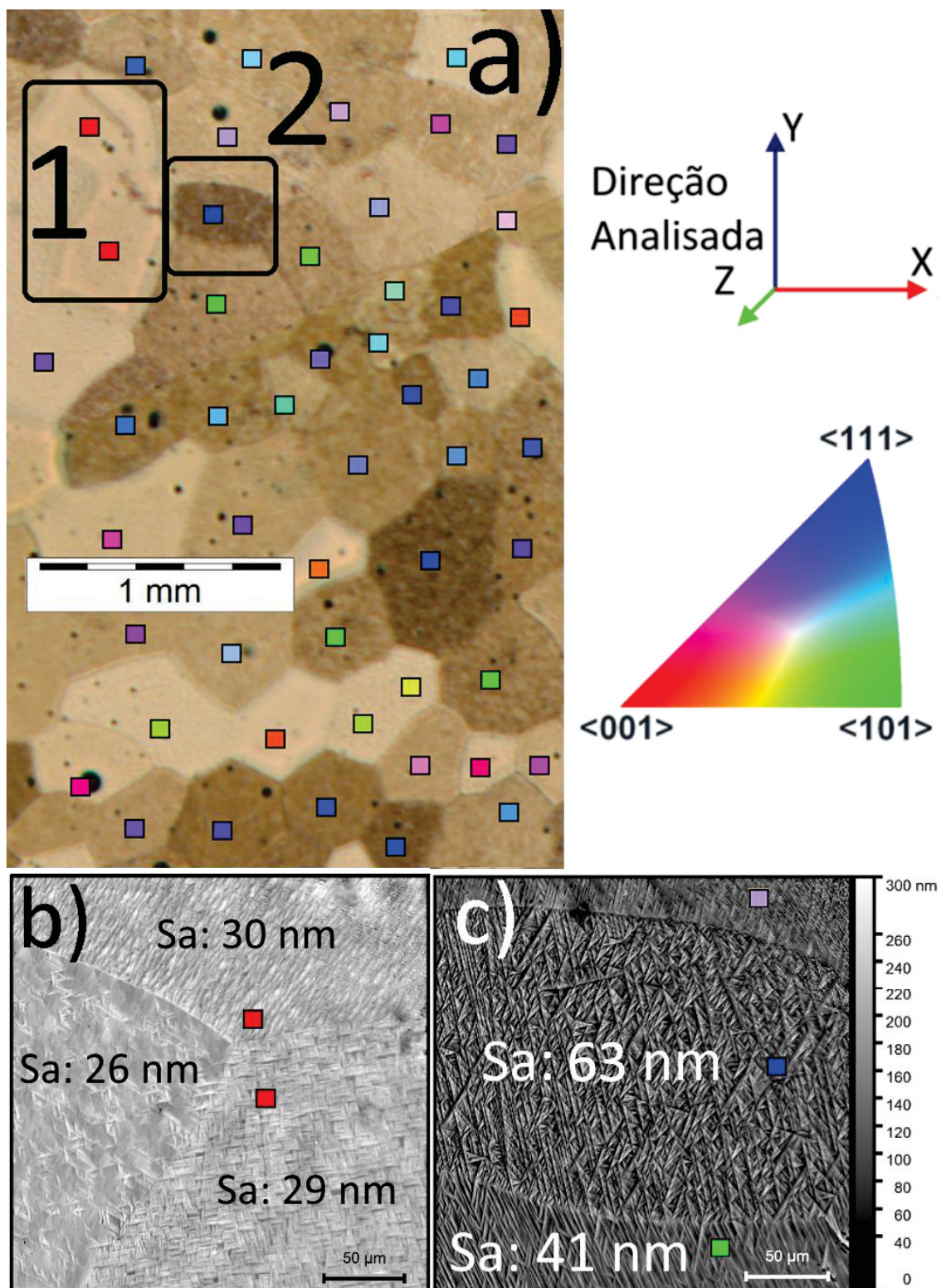


Fonte: O autor (2019)

Retornando à análise da formação do padrão autoformado em função da orientação cristalográfica, ao examinar uma área mais ampla, como a apresentada na FIGURA 43, da superfície de uma amostra com 3 wt.% Al nitretada na temperatura de 300 °C em plasma DC por 4 h, é possível notar que, de maneira geral, existe uma variedade nas intensidades luminosas refletidas. Onde a família de planos paralelos à superfície (análise do eixo Z) se aproxima da orientação {001} os grãos desenvolvem pouca rugosidade, mostrado em detalhe na FIGURA 43 b), e ficam claros, indicando que muito da luz do microscópio óptico foi refletida paralelamente.



FIGURA 43 – MICROGRAFIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) EM 300 °C DURANTE 4 h a) MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE NITRETADA COM SOBREPOSIÇÃO DA ANÁLISE EBSD DO SUBSTRATO ANTES DA NITRETAÇÃO b) PERFILOMETRIA DA REGIÃO 1 c) PERFILOMETRIA DA REGIÃO 2.



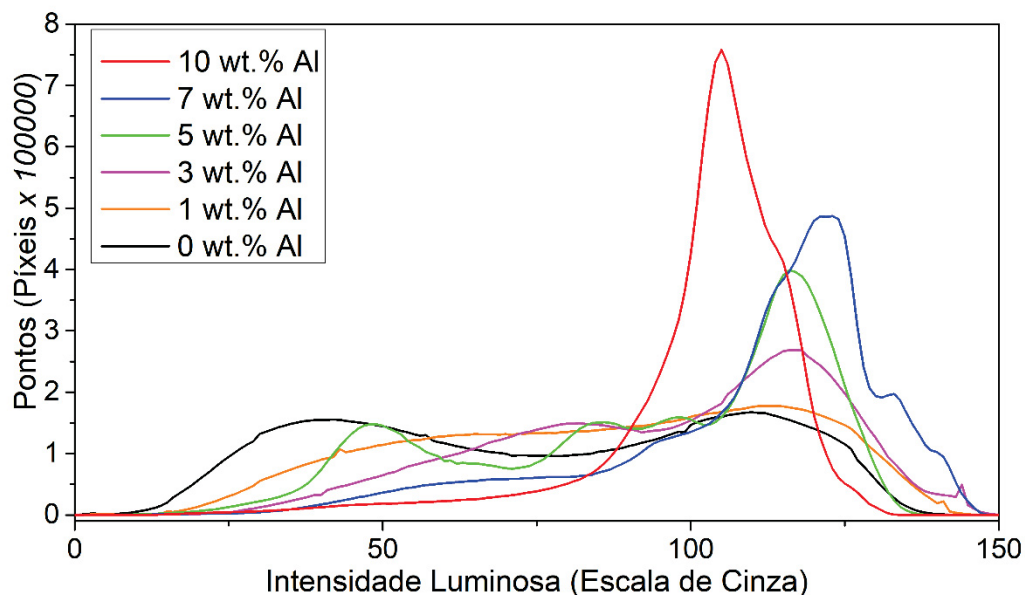
Fonte: O autor (2019)

A orientação se afasta da família de planos  $\{001\}$  os grãos vão se tornando mais escuros até atingirem a menor intensidade refletida para a família de planos  $\{111\}$ , o que indica que a maior parte da luz que incide sobre a superfície não é refletida de volta para a câmera do microscópio, seja devido a inclinação das saliências ou maior número de saliências que gera mais contornos como visto na FIGURA 43 c). Tal característica se deve ao fato que os planos da família  $\{111\}$  apresentam 3 planos inclinados em relação à superfície favoráveis à precipitação, como visto anteriormente, e o que gera a rugosidade na superfície é a projeção das placas de nitreto.

Nesse momento é importante lembrar que, assim como dito na seção de materiais e métodos, a análise da rugosidade, abordada adiante, foi realizada nos grãos mais escuros sob observação em microscópio óptico. Isto por estes apresentarem padrões ordenados mais proeminentes, que são mais promissores para a texturização hierárquica.

A FIGURA 44 apresenta um histograma das intensidades luminosas da superfície das amostras nitretadas por plasma DC na temperatura de 350 °C durante 4 h. Os valores de intensidade variam entre 0 (preto) e 255 (branco) com a curva sendo gerada pela somatória de pontos (píxeis) que foram contabilizados em cada intensidade na escala de cinza. Ao analisar o histograma apresentado na FIGURA 44 é possível observar que o aumento do teor de alumínio tende a deslocar os picos das curvas para direita, indicando a presença de maior número de grãos lisos.

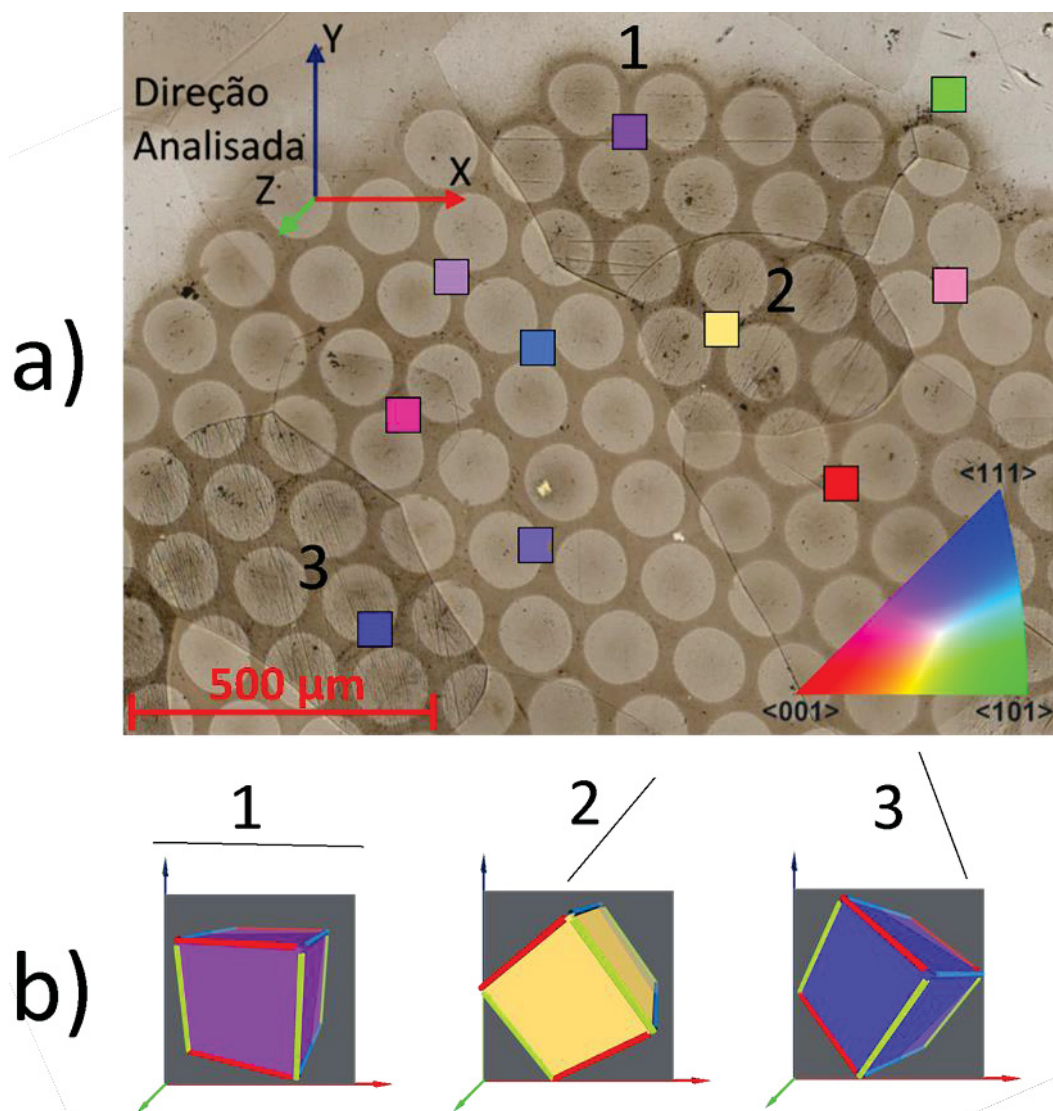
FIGURA 44 – HISTOGRAMA DAS INTENSIDADES LUMINOSAS DE MICROGRAFIAS ÓPTICAS DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C.



Fonte: O autor (2019)

Ao aumentar o teor de alumínio em solução sólida até 10 wt. %, a proporção de grãos lisos aumenta devido a formação de grãos lisos mesmo nos grãos com orientação diversa da família de planos {001} paralela à superfície, onde se esperaria maior rugosidade. Ao mesmo tempo, os padrões ordenados na superfície dão origem a saliências orientadas, sobretudo na temperatura de 350 °C, como pode ser observado na FIGURA 45 a), onde é apresentada a micrografia da superfície da região estruturada com a tela de uma amostra com 10 wt.% Al após a nitretação por plasma ECR durante 4 h na temperatura de 350 °C. Nos pequenos quadrados é apresentada a orientação cristalográfica em relação ao eixo Z do substrato (antes da nitretação).

FIGURA 45 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>) EM 350 °C DURANTE 4 h a) MICROGRAFIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE NITRETADA COM SOBREPOSIÇÃO DA ANÁLISE EBSD DO SUBSTRATO ANTES DA NITRETAÇÃO b) REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DA ORIENTAÇÃO CRIStALOGRAFICA DAS REGIÕES 1, 2 E 3 COM LINHAS INDICANDO DIREÇÃO DAS FISSURAS.



Fonte: O autor (2019)

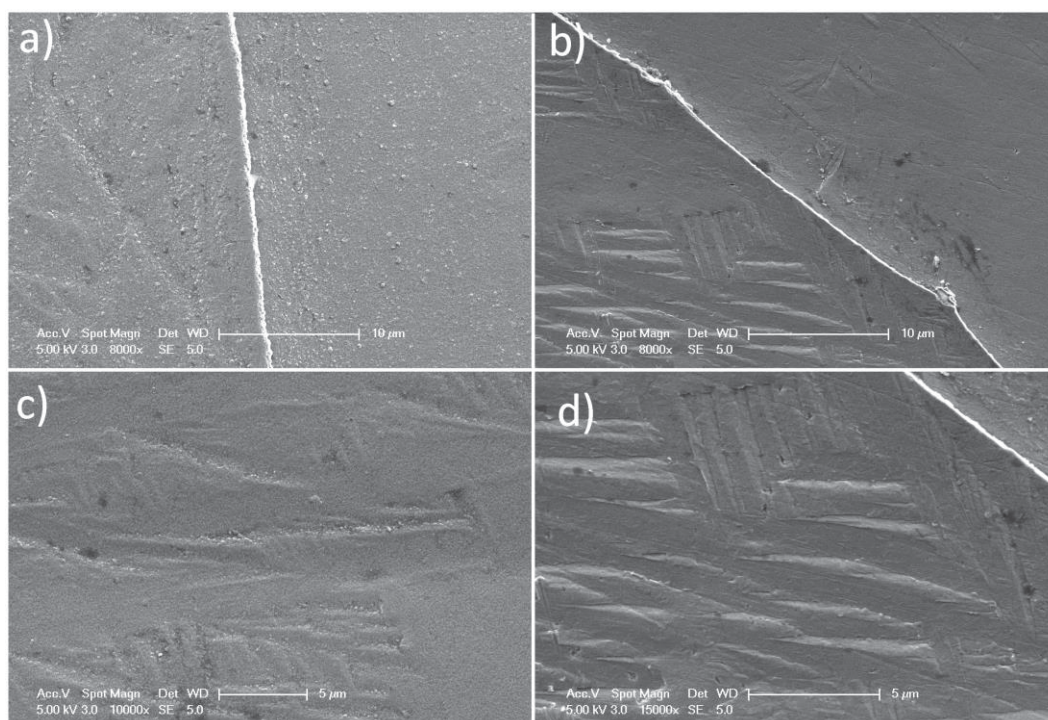
Na FIGURA 45 b) são apresentadas as representações tridimensionais das orientações cristalográficas do substrato (antes da nitretação) para as regiões 1, 2 e 3. Juntamente na figura é exibida uma linha paralela as fissuras e pode se observar que a direção das fissuras apresenta boa concordância, principalmente para a região 1 e 2, com algum plano da família  $\{001\}$  do substrato, possivelmente o plano coerente com o nitreto.

## 4.2 TEXTURIZAÇÃO AUTOFORMADA

### 4.2.1 Pulverização Catódica

Um dos pontos marcantes que difere as nitretações por plasma DC e ECR é a pulverização catódica, que afeta a rugosidade de superfície na escala de dezenas de nanômetros. Essa rugosidade não pôde ser analisada através das técnicas utilizadas para avaliação dos padrões autoformados, para tanto apenas uma análise qualitativa por MEV foi realizada para a amostras com 3 wt.% Al nitretadas por 4 h na temperatura de 400 °C e é apresentada na FIGURA 46.

FIGURA 46 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM h a) E c) PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>), b) E d) PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>).

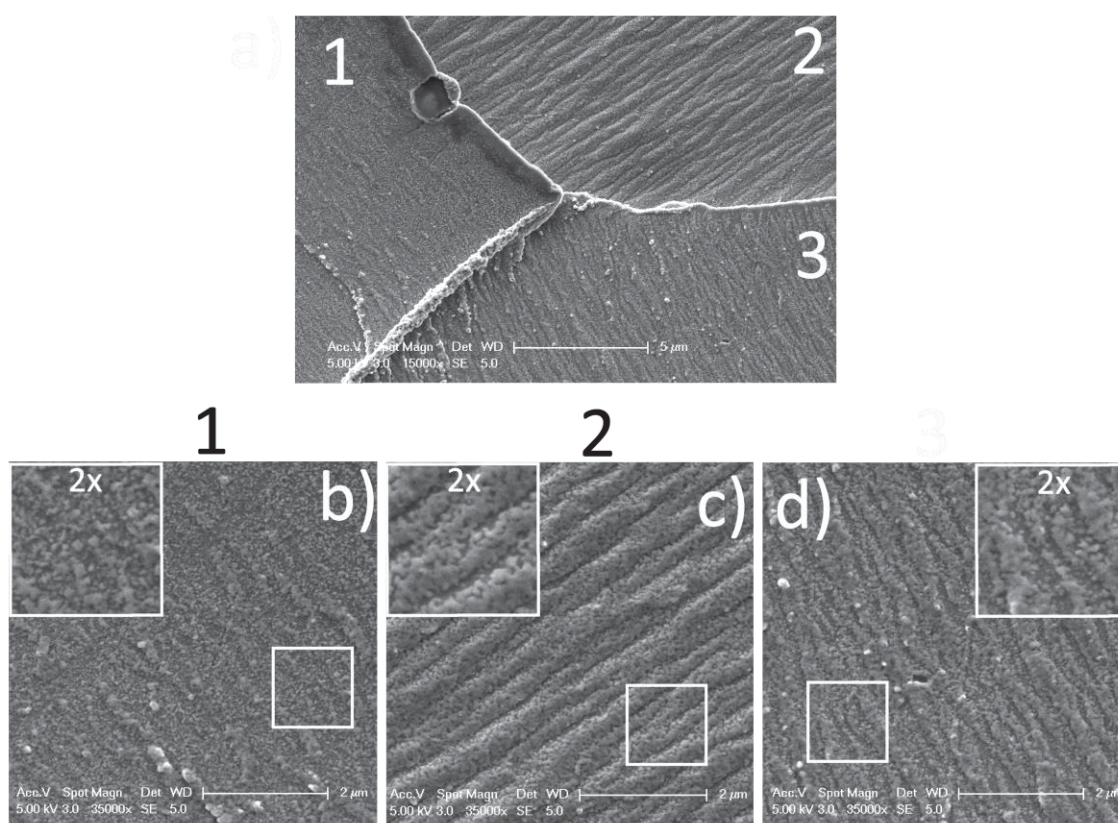


Fonte: O autor (2019)

A comparação das imagens de ambos os processos (FIGURA 46) evidencia a formação de asperezas de tamanho nanométrico na superfície das amostras nitretadas por plasma DC. Na amostra com 10 wt.% Al, nitretada nas mesmas condições das amostras da FIGURA 46 por plasma DC (FIGURA 47) observa-se que essas asperidades, semelhantes a esferas (em detalhe aumentado em 2x dentro do quadrado branco), são encontradas tanto em

grãos rugosos quanto em lisos (FIGURA 47 b) e c) respectivamente), elas se concentram sobretudo próximo aos contornos de grão ressaltados ou mesmo nas saliências promovidas pela texturização, sendo então um forte indicativo de que eles são oriundos da retrodeposição de material. Vale ressaltar ainda que através de MET foram observados esferas policristalinas de orientação aleatória com tamanho de até 50 nm, podendo então esse fenômeno ser explorado como uma estrutura hierárquica em três níveis frente aos dois em análise nesse trabalho.

FIGURA 47 – MICROGRAFIA OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR 4 h NA TEMPERATURA DE 400 °C EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>), a) CONTORNO DE GRÃO TRIPLO b), c) E d) AMPLIAÇÕES DOS GRÃOS 1, 2 E 3 RESPECTIVAMENTE.

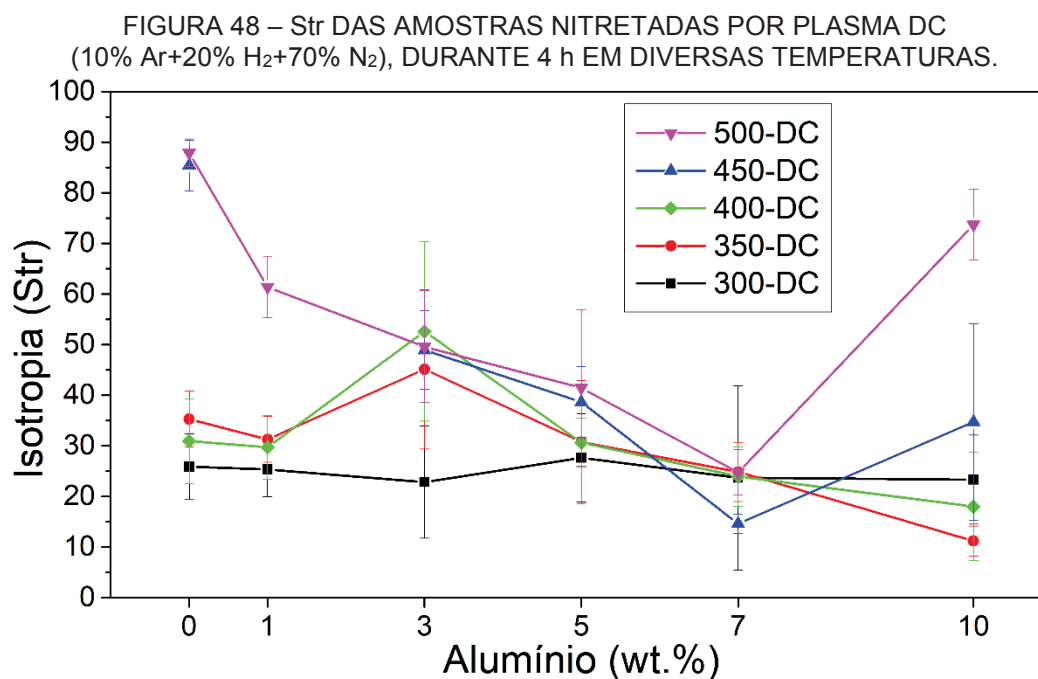


Fonte: O autor (2019)

#### 4.2.2 Padrões Ordenados Autoformados

Estando este estudo sobretudo focado na formação de padrões organizados na superfície, na FIGURA 48 é apresentada a razão de textura (*Texture Aspect Ratio* – Str) das amostras nitretadas por plasma DC em diferentes temperaturas e com diferentes teores de alumínio em solução sólida,

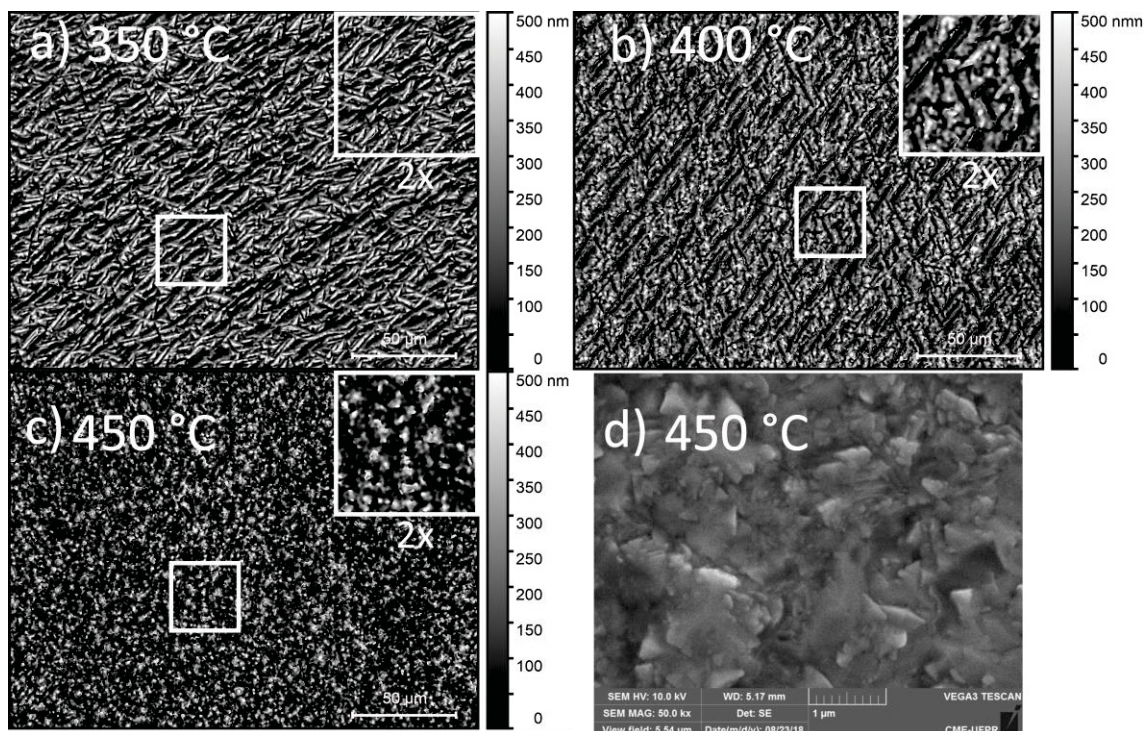
incluindo as amostras de ferro puro. Cabe lembrar que quanto maior o valor de Str maior será a isotropia, ou seja, menos orientada será a superfície. Para ilustrar melhor esse comportamento, a análise se iniciará pela amostra de ferro puro onde é possível ver claramente uma alteração do comportamento entre 400 °C e 450 °C.



Fonte: O autor (2019)

Na FIGURA 49 a), b) e c) são apresentadas as perfilometria das superfícies que exibem uma diminuição de anisotropia, até a supressão dos padrões ordenados a partir de 450 °C. Na FIGURA 49 d) a morfologia facetada observada por MEV indica que na temperatura de 450 °C ainda que haja precipitação generalizada, o crescimento ocorre de maneira a favorecer os planos de menor energia. Ademais, apesar do aumento da temperatura favorecer a pulverização catódica (uma vez que a temperatura foi controlada pelo tempo de pulso ligado) se a perda dos padrões estivesse associado à pulverização catódica, não seria esperado encontrar a morfologia com faces planas, como observado na FIGURA 49 d).

FIGURA 49 – PERFILOMETRIAS MOSTRANDO A REDUÇÃO DOS PADRÕES ORDENADOS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>), DURANTE 4 h NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C E d) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA NITRETADA EM 450 °C.

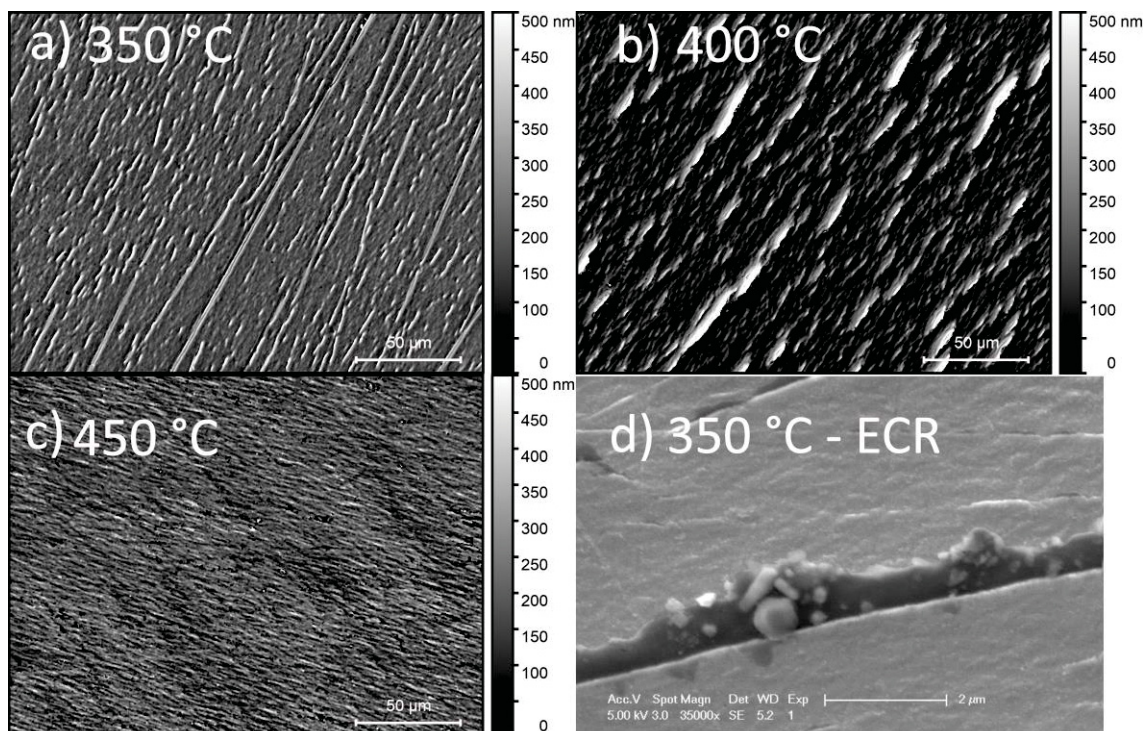


Fonte: O autor (2019)

No outro extremo temos as amostras com 10 wt% Al que apresentam o menor valor de Str dentre as composições estudadas. Tal valor tão baixo se deve à ondulações ou saliências bem definidos que surgem na superfície durante o processo de nitretação, sobretudo na temperatura de 350 °C como observado na FIGURA 50 a). Como as fissuras diminuem com o aumento da temperatura, este fenômeno deve estar associado com a acomodação das tensões que é dificultada nas temperaturas mais baixas. Ademais, observou-se ainda que nessas regiões são encontradas algumas partículas, como demonstrado na FIGURA 50 d), para ambos os processos.



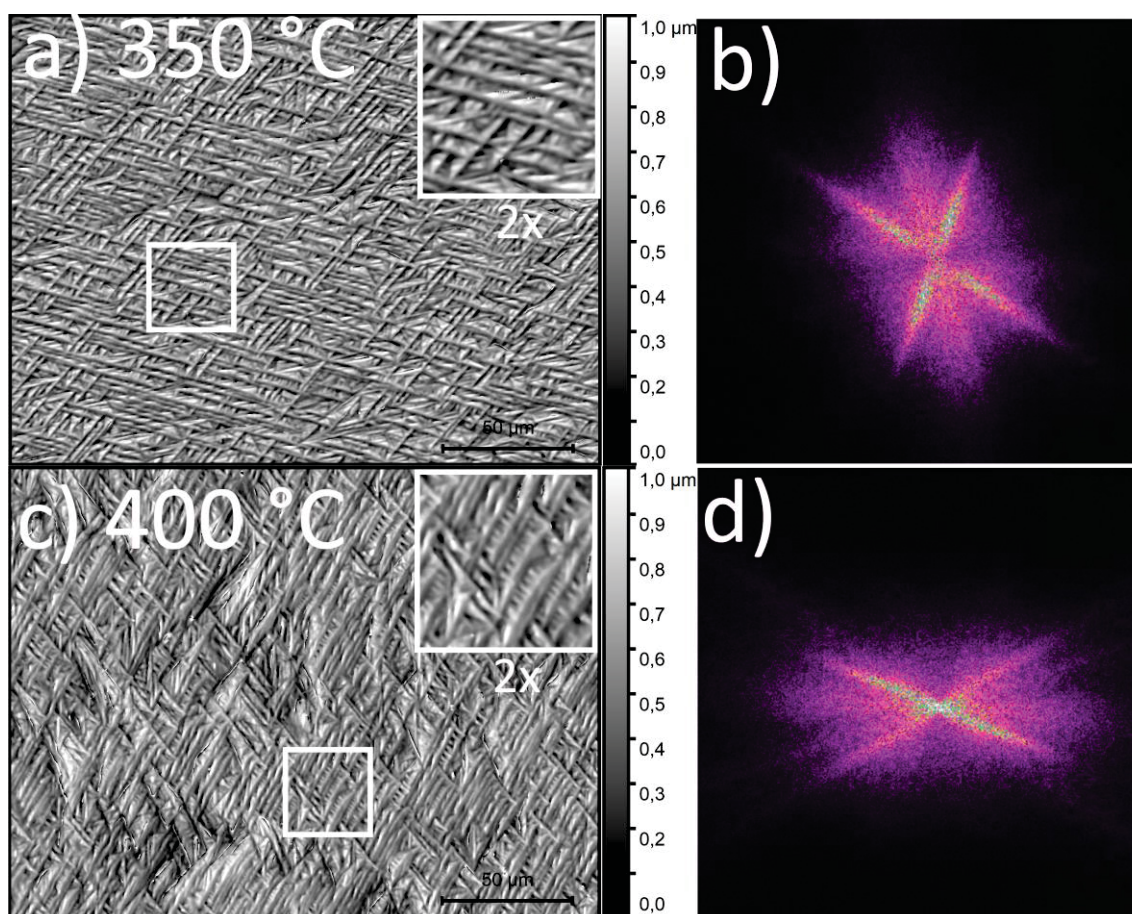
FIGURA 50 – PERFILOMETRIAS MOSTRANDO ONDULAÇÕES DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>), NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C E d) MEV DAS PARTÍCULAS ENCONTRADAS NAS FISSURAS DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA EM PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>), POR 4 h.



Fonte: O autor (2019)

Retornando a FIGURA 48 é importante também destacar o aparente aumento do valor de Str para amostras com 3 wt.% Al. Tal aumento aparente na isotropia (rugosidade menos orientada) se deve sobretudo ao desenvolvimento de padrões ordenados em mais de uma direção visto na FIGURA 51 a) e c) que não são tão definidos, sintetizado através do módulos da transformada de Fourier em duas dimensões (FFT) apresentado na FIGURA 51 b) e d).

FIGURA 51 – PERFILOMETRIA APRESENTANDO PADRÕES COM DIREÇÕES SEMELHANTES FORMANDOS NAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>), DURANTE 4 h NAS TEMPERATURAS DE a) 350 °C e c) 400 °C. FFT DAS SUPERFÍCIES a) E c) APRESENTADAS EM b) E d).

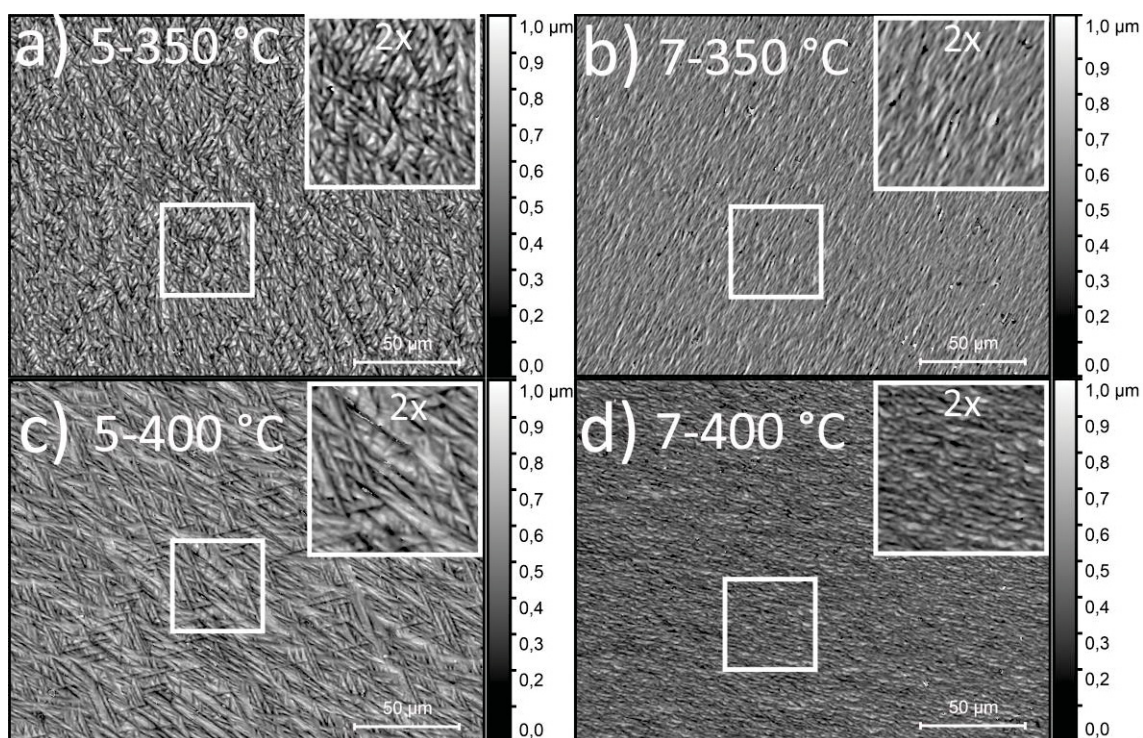


Fonte: O autor (2019)

Relembrando que o valor de Str é dado pela divisão da menor distância de autocorrelação pela maior distância, a formação de um padrão com mais de uma orientação faz com que a direção de decaimento da função ACF abaixo do patamar de 0,2 na direção de menor comprimento seja maior do que o esperado devido a sobreposição dos dois padrões, fazendo, conseqüentemente, que o valor de Str seja maior.

A FIGURA 52, das amostras com 5 e 7 wt.% Al nitretadas por plasma DC por 4 h em 350 °C e 400 °C, apresenta visualmente a tendência de redução da isotropia conforme observado no Str (FIGURA 48). Um comportamento de transição entre os padrões similares a triângulos e em mais de uma direção encontrados na amostra com 3 wt.% Al e as ondulações e saliências orientadas, encontradas nas amostras com 10 wt.% Al.

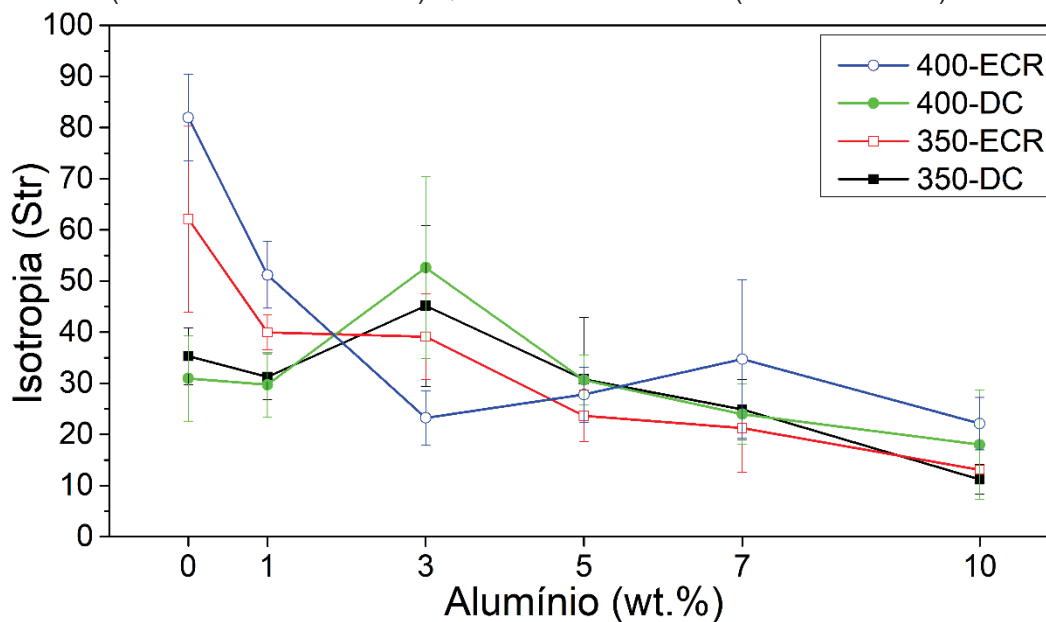
FIGURA 52 – PERFILOMETRIAS APRESENTANDO A TRANSIÇÃO DOS PADRÕES NAS AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C PARA AS AMOSTRAS a) 5 wt.% Al E b) 7 wt.% Al E NA TEMPERATURA DE 400 °C PARA AS AMOSTRAS c) 5 wt.% Al E d) 7 wt.% Al.



Fonte: O autor (2019)

Ao se comparar os padrões organizados formados no plasma ECR, utilizando mistura composta por 60% N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>, com os formados no plasma DC, em que a mistura consistia em 70% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> + 10% Ar, expostos na FIGURA 53 é verificada, em geral, grande similaridade na tendência de aumento de organização dos padrões com o aumento do teor de alumínio em solução sólida.

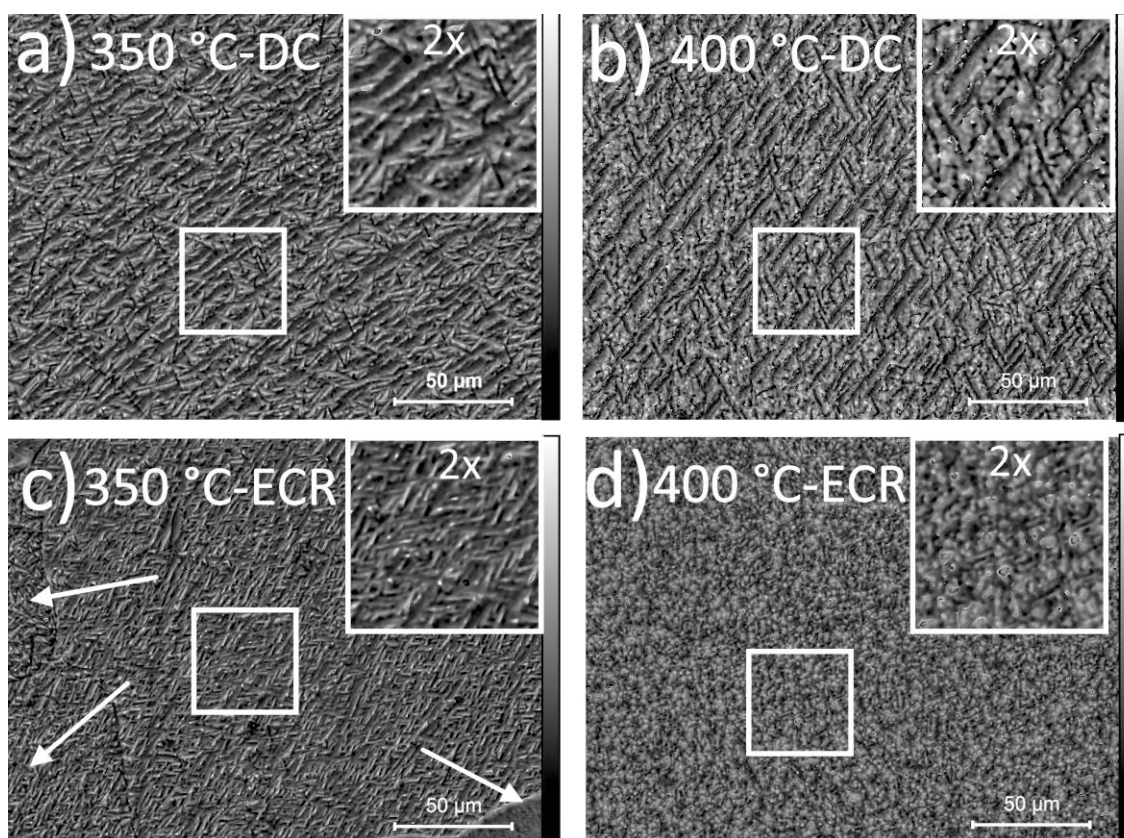
FIGURA 53 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C E 400 °C TANTO EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) QUANTO PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>).



Fonte: O autor (2019)

Para as amostras de ferro puro houve uma diferença expressiva nos comportamentos, com padrões aparentemente menos organizados para amostras nitretadas por plasma ECR. Tal aparente diferença se deve à dificuldade de realizar a medida em um único grão, visto que as amostras de ferro puro utilizadas na série ECR apresentavam grãos menores, fazendo com que mais de um grão contribuísse para a medida (identificados pelas setas vermelhas na FIGURA 54 b).

FIGURA 54 – PERFILOMETRIA APRESENTANDO PADRÕES NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO NITRETADAS EM PLASMA DC (10% Ar+20% H<sub>2</sub>+70% N<sub>2</sub>) NA TEMPERATURA DE a) 350 °C, b) 400 °C E EM PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>) NAS TEMPERATURAS DE c) 350 °C E d) 400 °C.



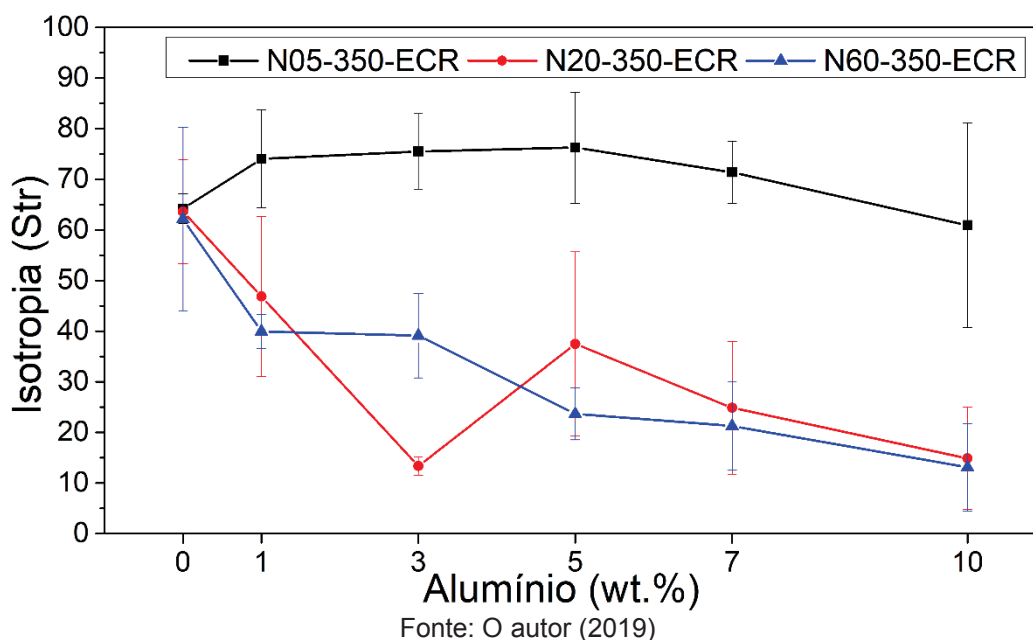
Fonte: O autor (2019)

Enquanto a amostra nitretada por plasma ECR na temperatura de 400 °C não apresenta padrões organizados nem distinção de contornos de grão (FIGURA 54 d)), semelhante ao que ocorre na amostra nitretada por plasma DC em 450 °C, FIGURA 49 c), a amostra tratada na mesma temperatura em plasma DC, ainda apresenta os traços dos padrões (visto na FIGURA 54 b)). Isso indica que tal fenômeno, de “perda do padrão organizado” tem relação mais forte com a formação e crescimento das fases do que com a pulverização catódica.

Ademais, também é possível observar que o padrão das amostras de ferro puro nitretadas em 350 °C por plasma DC são mais distanciados do que os padrões na amostra nitretada na mesma temperatura por plasma ECR (FIGURA 54 a) e c)), possivelmente indicando que uma atmosfera menos rica em nitrogênio permitiu o crescimento por mais tempo do Fe<sub>4</sub>N antes da precipitação do mesmo em outras direções ou do Fe<sub>2-3</sub>N.

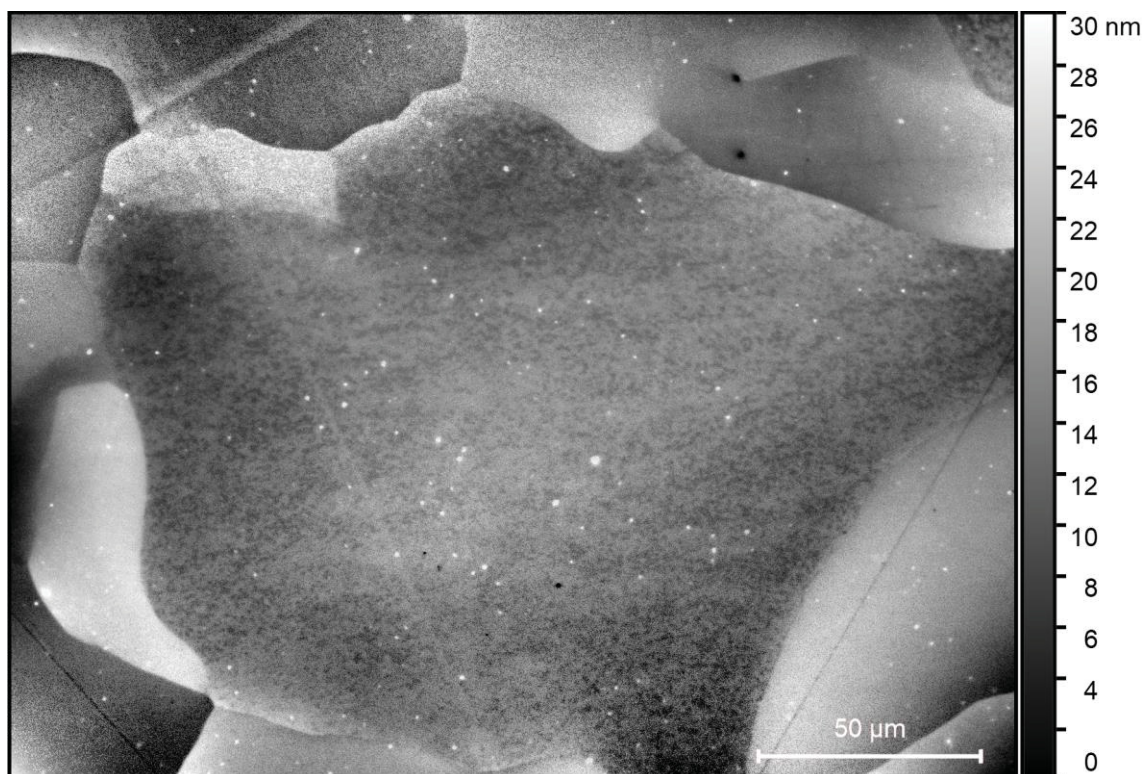
A análise do Str das amostras nitretadas no plasma ECR, com a variação da mistura gasosa é ilustrada na FIGURA 55 e apresenta um comportamento bastante distinto para as amostras nitretadas com 5% N<sub>2</sub>, sendo o primeiro ponto a ser destacado o valor alto de Str para todos os teores de Alumínio, representado a ausência de padrões ordenados. Isso se deve a não formação de nitretos, conforme indicado pela difração de raios X. Todavia não foi possível analisar de maneira satisfatória as amostras polidas antes da nitretação para comparação, uma vez que o método não foi otimizado para tal condição.

FIGURA 55 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS EM PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS.



O que foi observado para amostras de ferro puro nitretadas na condição de 5% N<sub>2</sub> é que, apesar de ausência de padrões ordenados, os grãos apresentaram diferentes alturas (FIGURA 56) enquanto a superfície das demais amostras que continham alumínio em solução sólida nitretadas nessa condição não apresentaram o mesmo comportamento. Isto demonstra que o potencial químico de nitrogênio na mistura gasosa com 5% N<sub>2</sub> não foi suficientemente alto para promover supersaturação suficiente para vencer a barreira energética da precipitação.

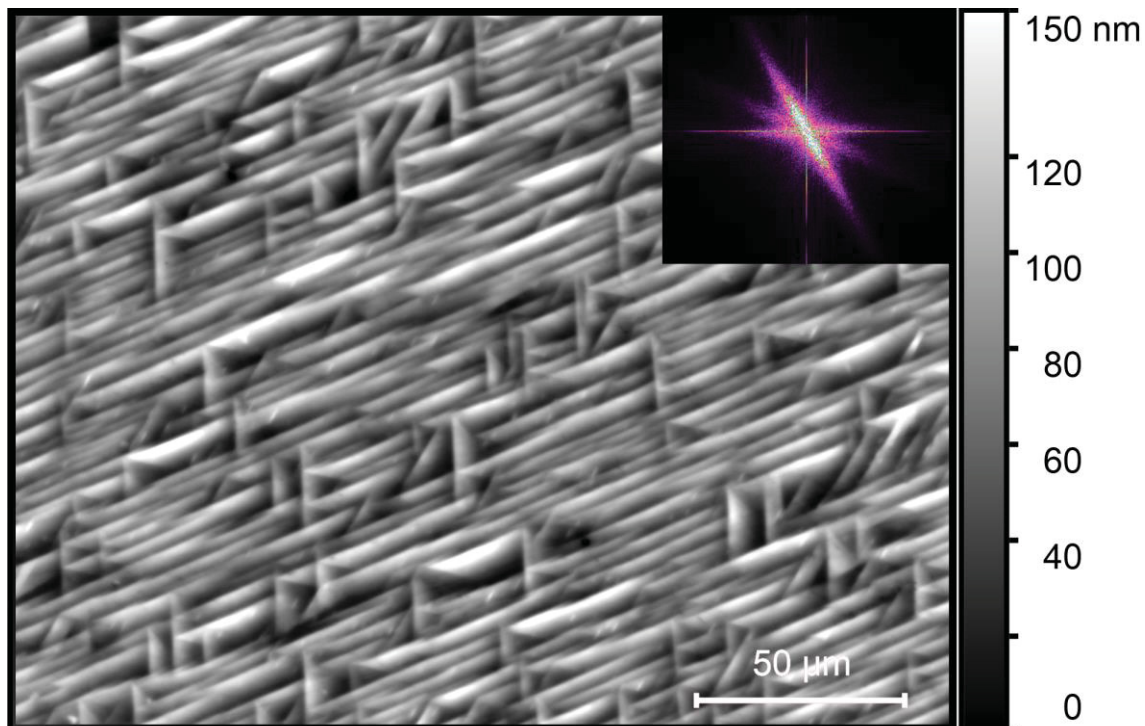
FIGURA 56 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DE FERRO PURO APÓS NITRETAÇÃO EM PLASMA DE ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM ATMOSFERA CONTENDO 5% N<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

Diferentemente dos padrões que se assemelhavam a triângulos para as demais condições de elevada concentração de nitrogênio na mistura gasosa apresentadas até o momento, para as amostras até 5 wt. % Al nitretadas com 20% N<sub>2</sub> ocorreu a formação de padrões na forma de placas (FIGURA 57) apresentando um comportamento (quando comparados os valores de Str) que diverge das demais condições, reduzindo expressivamente a isotropia.

FIGURA 57 – PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al APÓS NITRETAÇÃO EM PLASMA DE ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C EM ATMOSFERA CONTENDO 20% N<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

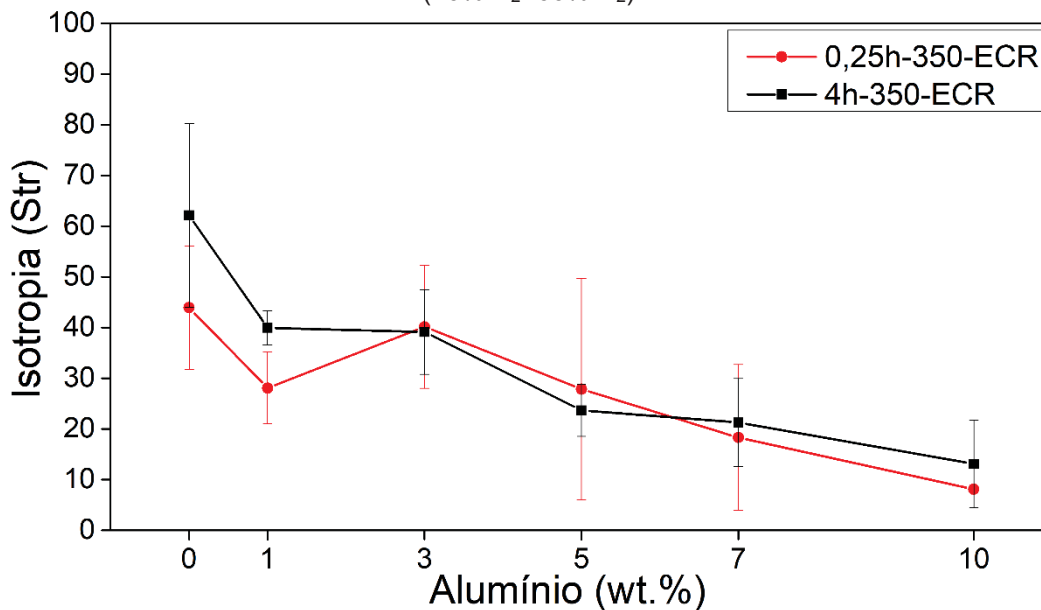
O teor de nitrogênio na mistura gasosa dessa condição, de 20% N<sub>2</sub>, não deve gerar potencial de nitrogênio suficientemente alto, quando comparado com 60% N<sub>2</sub>, para ocasionar precipitação generalizada, porém deve ser o suficiente para a precipitação de alguns núcleos (estágio inicial da precipitação dos nitretos), estes, como visto anteriormente, com relação de orientação bastante definida com o substrato, gerando os padrões bastante ordenados na FIGURA 57.

Ainda que menos núcleos sejam gerados, a chegada de nitrogênio propicia o crescimento dos precipitados, esses, que apresentam menor densidade que a matriz, devem acarretar, além da formação de padrões na superfície, também tensões residuais compressivas no seu entorno. Por fim essa tensão coloca-se como uma nova barreira energética para uma nova nucleação, sendo possível a formação de outro núcleo viável apenas em distâncias suficientemente longas para que a tensão residual oriunda da primeira placa de nitreto não seja mais empecilho para uma nova precipitação, dando origem dessa maneira à placas de elevado comprimento e espaçadas entre si observadas na FIGURA 57.



Como esperado, visto que a formação de padrões na superfície parece ter um mecanismo governado por precipitação e crescimento, a formação de padrões para as amostras nitretadas por 15 minutos (0,25 h) assemelhou-se bastante a amostra nitretada por 4 h (FIGURA 58), ambas em atmosfera composta por 60 Vol.% N<sub>2</sub>.

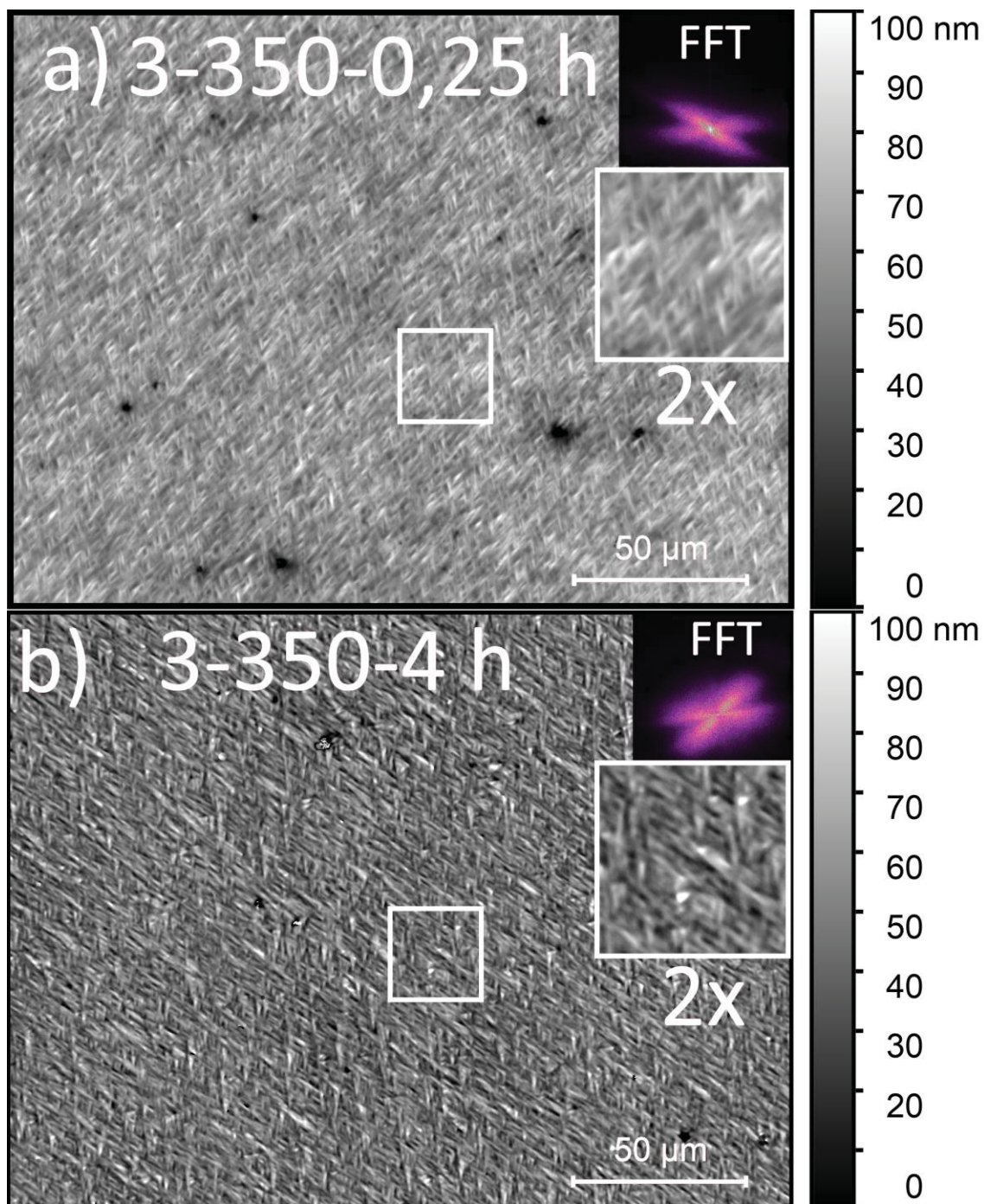
FIGURA 58 – Str EM FUNÇÃO DO TEOR DE Al PARA AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350 °C POR DIFERENTES TEMPOS NO PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>).



Fonte: O autor (2019)

O processo de texturização da superfície se ocorre logo no início do tratamento de nitretação. Como observado para as amostras com 3 wt.% Al nitretadas em plasma ECR na temperatura de 350 °C por 15 minutos na FIGURA 59 a) e por 4 h na FIGURA 59 b), com a similaridade dos padrões evidenciada pelo FFT de ambas inseridas no canto superior direito. Sendo assim, se o objetivo for apenas a formação de padrões não é necessário estender o processo por tempos longos.

FIGURA 59 – PERFILOMETRIA MOSTRANDO PADRÕES SEMELHANTES NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS COM 3 wt.% Al NITRETADAS EM PLASMA ECR (40% H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>) NA TEMPERATURA DE 350 °C POR a) 15 MINUTOS E b) 4 HORAS.

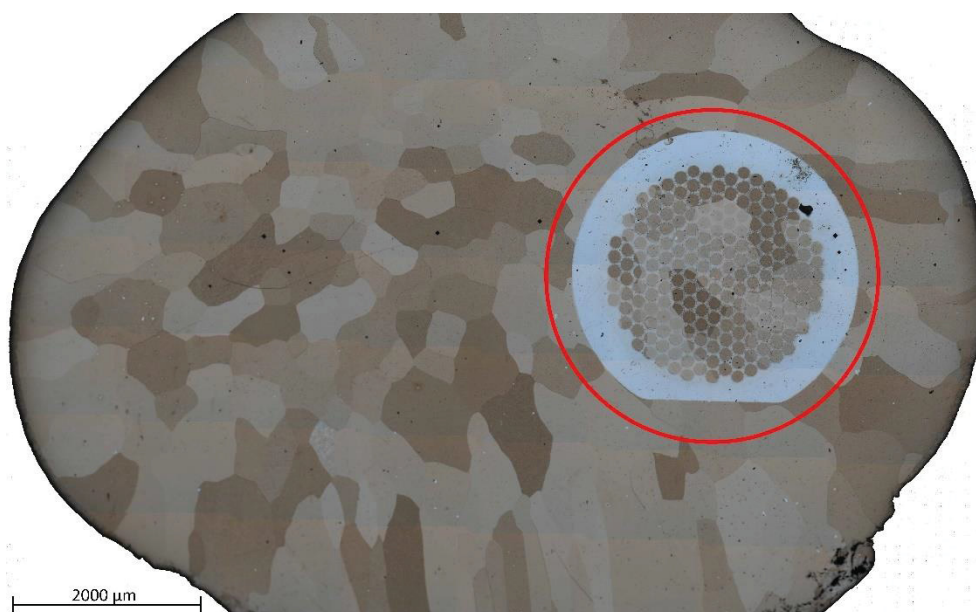


Fonte: O autor (2019)

### 4.3 ESTRUTURAÇÃO HIERÁRQUICA DA SUPERFÍCIE - TEXTURIZAÇÃO ESTRUTURADA

A partir deste ponto a análise se concentrará nos padrões formados segundo o modelo utilizado, nesse caso a tela de microscópio eletrônico de transmissão apresentada na seção de materiais e métodos. A região de interesse nesse momento está indicada pelo círculo vermelho na FIGURA 60.

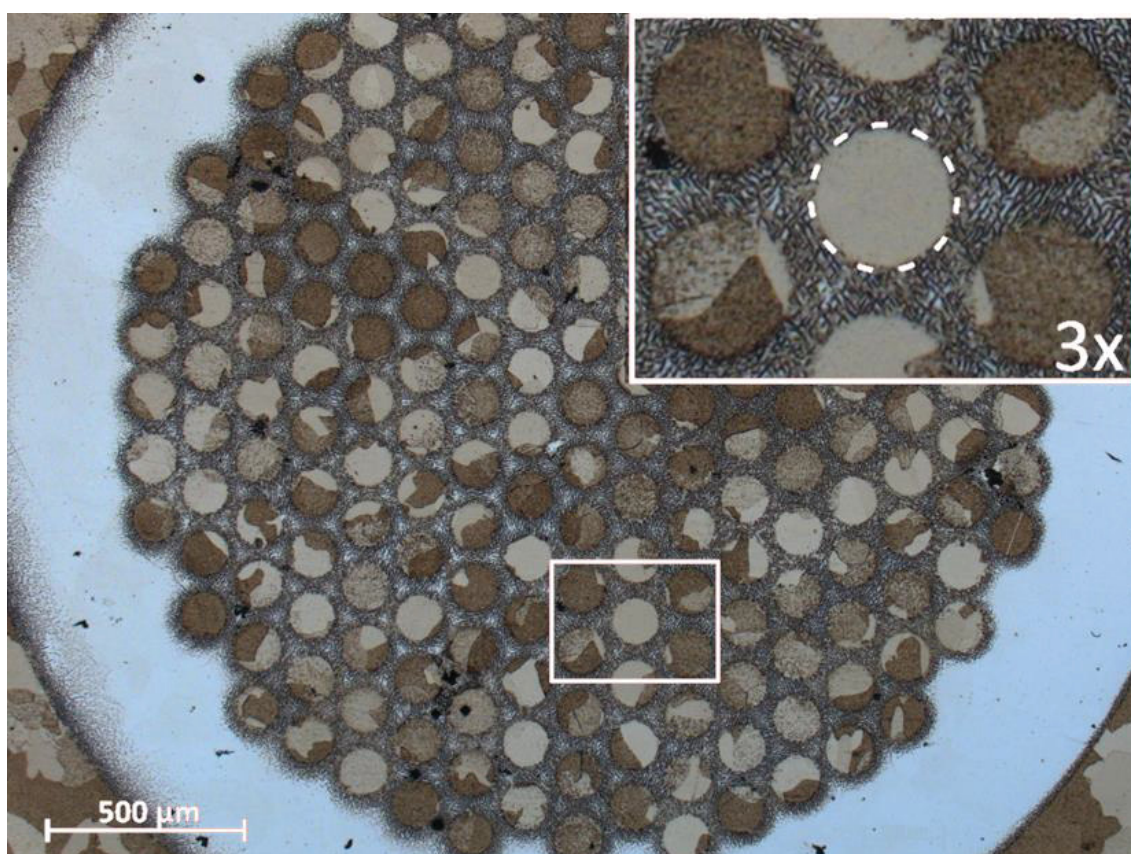
FIGURA 60 – REGIÃO TEXTURIZADA COM AUXÍLIO DE MODELO NA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

Na amostra de ferro puro nitretada em plasma ECR na temperatura de 350 °C durante 15 minutos com mistura gasosa composta por 60% N<sub>2</sub>, apresentada na FIGURA 61, é possível notar a alteração da superfície de maneira bem definida na região exposta ao plasma, indicada pelo círculo tracejado vermelho de 120 µm de diâmetro (mesmo tamanho do espaço aberto da tela). Todavia, nas regiões adjacentes, cobertas pela tela, ocorreu extensa precipitação de nitretos na forma de pequenas placas. Onde as distâncias cobertas pela tela são maiores, como nas laterais, foi possível observar regiões sem alteração da superfície. Isto posto, visto que o nitrogênio pode difundir, provavelmente estes precipitados correspondem à região de difusão, com precipitados de Fe<sub>4</sub>N formados durante o resfriamento após nitretação.

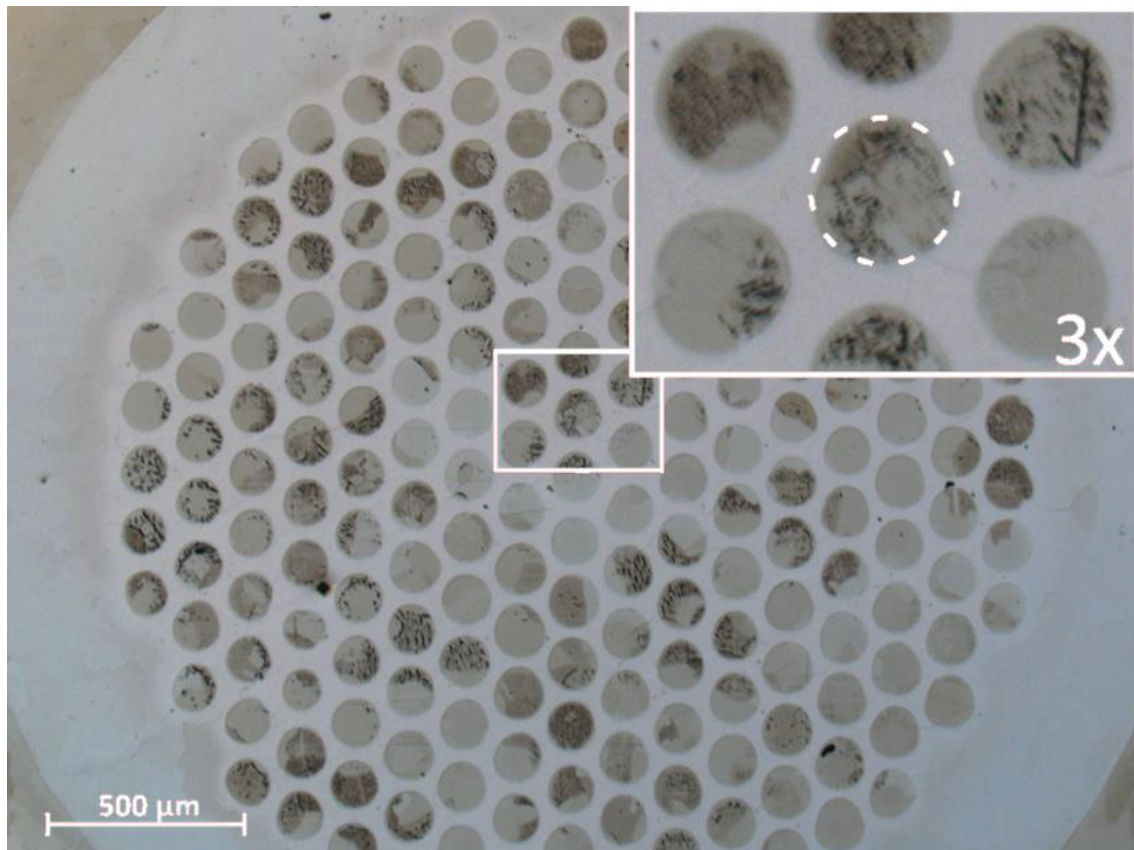
FIGURA 61 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 15 MINUTOS NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N<sub>2</sub>+40% H<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

A amostra nitretada por plasma ECR durante 4 h na temperatura de 350 °C com 5% de N<sub>2</sub>, apresentada na FIGURA 62, apresentou em sua maioria padrões que desviam do formato circular e nenhuma alteração significativa das regiões não expostas ao plasma.

FIGURA 62- REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>.



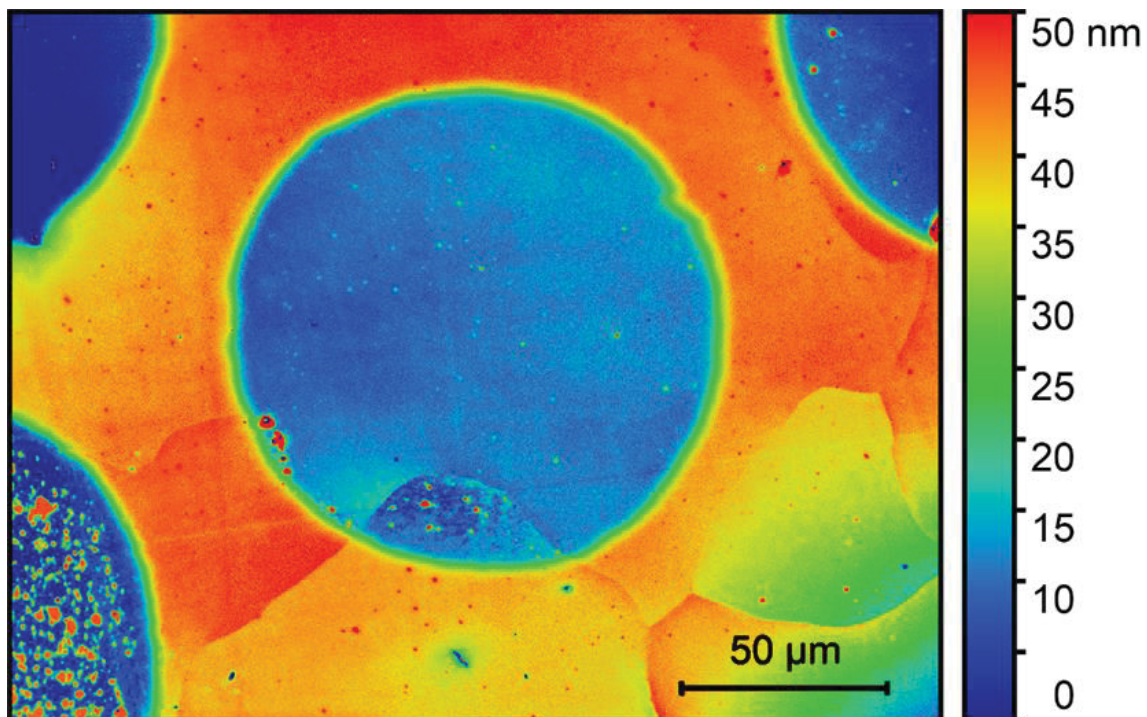
Fonte: O autor (2019)

Ao analisar a perfilometria da superfície da região texturizada com a tela dessa série, amostras nitretadas com 5% de N<sub>2</sub>, que engloba além do ferro puro também as amostras com 3 e 10 wt.% Al, constatou-se a redução da altura da superfície exposta ao plasma em todas as amostras, indicando que nesta condição o efeito da pulverização catódica foi mais acentuado que a expansão causada pela solução sólida ou formação de algum nitreto.

Na FIGURA 63, da amostra de ferro puro dessa série, além do vale causado pela pulverização catódica também é possível observar a variação na altura dos grãos na região que não foi exposta ao plasma. Esse comportamento

foi observado apenas para a condição de ferro puro, nas demais ocorreu somente a formação do vale com a mesma profundidade de aproximadamente 35 nm em relação a superfície polida adjacente.

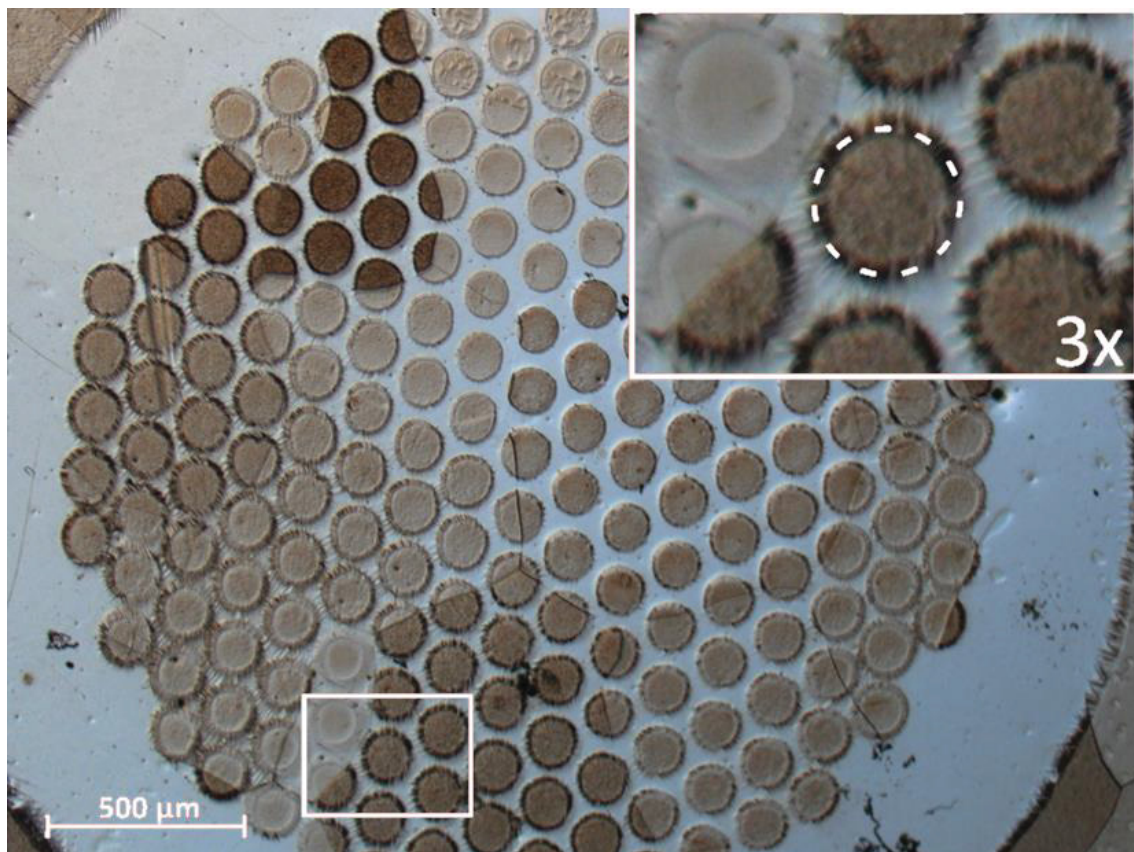
FIGURA 63 – PERFILOMETRIA DA REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA DE FERRO PURO NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

Conforme exibido na FIGURA 64 para a amostra com 3 wt.% Al o processo de produção de padrões hierárquicos através da nitretação em baixa temperatura por plasma se mostrou viável. Ademais, os padrões autoformados nos círculos são semelhantes à aqueles observados na superfície tratada sem máscara. Entretanto, diferentemente do que ocorre nas amostras de ferro puro nas regiões adjacentes as expostas ao plasma, onde verifica-se a precipitação dispersa do que parecem ser pequenas placas de nitreto, de maneira geral, nas amostras com 3 wt.% Al, existe a formação de longas placas que surgem a partir da região exposta ao plasma e se projetam em direção à região coberta.

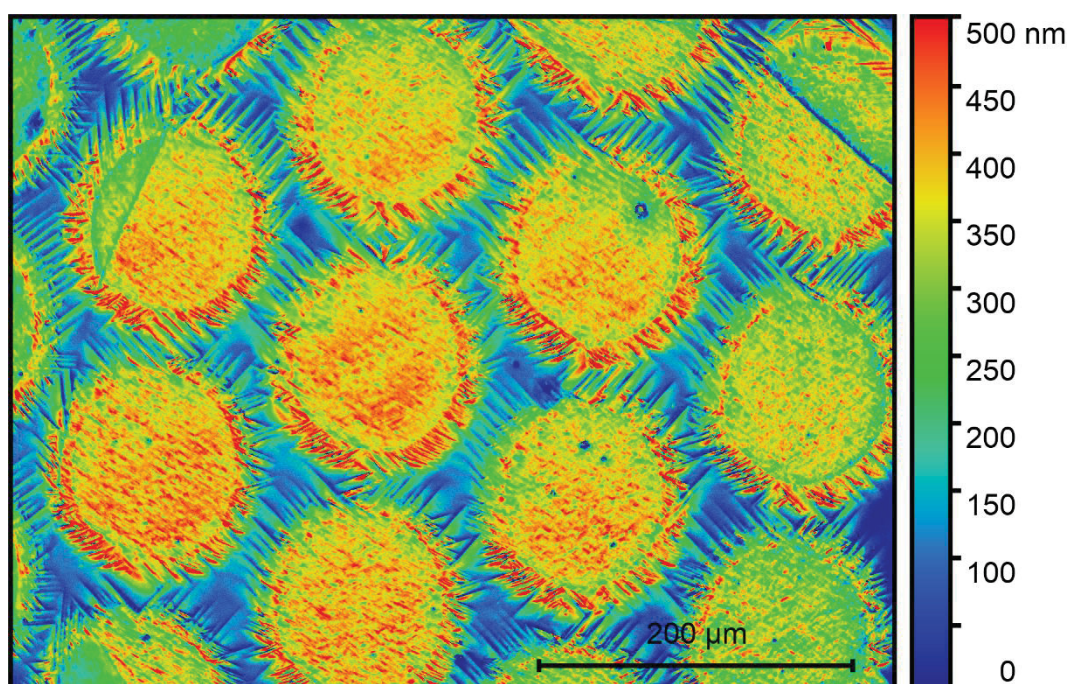
FIGURA 64 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N<sub>2</sub>+ 40% H<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2019)

Na imagem de perfilometria na FIGURA 65, da superfície da amostra da FIGURA 64, verifica-se que as placas crescem mais em algumas direções do que outras e que tais direções variam de acordo com o grão analisado. Esse comportamento está associado à direção paralela ao plano coerente, conforme constato pela análise de EBSD da seção transversal, de tal maneira que o nitrogênio disponibilizado através da região exposta ao plasma faz com que a placa cresça paralela ao plano coerente.

FIGURA 65 – DESENVOLVIMENTO DE PLACAS COM TAMANHOS DISTINTOS EM DIREÇÕES DIFERENTES NA AMOSTRA DA IMAGEM FIGURA 64.

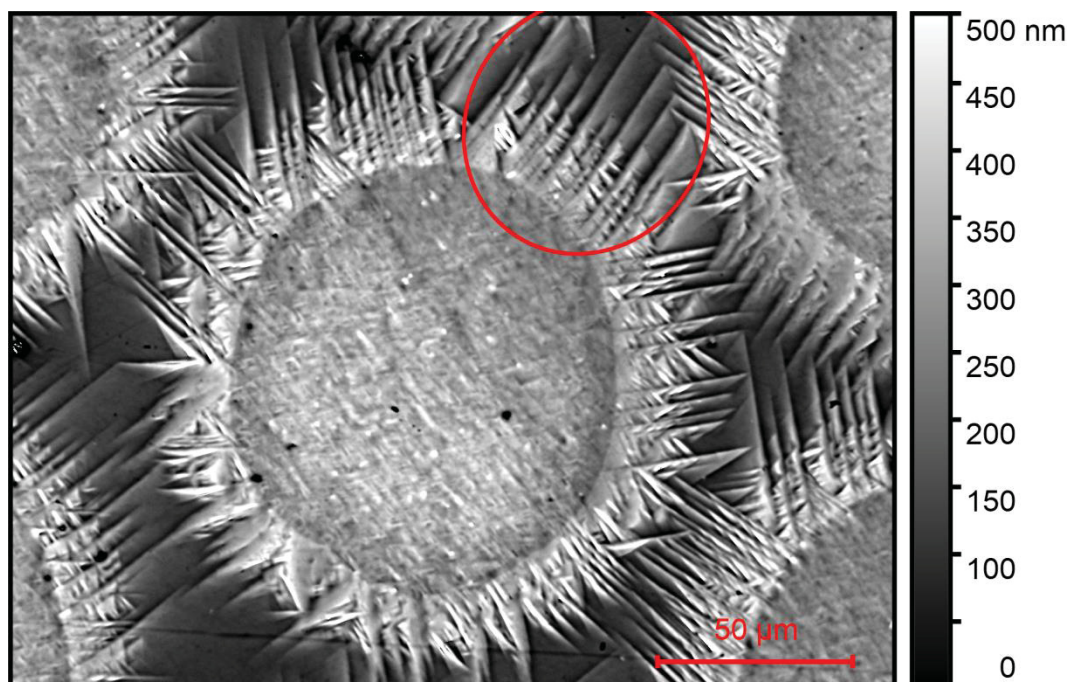


Fonte: O autor (2019)

Em uma ampliação maior da mesma amostra, apresentada em tons de cinza para facilitar a visualização dos detalhes, na FIGURA 66, é possível ver que apesar das placas se projetarem até distâncias longas no que parece ser o plano coerente, quanto mais próxima da região exposta ao plasma maior a precipitação de placas secundárias nas direções perpendiculares, essa placas secundárias tem seu tamanho limitado pela precipitação de outra placa principal adjacente.



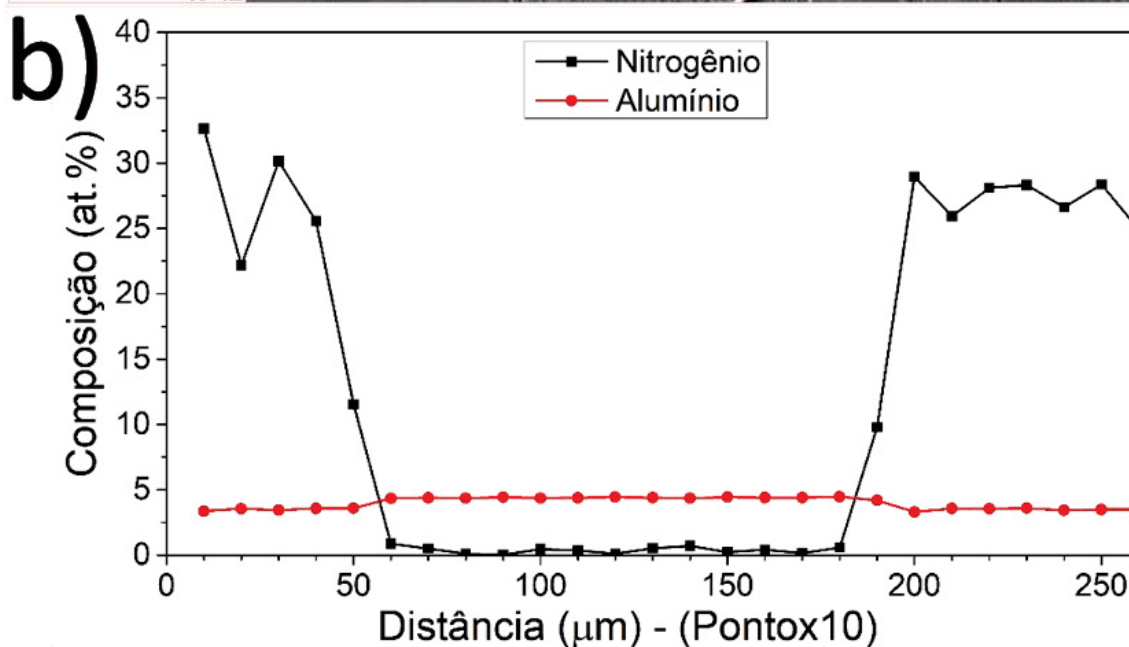
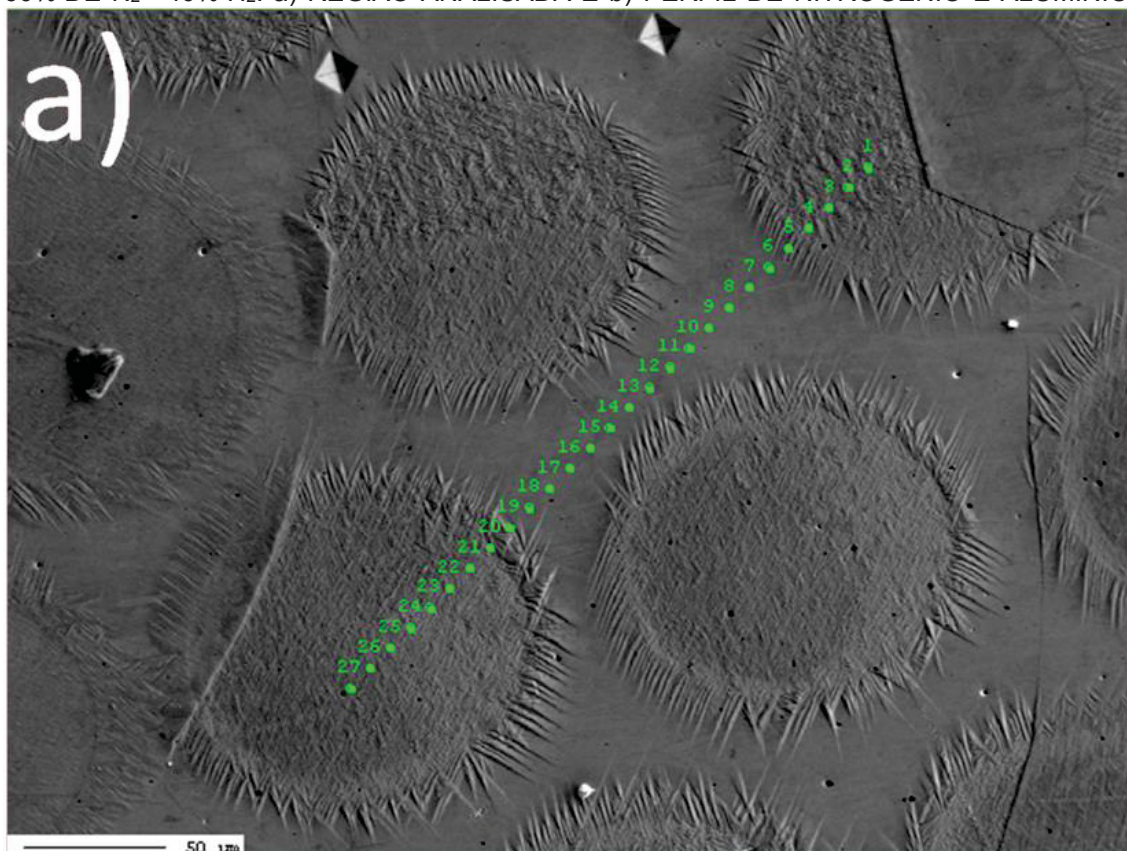
FIGURA 66 – FORMAÇÃO DE PLACAS PERPENDICULARES AS PRINCIPAIS NA AMOSTRA DA FIGURA 64.



Fonte: O autor (2019)

Já tendo sido verificado que o processo parece governado por um mecanismo de precipitação e crescimento, acredita-se que ao se afastar da região exposta a disponibilidade de nitrogênio, a partir da difusão do nitrogênio pelo plano coerente ou da placa para o substrato, é menor. Essa menor disponibilidade de nitrogênio, e conseqüentemente o potencial químico, não devem ser suficientes para acarretar nova precipitação, sobretudo em uma condição onde a precipitação é dificultada pela presença de tensões residuais compressivas. Tal hipótese é corroborada pelas medidas do teor de nitrogênio na FIGURA 67, onde não parece haver teor significativo de nitrogênio na superfície encoberta pela tela. Com os pontos na transição da região exposta para região coberta (pontos 5 e 19) apresentando teores intermediários possivelmente devido ao volume de interação com regiões adjacentes sem nitretos.

FIGURA 67 – EPMA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N<sub>2</sub>+ 40% H<sub>2</sub>. a) REGIÃO ANALISADA E b) PERFIL DE NITROGÊNIO E ALUMÍNIO.

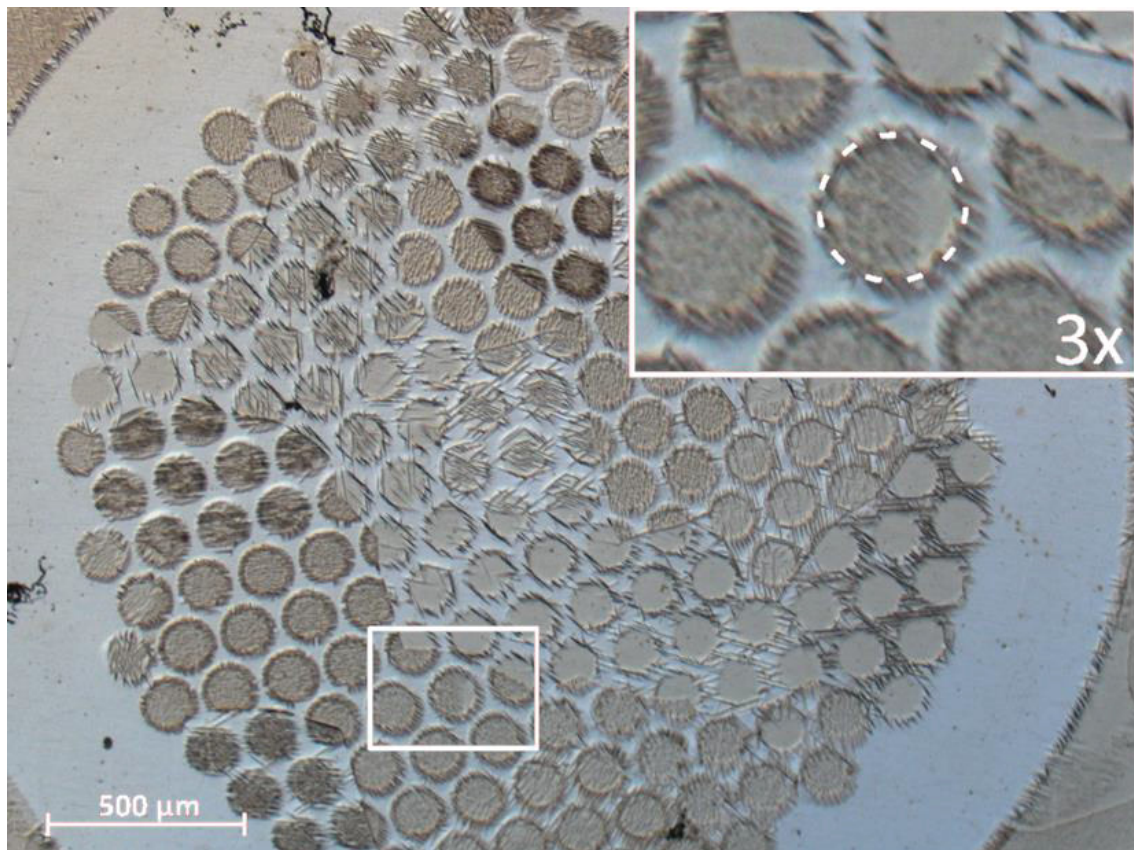


Fonte: O autor (2019)

Para as amostras que contém 3 wt.% Al e foram nitretadas por 4 h na temperatura de 350 °C com mistura gasosa composta por 20% de N<sub>2</sub>+ 80% H<sub>2</sub>,

apresentada na FIGURA 68, ocorreu a formação de padrões com três características diferentes: a formação de placas esparsas na região exposta ao plasma, a autoformação de padrões ordenados com placas próximas umas às outras, como observado na seção de análise dos padrões autoformados (FIGURA 57), e a terceira região com placas formadas somente na região encoberta.

FIGURA 68 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 3 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 20% N<sub>2</sub>+ 80% H<sub>2</sub>.



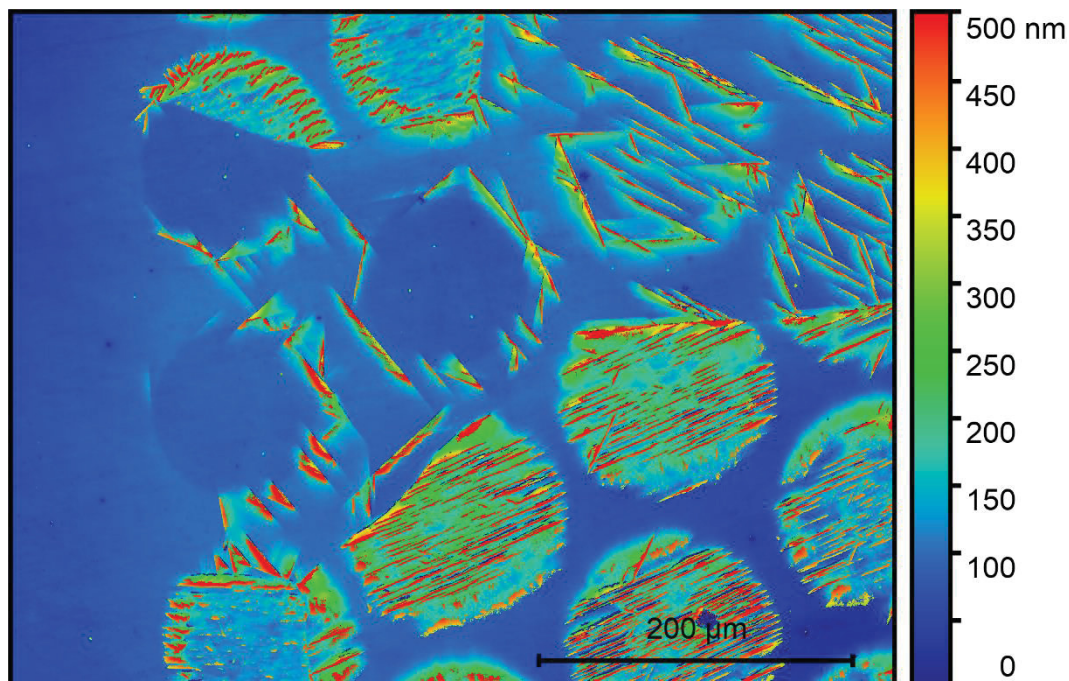
Fonte: O autor (2019)

A FIGURA 69 apresenta a perfilometria da amostra da FIGURA 68, nela são apresentadas as três regiões características dessa condição e é possível afirmar o seguinte de cada região:

- Na região das de placas esparsas, na região exposta ao plasma, não ocorre a elevação completa da superfície;
- A elevação ocorreu onde houve a autoformação de padrões ordenados, sendo esse constituídos de placa longas, aqui atravessando toda a

extensão do círculo, e próximas umas das outras, como observado na análise dos padrões autoformados.

FIGURA 69 – DESENVOLVIMENTO DE PADRÕES COM CARACTERÍSTICAS DISTINTAS NA AMOSTRA DA FIGURA 68.

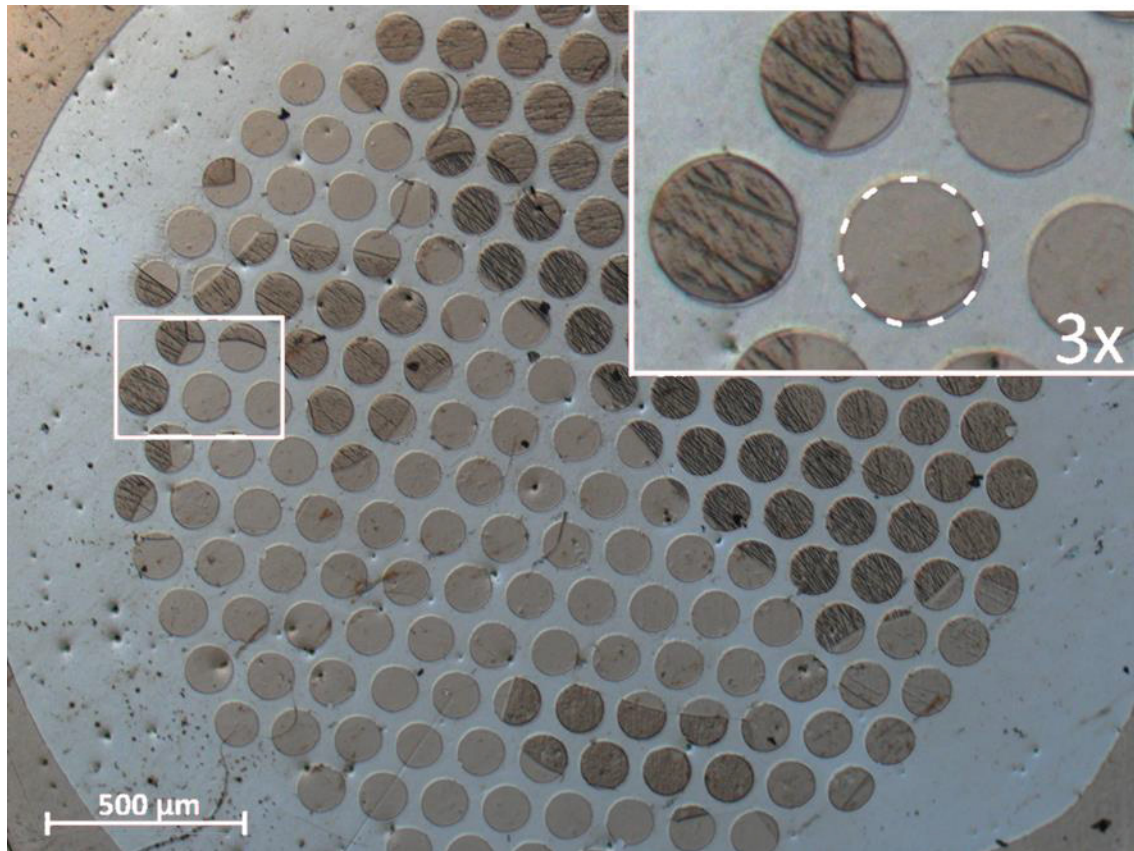


Fonte: O autor (2019)

Na região onde ocorre a formação de placas somente nas regiões encobertas não se verificou alteração na região exposta ao plasma. A hipótese para formação das placas é de que uma direção não favorável à precipitação permite um pequeno aumento na resistência ao escoamento bem como desenvolvimento de tensões residuais logo nos primeiros instantes da nitretação, acabam por se tornar barreiras a precipitação do nitreto que dá origem aos padrões, porém na região logo ao lado à exposta ao plasma essas restrições não estão presentes, de tal forma que nessa interface ocorre a precipitação e posteriormente o crescimento da placa.

Já na amostra com 10 wt.% Al nitretadas em plasma ECR durante 4 h na temperatura de 350 °C com mistura gasosa composta por 60 % N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>, apresentada na FIGURA 70, não ocorreu a formação de longas placas, seja na superfície ou na região exposta ao plasma. Verificou-se assim como as demais condições de 60% de N<sub>2</sub> a repetição do padrão autoformado também nas regiões expostas ao plasma.

FIGURA 70 – REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N<sub>2</sub>+ 40% H<sub>2</sub>.

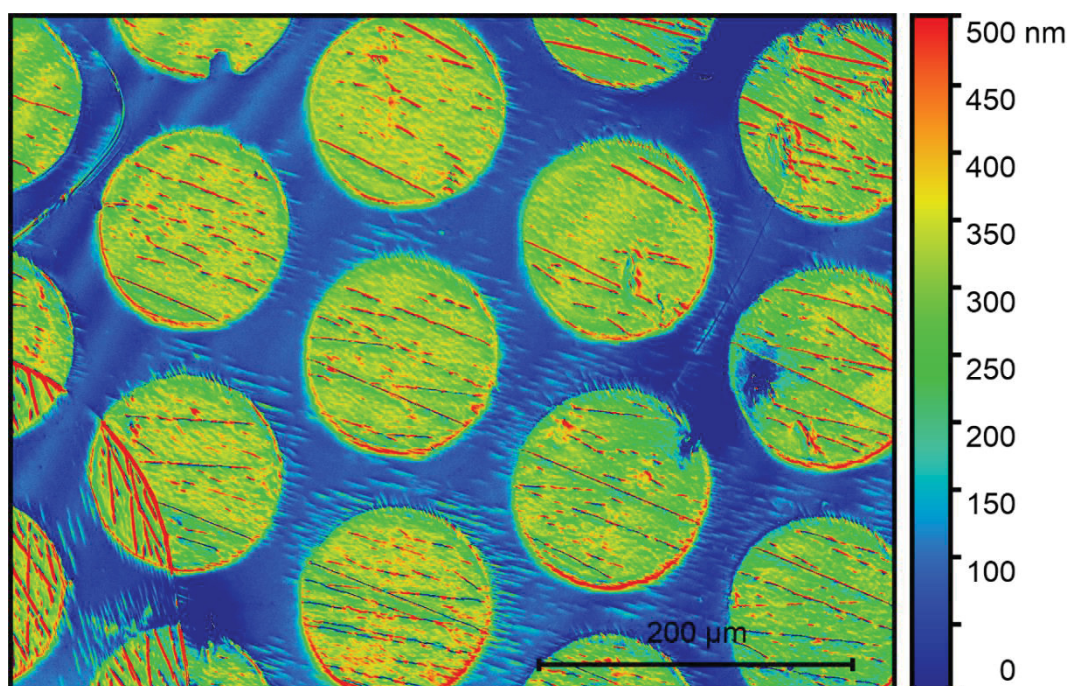


Fonte: O autor (2019)

A diferença de comportamento entre as amostras se dá sobretudo à aparente diferença de força de interação entre o elemento de liga e o nitrogênio. Para interação forte entre o elemento de liga e o nitrogênio, como é o caso do alumínio, é esperado que todo o nitrogênio seja consumido logo após ser disponibilizado, dando origem a interfaces de crescimento bem definidas (BIGLARI et al., 1993; MITTEMEIJER, 2015). Todavia, sobretudo em baixas temperaturas, a força de tal interação também é regida pelo teor de liga do elemento formador de nitreto (HOSMANI; SCHACHERL; MITTEMEIJER, 2005) devido à menor contribuição química na energia livre de Gibbs, de um nitreto misto  $(FeAl)_xN$  frente ao nitreto estequiométrico Al-N, (SOMERS et al., 1989) e as barreiras energéticas impostas pelas condições restritas de mobilidade e de energia para geração de nova interface.

Analisando a perfilometria da superfície na FIGURA 71 é possível notar em alguns grãos a presença de finas placas precipitadas, que apesar de orientadas com os padrões ordenados da região exposta ao plasma, não necessariamente originam-se na região exposta à ele, indicando que apesar da precipitação bem delimitada ainda parece haver alguma difusão ou nitretos que se desenvolvem por baixo da superfície coberta pela máscara.

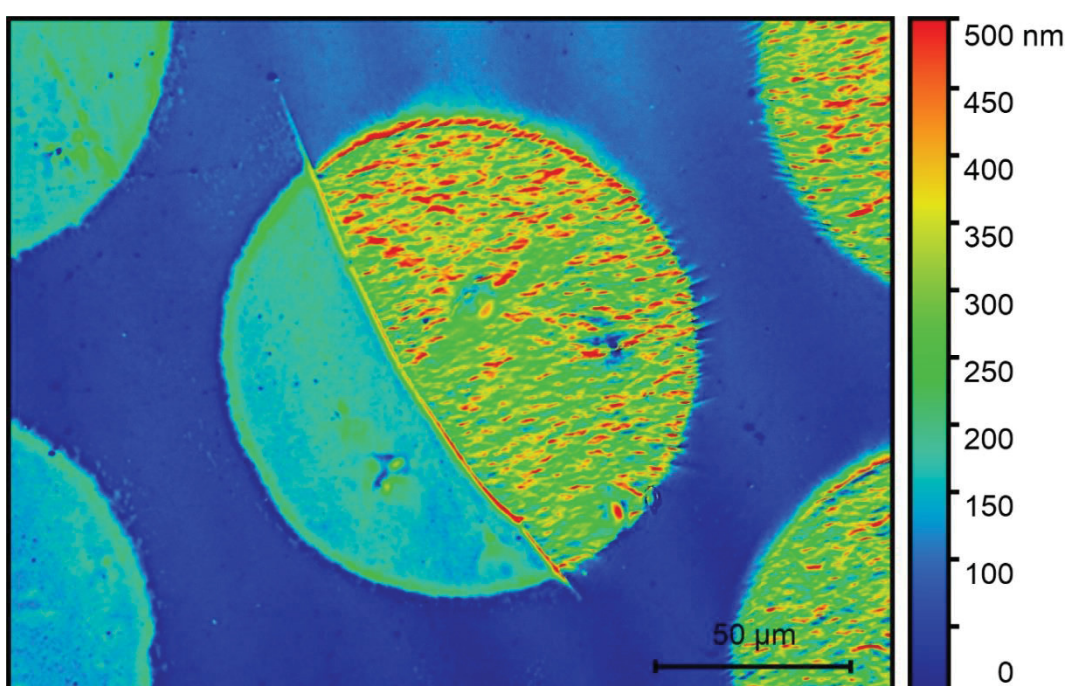
FIGURA 71 – PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 70 DEMONSTRANDO A FORMAÇÃO DE PADRÕES BEM DEFINIDOS E A PRESENÇA DE PEQUENAS PLACAS QUE NÃO NECESSARIAMENTE SURTEM NA INTERFACE ENTRE REGIÃO COBERTA E EXPOSTA AO PLASMA



Fonte: O autor (2019)

O detalhe da FIGURA 72 tem como principal função demonstrar a diferença de elevação da superfície entre dois grãos expostos as mesmas condições. Tal diferença de elevação, deve-se a diferença de direção de crescimento do precipitado, assim como observado na seção de EBSD (FIGURA 40). Indica que quanto mais paralelo o crescimento se dá em relação à superfície, menor a rugosidade desenvolvida e também menor a elevação, além de, como visto anteriormente, menor a profundidade alcançada pelo nitreto.

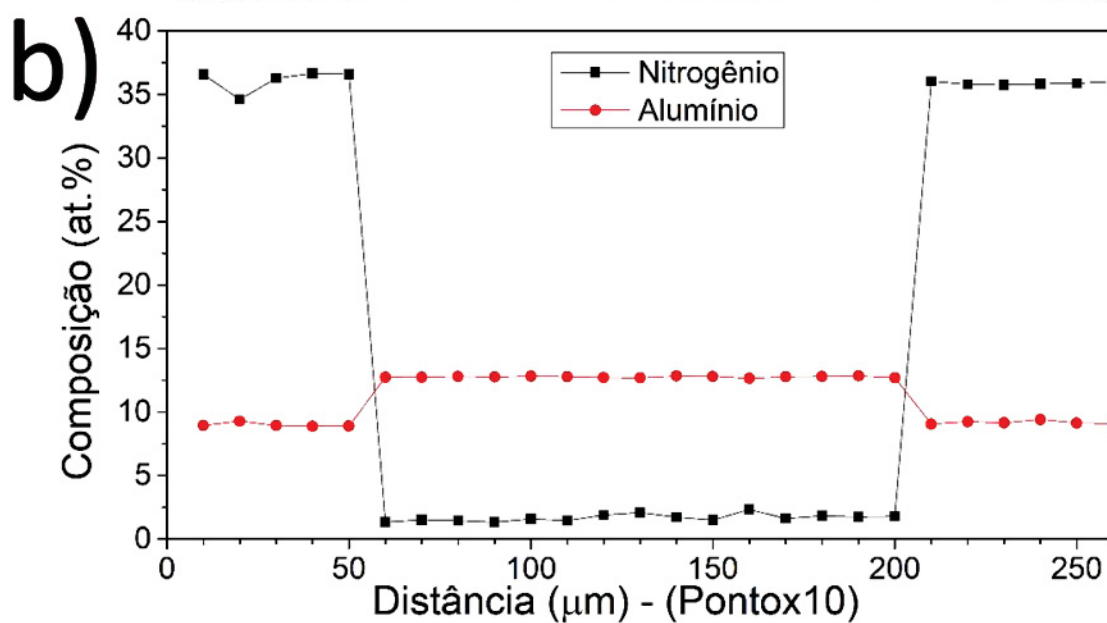
FIGURA 72 – DETALHE DA PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 70 DEMONSTRANDO A DIFERENÇA DE ELEVAÇÃO PROMOVIDA POR DIFERENTES GRÃOS.



Fonte: O autor (2019)

Conforme observado na FIGURA 73, a distribuição de nitrogênio na superfície da amostra com 10 wt. % Al é semelhante à da amostra com 3 wt.% Al, ambas nitretadas por ECR durante 4 h na temperatura de 350°C com mistura gasosa composta por 60% de N<sub>2</sub>+ 40% H<sub>2</sub>. Ainda que o teor de nitrogênio presente na região exposta ao plasma seja maior, não é detectado gradiente de nitrogênio logo após as placas ou variação significativa na região que passa próximo a duas áreas expostas ao plasma.

FIGURA 73 - EPMA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% DE N<sub>2</sub>+ 40% H<sub>2</sub>. a) REGIÃO ANALISADA E b) PERFIL DE NITROGÊNIO E DE ALUMÍNIO.

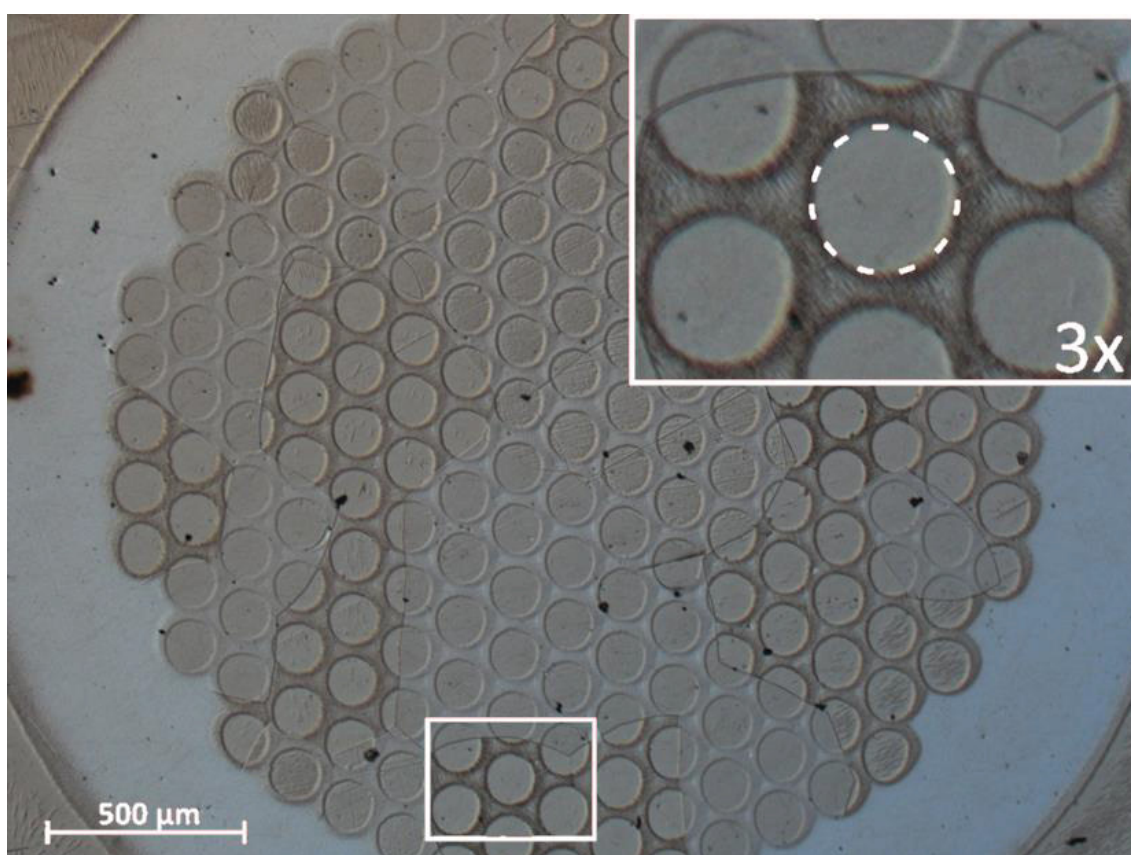


Fonte: O autor (2019)



Na FIGURA 74, da amostra com 10 wt.% Al nitretada por plasma ECR durante 4 h na temperatura de 350 °C com mistura gasosa composta por 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>, é notável a alteração da superfície tanto nas regiões expostas ao plasma quanto nas regiões encobertas pela tela. Apesar de ocorrer alguma formação de placas na região coberta, como observado no detalhe, de maneira geral a alteração se deu de maneira contínua e sem a presença de placas.

FIGURA 74 - REGIÃO TEXTURIZADA DA AMOSTRA COM 10 wt.% Al NITRETADA POR PLASMA ECR DURANTE 4 h NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 20% N<sub>2</sub>+ 80% H<sub>2</sub>.

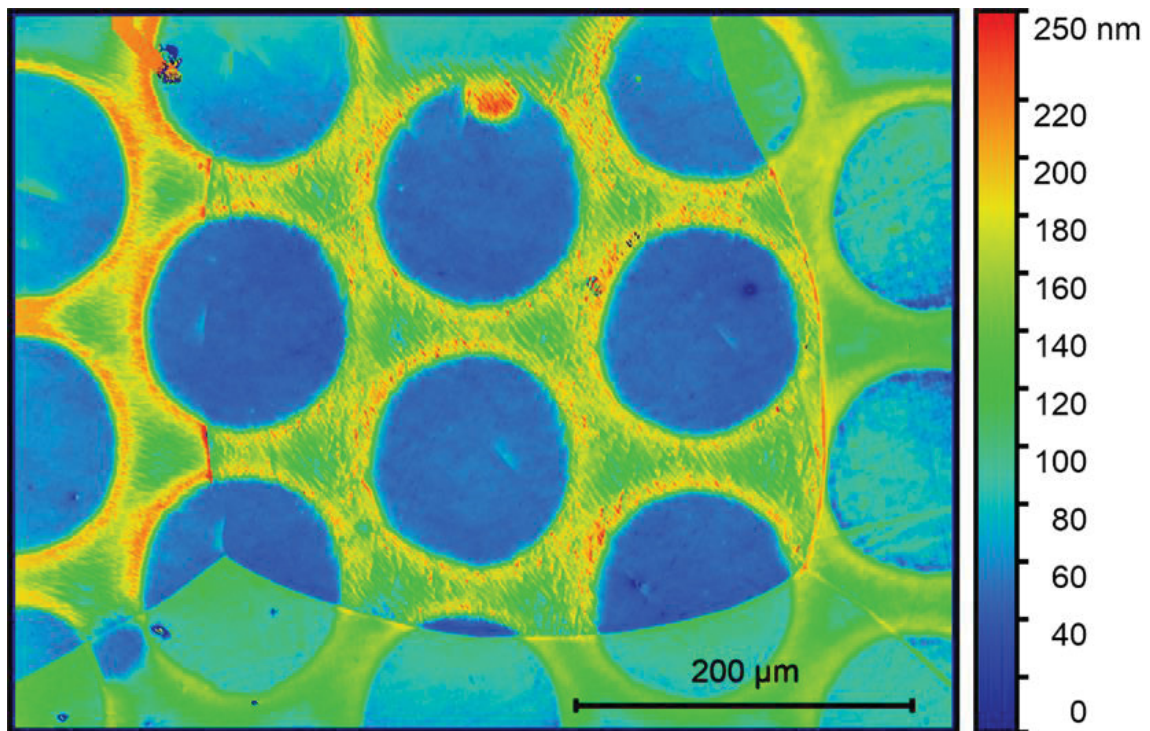


Fonte: O autor (2019)

Na FIGURA 75 é demonstrado o efeito dos padrões autoformados na região não exposta ao plasma para a amostra com 10 wt.% Al nitretada por 4 h na temperatura de 350 °C com mistura gasosa composta por 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>, de tal maneira que ao comparar a região exposta ao plasma com as regiões adjacentes existe um aparente rebaixamento da região exposta, porém ao comparar com as regiões onde a área coberta é maior

(próximo as laterais da tela, onde não ocorreu alteração da superfície) é possível verificar que a área exposta mantém-se na mesma altura que antes da nitretação. Ocorrendo de fato a expansão das áreas cobertas onde ocorreu o padrão autoformado.

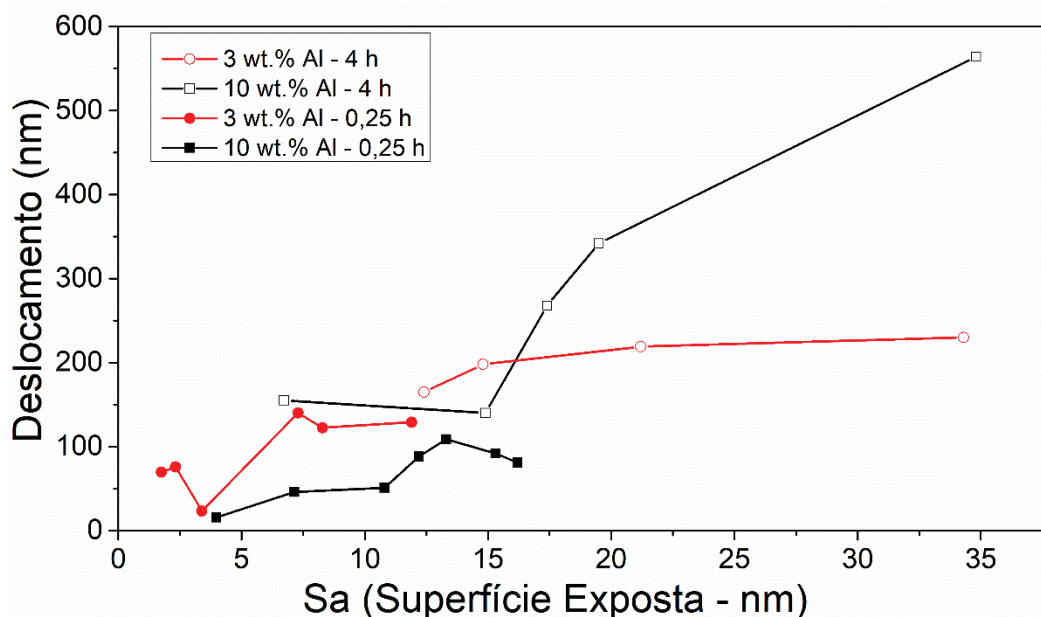
FIGURA 75 – PERFILOMETRIA DA AMOSTRA DA FIGURA 74 DEMONSTRANDO A ELEVAÇÃO E FORMAÇÃO DE PADRÕES AUTOFORMADOS NA REGIÃO NÃO EXPOSTA AO PLASMA.



Fonte: O autor (2019)

Na FIGURA 76 apresenta-se um gráfico que relaciona a rugosidade do padrão autoformado (região circular aberta da tela) com o deslocamento da superfície exposta ao plasma em relação a superfície que não sofreu alteração (próximo as laterais da tela, onde a região coberta é maior).

FIGURA 76 – ELEVAÇÃO DA REGIÃO EXPOSTA AO PLASMA EM FUNÇÃO DA RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR NA TEMPERATURA DE 350 °C COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 60% N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub> DURANTE 15 MINUTOS E 4 HORAS.



Fonte: O autor (2019)

Para as condições que apresentaram elevação, amostras com 3 e 10 wt.% Al nitretadas por 15 minutos ou 4 h na temperatura de 350 °C com atmosfera gasosa composta por 60% de N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>, é possível notar uma relação direta entre a rugosidade e a elevação da superfície, caracterizando a formação de padrões hierárquicos. Ademais, o processo de elevação da superfície parece estar relacionado com o tempo de nitretação e consequentemente com o crescimento dos nitretos. As amostras contendo 10 wt.% Al apresentam maior elevação com a continuidade do processo.

## 5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a possibilidade de texturizar a superfície de maneira hierárquica através de um padrão ordenado autoformado, sem a necessidade de ação externa, simultaneamente com uma superfície estruturada de acordo com um modelo utilizado. Algumas particularidades do processo foram esclarecidas, dentre elas podemos destacar:

- A fase formada consiste majoritariamente do nitreto de ferro  $\text{Fe}_4\text{N}$  que tem seu parâmetro de rede atrelado ao teor de alumínio em solução sólida que se aproxima daquele encontrado na liga antes da nitretação.

- A presença do nitreto de alumínio cúbico foi identificada apenas no que parece ser a parte mais superficial do material.

- O  $\text{Fe}_4\text{N}$  parece ocorrer de maneira generalizada na superfície logo nos primeiros minutos de nitretação para misturas gasosas contendo 60% de  $\text{N}_2$ , ao passo que misturas contendo 20% de  $\text{N}_2$  limitam a precipitação do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , permitindo a formação de placas de nitretos maiores. Nitretações com 5% de  $\text{N}_2$  não geram supersaturação suficiente do substrato para promover a nucleação do  $\text{Fe}_4\text{N}$  nas ligas que contém alumínio em solução sólida.

- O nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , de menor densidade que o substrato, formado nas ligas que contém alumínio em solução sólida, precipita de maneira coerente com relação de orientação da família de planos  $\{001\}_\alpha // \{001\}_{\text{Fe}_4\text{N}}$  na direção  $\langle 001 \rangle_\alpha // \langle 101 \rangle_{\text{Fe}_4\text{N}}$ , salienta-se que tal relação de orientação tenha sido relatado na literatura apenas para o c-AlN.

- O aumento de volume do nitreto acaba por gerar deslocamento da superfície onde não existem restrições para expansão volumétrica.

- Apesar de se mostrar desafiante posicionar o modelo sobre a superfície, mostrou-se a viabilidade da combinação de dois fenômenos diferentes (a autoformação e a movimentação de material) para promover a texturização hierárquica da superfície, sobretudo para misturas gasosas compostas para 60% de  $\text{N}_2$ + 40%  $\text{H}_2$ .

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise da distribuição do c-AlN no Fe<sub>4</sub>N através da realização de lâminas finas com o auxílio de usinagem através de feixe de elétrons focalizado.
- Correlação as saliências em linha nas amostras contendo 10 wt.% Al com a direção de crescimento da camada de nitreto através da realização de EBSD da seção transversal das amostras onde ocorreu tal fenômeno.
- Entender a origem da diferença de altura dos grãos da amostra de ferro puro nitretada com 5% de N<sub>2</sub>, através de tratamento sem a utilização de elemento reativo (nitrogênio) que pode causar a expansão da rede cristalina por solução sólida.
- Realizar tratamentos com telas de tamanho variado (distância entre espaços abertos e espaços fechados) buscando verificar a influência do crescimento das placas na estruturação da superfície.
- Realizar ensaios de nanodureza e de EPMA nas regiões expostas ao plasma que não apresentaram alteração da superfície, ficando a formação de padrões organizados limitada a região encoberta.
- Assim como foi feito para os padrões autoformados, realizar a comparação da microestrutura da seção transversal com a textura estruturada para verificar como ocorre o desenvolvimento das placas na região encoberta.
- Realizar a recristalização por trabalho a frio nas amostras que contém alumínio em solução sólida para verificar a influência dos contornos de grão na produção de padrões hierárquicos.
- Avaliar a possibilidade de produzir padrões autoformados na superfície de ligas contendo outros elementos formadores de nitreto, como o titânio ou o nióbio.
- Ensaios de desgaste abrasivo para comparar a eficiência dos padrões hierárquicos, seja o padrão em que a superfície exposta ao plasma se eleva ou que a região encoberta fica mais alta, e comparar a região estruturada com a região nitretada apresentado unicamente os padrões autoformados.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, N. et al. Enhanced fatigue resistance in 316L austenitic stainless steel due to low-temperature paraequilibrium carburization. **Acta Materialia**, v. 55, n. 16, p. 5572–5580, set. 2007.

ALMOND, E. Aspects of various processes for coating and surface hardening. **Vacuum**, v. 34, n. 10–11, p. 835–842, out. 1984.

ANNEMIE, B. et al. Gas Discharge Plasmas and Their Applications, Spectrochimica Acta Part B 57. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609–658, 2002.

B.D.CULLITY; S.R.STOCK. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. MASSACHUSETTS: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, 2001.

BALDWIN, W. Martensitic Structures. In: **Metallography and Microstructures**. Vol. 9 ed. Ohio: ASM International, 2004. p. 165–178.

BEAUSIR, B.; FUNDENBERGER, J.-J. **Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX - software** Metz Université de Lorraine, , 2017. Disponível em: <[www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu)>

BELL, T. SURFACE ENGINEERING: PAST, PRESENT, AND FUTURE. **Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 31–40, 1990.

BELL, T.; LI, C. X. **Stainless steel low temperature nitriding and carburizing** **Advanced Materials and Processes**, 2002.

BELL, T.; MAO, K.; SUN, Y. Surface engineering design: Modelling surface engineering systems for improved tribological performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, n. 1–3, p. 360–368, 1998.

BHUSAN, B. Biomimetics : Lessons from Nature - An Overview. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 367, n. 1893, p. 1445–1486, 2009.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C.; KOCH, K. Micro-, nano- And hierarchical

structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1894, p. 1631–1672, 2009.

BIGLARI, M. H. et al. On the internal nitriding of deformed and recrystallized foils of Fe-2 at% Al. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 84, n. 2, p. 124–131, 1993.

BIGLARI, M. H. et al. The kinetics of the internal nitriding of Fe-2 at. pct Al alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, n. 4, p. 765–776, abr. 1995.

BIGLARI, M. H.; BRAKMAN, C. M.; MITTEMEIJER, E. J. Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy. **Philosophical Magazine A**, v. 72, n. 5, p. 1281–1299, nov. 1995.

BINDER, C. et al. Effect of nature of nitride phases on sliding wear of plasma nitrided sintered iron. **Wear**, v. 332–333, p. 995–1005, maio 2015.

BLAWERT, C. et al. The effect of HV in the nitriding of ferritic steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 376–383, jul. 2001.

BLOSSEY, R. Self-cleaning surfaces — virtual realities. **Nature Materials**, v. 2, n. 5, p. 301–306, 2003.

BRUZZONE, A. A. G. et al. Advances in engineered surfaces for functional performance. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 57, n. 2, p. 750–769, 2008.

BUTTS, D. A.; GALE, W. F. Equilibrium diagrams. In: **Smithells Metals Reference Book**. [s.l.] Elsevier, 2004. p. 11-1-11–534.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. [s.l.] Wiley, 1980.

CHAWLA, V.; HOLEC, D.; MAYRHOFER, P. H. The effect of interlayer composition and thickness on the stabilization of cubic AlN in AlN/Ti–Al–N superlattices. **Thin Solid Films**, v. 565, p. 94–100, ago. 2014.

CHE, H. L. et al. Co-existence of  $\gamma'$ N phase and  $\gamma$ N phase on nitrided austenitic Fe–Cr–Ni alloys- I. experiment. **Acta Materialia**, v. 177, p. 35–45, 2019.

CHEN, Y. et al. Surface precipitation on engineering alloys. **Acta Materialia**, v. 81, p. 291–303, 2014.

CHOUDHARY, R. K.; MISHRA, P.; HUBLI, R. C. Deposition of rock salt AlN coatings by magnetron sputtering. **Surface Engineering**, v. 30, n. 8, p. 535–539, 2014.

CORUJEIRA GALLO, S.; DONG, H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding. **Vacuum**, v. 84, n. 2, p. 321–325, set. 2009.

CZERWIEC, T. et al. Austenitic stainless steel patterning by plasma assisted diffusion treatments. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 5, p. 1–8, 2009a.

CZERWIEC, T. et al. 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, 2009b.

CZERWIEC, T. et al. Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, p. 151972, 2019.

CZERWIEC, T.; MICHEL, H.; BERGMANN, E. Low-pressure, high-density plasma nitriding: Mechanisms, technology and results. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, p. 182–190, 1998.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 267–277, set. 2000.

DAHMEN, U.; FERGUSON, P.; WKSTMACOTT, K. H. A TEM STUDY OF  $\alpha'$  - Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, AND  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N PRECIPITATION IN IRON-NITROGEN. **Acta Materialia**, v. 35, n. 5, p. 1037–1046, 1987.

DAI, L.; GRIESSER, H. J.; MAU, A. W. H. Surface Modification by Plasma



Etching and Plasma Patterning. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9548–9554, 2002.

DALTON, J. C. **THERMODYNAMICS OF PARAEQUILIBRIUM CARBURIZATION AND NITRIDATION**. [s.l.] CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY, 2014.

DALTON, J. C.; ERNST, F.; HEUER, A. H. Low-Temperature Nitridation of 2205 Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 51, n. 2, p. 608–617, 2020.

DE WIT, L. et al. Thermodynamic stability of iron nitrides at temperatures below 350 °C. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 24, p. 3835–3838, 1994.

DIAZ, N. Influence of the microstructure on the residual stresses of nitrided iron–chromium alloys. **Acta Materialia**, v. 56, n. 6, p. 1196–1208, abr. 2008.

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.

DUMITRU, G. et al. Laser microstructuring of steel surfaces for tribological applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 70, n. 4, p. 485–487, 2000.

DURST, O.; ELLERMEIER, J.; BERGER, C. Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD). **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 5–7, p. 848–854, 2008.

EVANS, C. J.; BRYAN, J. B. ‘Structured’, ‘textured’ or ‘engineered’ surfaces. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 48, n. 2, p. 541–556, 1999.

FAN, P. et al. Patternable fabrication of hyper-hierarchical metal surface structures for ultrabroadband antireflection and self-cleaning. **Applied Surface Science**, v. 457, n. July, p. 991–999, 2018.

GEMMAZ, M.; AFYOUNI, M.; MOSSER, A. Determination of the diffusion coefficient of Al in an Fe-Al alloy by Auger spectrometry. **Surface Science**, v.

227, n. 1–2, p. 39–41, 1990.

GHOSH, G.; OLSON, G. B. Precipitation of paraequilibrium cementite: Experiments, and thermodynamic and kinetic modeling. **Acta Materialia**, v. 50, n. 8, p. 2099–2119, 2002.

HAN, Z. et al. Biomimetic multifunctional surfaces inspired from animals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 234, p. 27–50, 2016.

HILLERT, M.; ÅGREN, J. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 5, p. 697–699, mar. 2004.

HIRSCH, T.; CLARKE, T. G. R.; DA SILVA ROCHA, A. An in-situ study of plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6380–6386, abr. 2007.

HOSMANI, S. S.; KUPPUSAMI, P.; GOYAL, R. K. An introduction to surface alloying of metals. **SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology**, n. 9788132218883, 2014.

HOSMANI, S. S.; SCHACHERL, R. E.; MITTEMEIJER, E. J. Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys. **Acta Materialia**, v. 53, n. 7, p. 2069–2079, 2005.

HUA, M. et al. Patterned PVD TiN spot coatings on M2 steel: Tribological behaviors under different sliding speeds. **Wear**, v. 260, n. 11–12, p. 1153–1165, 2006.

JACK, K. H. Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe 4 N and Fe 2 N. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 195, n. 1040, p. 34–40, 12 nov. 1948.

JOO, H. U.; CHAE, S.-A.; JUNG, W.-S. Is it possible to synthesize cubic aluminum nitride by the carbothermal reduction and nitridation method? **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 3, p. 352–355, mar. 2008.

KATOH, T.; AIZAWA, T.; YAMAGUCHI, T. Plasma assisted nitriding for micro-

texturing onto martensitic stainless steels. **Manufacturing Review**, v. 2, p. 2, 2015.

KIETIPAISALSOPHON, N. et al. Structure properties of cubic-AlN grown by reactive gas-timing RF magnetron sputtering. **Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology**, v. 2, n. 1, p. 1365–1367, 2002.

KLEIN, A. N. et al. DC plasma technology applied to powder metallurgy: An overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 2013.

KLEINJOHANN, K. C.; MALISKA, A. M. Surface Patterning of Low Carbon Steel via Dc Plasma Nitriding. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 120–123, 2015.

KOCH, K.; BHUSHAN, B.; BARTHLOTT, W. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 137–178, 2009.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2nd ed ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

KUANG, J. et al. Formation and characterization of cubic AlN crystalline in a carbothermal reduction reaction. **Materials Letters**, v. 59, n. 16, p. 2006–2010, jul. 2005.

KUDYAKOVA, V. S. et al. Aluminium nitride cubic modifications synthesis methods and its features. Review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 4, p. 1143–1156, 2017.

KUMAR, A.; BIEBUYCK, H. A.; WHITESIDES, G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. **Langmuir**, v. 10, n. 5, p. 1498–1511, 1994.

KYONG KIM, N. et al. Biomimetic fog harvesting surface by photo-induced micro-patterning of zinc-oxide silver hierarchical nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 470, n. September 2018, p. 161–167, 2019.

LI, W. et al. On the thermo-mechanical stability and oxidation behavior of carbon S-phase at elevated temperature and under tensile stress. **Materials Science and Engineering A**, v. 600, p. 90–98, 2014.

LI, X. Y.; DONG, H. Effect of annealing on corrosion behaviour of nitrogen S phase in austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 1427–1434, 2003.

LI, X. Y.; SUN, Y.; BELL, T. The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel. **Z. Metallkd.**, v. 90, n. November, p. 901–907, 1999.

LI, Y. et al. Diffusivity of Al and Fe near the diffusion bonding interface of Fe 3Al with low carbon steel. **Bulletin of Materials Science**, v. 28, n. 1, p. 69–74, 2005.

LIAPINA, T. **Phase transformations in interstitial Fe-N alloys**. [s.l.] Universität Stuttgart, 2005.

MARCOS, G. et al. Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 2, p. S275–S279, jul. 2011.

MARTIN, J. et al. Multiscale analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 418–426, 2016.

MENÉNDEZ, E. et al. Patterning of magnetic structures on austenitic stainless steel by local ion beam nitriding. **Acta Materialia**, v. 56, n. 17, p. 4570–4576, 2008.

MICHAL, G. et al. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 54, n. 6, p. 1597–1606, abr. 2006.

MICHAL, G. M.; ERNST, F.; HEUER, A. H. Carbon paraequilibrium in austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 37, n. 6, p. 1819–1824, 2006.

MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**, v. 4, p. 619–646, 2013.

MITTEMEIJER, E. J. Nitriding of binary and ternary iron-based alloys. In: **Thermochemical Surface Engineering of Steels**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 313–340.

MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. **Surface Engineering**, v. 13, n. 6, p. 483–497, jan. 1997.

MIYAMOTO, G. et al. Precipitation in Plasma Nitrided Fe-M(M=Ti, V, Al) Alloys. **Materials Science Forum**, v. 492–493, p. 539–544, 2009.

MIYAMOTO, G. et al. Precipitation of nanosized nitrides in plasma nitrided Fe–M (M = Al, Cr, Ti, V) alloys. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 4, p. 742–746, 2011.

MORGAN, J. S. et al. Single-Phase Aluminum Nitride Films by Dc-Magnetron Sputtering. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2677–2681, 1990.

MOSER, M. et al. Influence of yttrium on the thermal stability of Ti-Al-N thin films. **Materials**, v. 3, n. 3, p. 1573–1592, 2010.

NAEEM, M. et al. The effect of argon admixing on nitriding of plain carbon steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 48–56, set. 2018.

NATARAJAN, S. Thermochemical Surface Engineering of Steels. **Surface Engineering**, v. 31, n. 11, p. 875–878, 2015.

NAYAK, B. K.; GUPTA, M. C. Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 48, n. 10, p. 966–973, 2010.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Biologically inspired surfaces: Broadening the scope of roughness. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 6, p. 843–855, 2008.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Thermodynamics of surface degradation, self-organization and self-healing for biomimetic surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1893, p. 1607–1627, 2009.

PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, fev. 2006.

PAVLIK, A. et al. Improving the surface durability of patterned AISI 316LM steels by nitriding treatment for dry friction sliding. **Tribology International**, v. 146, n. February, p. 106232, 2020.

PERRICONE, M. J. Massive Transformation Structures. In: VANDER VOORT, G. F. (Ed.). . **Metallography and Microstructures**. [s.l.] ASM International, 2004. v. 9p. 148–151.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. second ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1992.

PULIYALIL, H.; FILIPIČ, G.; CVELBAR, U. Recent Advances in the Methods for Designing Superhydrophobic Surfaces. In: **Surface Energy**. [s.l.] InTech, 2015. p. 311–335.

PYE, D. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. [s.l.] ASM International, 2003.

RAMUDU, S. et al. Unusual nucleation and growth of  $\gamma'$  iron nitride upon nitriding Fe–4.75 at.% Al alloy. **Philosophical Magazine**, v. 92, n. 9, p. 1083–1105, 21 mar. 2012.

REED, T. B. **Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations**. Cambridge: MIT Press, 1971.

SALVADORI, M. C.; MARTINS, D. R.; CATTANI, M. DLC coating roughness as

a function of film thickness. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 5119–5122, 2006.

SAMUELSON, L. Self-forming nanoscale devices. **Materials Today**, v. 6, n. 10, p. 22–31, 2003.

SCHEUER, C. J. et al. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 24, p. 5085–5090, ago. 2012.

SCHEUER, C. J. et al. Ultra-low - To high-temperature plasma-assisted nitriding: Revisiting and going further on the martensitic stainless steel treatment. **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, 2019.

SEGHIR, R.; ARSCOTT, S. Controlled mud-crack patterning and self-organized cracking of polydimethylsiloxane elastomer surfaces. **Scientific Reports**, v. 5, n. October, p. 1–16, 2015.

SHIOGA, P. H. T. et al. Effects of Different Plasma Nitrided Layers on the Tribological Performance of DLC Coatings. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 1180–1188, 2016.

SOMERS, M. A. J. et al. Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties**, v. 59, n. 2, p. 353–378, 1989.

SOMERS, M. A. J. Nitriding and nitrocarburizing: Status and future challenges. **Heat Treatment and Surface Engineering - Proceedings of Heat Treatment and Surface Engineering, HTSE 2013**, p. 69–84, 2013.

SU, Y. et al. Bioinspired surface functionalization of metallic biomaterials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 77, n. January 2017, p. 90–105, 2018.

SWALIN, R. A. **Thermodynamics of Solids**. second edi ed. Minneapolis: John Wiley & Sons, 1972.

TORCHANE, L. et al. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary

Fe-N system. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 27, n. 7, p. 1823–1835, 1996.

VAN VOORTHUYSEN, E. H. D. M.; BOERMA, D. O.; CHECHENIN, N. C. Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 33, n. 8, p. 2593–2598, 2002.

VINCENT, J. F. V. et al. Biomimetics: Its practice and theory. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 3, n. 9, p. 471–482, 2006.

WANG, J. et al. Synthesis of cubic aluminum nitride by carbothermal nitridation reaction. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 7, p. 1342–1344, jul. 1999.

WILHELM, R. ECR Plasma Sources. In: FERREIRA, C. M.; MOISAN, M. (Eds.). **. Microwave Discharges: Fundamentals and Applications**. Boston, MA: Springer US, 1993. p. 161–179.

XI, Y. TAO; LIU, D. XIN; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2577–2583, 2008.

XIA, Q.; XIA, H.; RUOFF, A. L. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 12, p. 8198–8200, 1993.

YAKHNINA, V. D.; MESHCHERINOVA, T. F. Formation of the nitride case on low-carbon stainless steels. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 15, n. 3, p. 189–192, 1973.

ZANETTI, F. I. et al. **Characterization of Solid Solution Fe-Al alloys by PTA deposition**. XIV Brazil MRS Meeting. **Anais...**Rio de Janeiro: 2015

ZANETTI, F. I. **NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE LIGAS Fe-Al FERRÍTICAS**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2016.

ZANETTI, F. I. et al. **Plasma Nitriding of Fe-Al Ferritic Alloys at 500 and 550**



°C. Proceedings of the 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering. **Anais**...Curitiba, PR, Brazil: ABCM, 2017

ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, 1985.

ZHAO, C. et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2320–2325, 2006.

ZHOU, P. et al. Screening the optimal hierarchical micro/nano pattern design for the neck and body surface of titanium implants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 178, n. December 2018, p. 515–524, 2019.

## APÊNDICES

FIGURA 77 – RUGOSIDADE  $S_a$  (ALTURA MÉDIA ARITMÉTICA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Sa (nm)												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	29,1	0,8	26,8	2,1	16,6	2,4	27,6	9,3	13,7	4,6	23,0	10,5
350-1H-N60	36,5	8,3	37,2	6,1	27,7	4,8	15,3	1,6	9,8	3,0	13,8	1,9
350-4H-N20	17,1	4,0	27,4	2,6	25,0	2,6	15,8	2,0	8,9	4,6	11,0	3,5
350-4H-N05	3,6	0,5	2,3	0,9	1,9	0,2	1,6	0,5	1,9	0,3	1,9	0,6
350-25H-N60	20,8	0,6	17,2	6,1	11,0	2,0	9,8	2,2	11,9	2,5	26,3	5,3

FIGURA 78 – RUGOSIDADE  $S_q$  (ALTURA MÉDIA QUADRÁTICA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Sq (nm)												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	36,1	1,0	33,5	2,6	21,1	3,1	34,3	12,1	17,4	5,5	30,0	12,9
350-1H-N60	44,9	10,7	47,3	9,1	34,1	5,9	19,3	2,0	12,6	3,8	26,8	20,4
350-4H-N20	21,6	4,9	33,8	2,8	31,3	3,1	19,5	2,4	11,4	5,7	13,7	4,1
350-4H-N05	4,7	0,6	3,2	1,2	2,7	0,2	2,0	0,6	2,8	0,5	2,5	0,9
350-25H-N60	25,6	0,4	21,9	7,5	13,9	2,1	12,4	2,7	14,9	3,1	33,0	6,4

FIGURA 79 – FATOR  $S_{sw}$  (ASSIMETRIA) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Ssk												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	0,126	0,303	0,166	0,132	0,342	0,064	0,413	0,107	0,523	0,164	0,695	0,291
350-1H-N60	0,613	0,093	0,363	0,417	0,274	0,059	0,431	0,278	0,715	0,119	-0,008	0,784
350-4H-N20	0,503	0,072	0,255	0,058	0,461	0,059	0,384	0,265	-0,684	0,181	0,577	0,356
350-4H-N05	0,040	0,436	-0,753	0,631	-0,794	0,958	0,145	0,373	0,220	0,333	-0,487	0,582
350-25H-N60	0,232	0,170	0,611	0,305	0,515	0,161	0,134	0,445	0,432	0,145	0,269	0,085

FIGURA 80 – CURTOSE ( $S_{ku}$ ) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Sku												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	3,1	0,6	2,9	0,1	3,3	0,1	2,8	0,3	3,5	0,6	3,7	1,1
350-1H-N60	2,9	0,1	3,4	0,8	2,8	0,1	3,1	0,2	4,0	0,3	2,7	2,3
350-4H-N20	3,1	0,2	2,8	0,4	3,1	0,2	2,9	0,2	6,1	2,2	3,3	0,5
350-4H-N05	3,7	0,3	9,7	3,5	9,1	7,0	3,1	0,2	4,5	1,6	6,0	3,7
350-25H-N60	2,7	0,4	3,6	1,0	3,2	0,7	3,5	1,0	3,3	0,5	3,0	0,2

FIGURA 81 – RAZÃO DE ASPECTO DE TEXTURA ( $S_{tr}$ ) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Str (%)												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	62,1	18,2	40,0	3,4	39,1	8,3	23,7	5,1	21,3	8,7	13,1	0,9
350-1H-N60	33,7	2,7	38,8	10,8	33,4	13,5	20,5	13,3	24,7	13,1	14,2	9,1
350-4H-N20	63,6	10,3	46,9	15,8	13,4	1,9	37,5	18,2	24,9	13,1	14,9	10,2
350-4H-N05	64,2	3,0	74,0	9,7	75,5	7,4	76,3	11,0	71,4	6,2	60,9	20,2
350-25H-N60	43,9	12,2	28,1	7,1	40,2	12,2	27,9	21,8	18,3	14,4	8,1	0,4

FIGURA 82 – COMPRIMENTO DE AUTOCORRELAÇÃO (Sal) DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA ECR

Sal ( $\mu\text{m}$ )												
	0	$\sigma_0$	1	$\sigma_1$	3	$\sigma_3$	5	$\sigma_5$	7	$\sigma_7$	10	$\sigma_{10}$
350-4H-N60	3,5	0,4	2,7	0,2	2,7	0,6	1,5	0,1	1,7	0,3	1,5	0,6
350-1H-N60	1,9	0,3	2,5	0,6	1,5	0,1	1,5	0,2	1,1	0,4	4,1	2,0
350-4H-N20	3,8	1,0	2,4	0,7	2,5	0,2	5,6	2,5	19,7	27,8	1,5	0,8
350-4H-N05	23,4	0,6	18,6	0,4	20,4	3,0	15,0	3,4	6,6	4,1	31,8	10,8
350-25H-N60	2,0	1,2	4,5	6,9	1,3	0,2	9,3	15,9	11,5	21,9	260,0	17,3