



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Guilherme Carvalho Lemos de Souza Aguiar

**Modelamento matemático da cinética de crescimento da camada nitretada em
ligas FeAl-40%**

Florianópolis

2023

Guilherme Carvalho Lemos de Souza Aguiar

Modelamento matemático da cinética de crescimento da camada nitretada em ligas FeAl-40%

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Florianópolis

2023

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

Aguiar, Guilherme Carvalho Lemos de Souza
Modelamento matemático da cinética de crescimento da
camada nitretada em ligas FeAl-40% / Guilherme Carvalho
Lemos de Souza Aguiar ; orientador, Rodrigo Perito
Cardoso, 2023.
58 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Engenharia de Materiais.
3. Nitretação assistida por plasma. 4. Modelamento
matemático. 5. Camada nitretada. I. Cardoso, Rodrigo
Perito. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Guilherme Carvalho Lemos de Souza Aguiar

Modelamento matemático da cinética de crescimento da camada nitretada em ligas FeAl-40%

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela comissão examinadora, pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.



Coordenação do Curso

Banca Examinadora



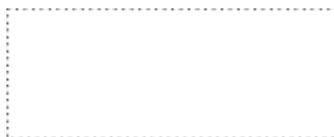
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Orientador



Dra. Fabiane da Silva Severo

Universidade Federal de Santa Catarina



Me. Guilherme Seiti Kobayashi

Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por guiar meus passos ao longo dessa jornada e por me conceder a oportunidade de vivenciar as experiências transformadoras que moldaram o meu caminho.

À minha família, sempre vou expressar minha eterna gratidão. Aos meus pais, cujo amor e o apoio foram a base fundamental em minha trajetória. Suas palavras encorajadoras e conselhos de vida não apenas me motivaram a perseverar, mas também me estimularam a se tornar mais resiliente. Ao meu irmão, agradeço por todo o companheirismo nessa jornada, trazendo a alegria mesmo nos dias mais difíceis.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao Professor Thierry Czerwiec, cuja confiança em meu potencial proporcionou uma experiência única durante meu intercâmbio na França. O Professor Thierry não só abriu portas para a oportunidade de intercâmbio, mas também se tornou uma fonte inspiradora ao apresentar o tema central explorado neste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Este TCC reflete não apenas meu trabalho, mas também a influência valiosa do Professor Thierry em minha jornada acadêmica.

Gostaria de estender meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Professor Rodrigo Perito Cardoso, pela orientação e apoio excepcionais que desempenharam um papel fundamental no desenvolvimento deste trabalho. Além disso, agradeço ao Professor Rodrigo pela paciência demonstrada ao longo do processo e por toda sua disponibilidade em oferecer apoio e orientação.

Meus mais profundos agradecimentos à Universidade Federal de Santa Catarina que me acolheu, aos professores que compartilharam seu conhecimento e aos colaboradores que contribuíram em minha jornada acadêmica.

Aos meus amigos de curso João, Vagner, Leonardo, Amanda, Eduardo, Anna, Carlos por estarem ao meu lado tanto nos momentos desafiadores, quanto celebrando as conquistas. Agradeço por compartilharem comigo essa fase tão importante da minha vida.

Agradeço, por fim, a todas as pessoas que, de maneiras diversas e singulares, fizeram parte essencial da minha jornada. Este agradecimento é para cada um que, de alguma forma, fez parte do meu percurso, deixando um impacto valioso que levarei comigo para sempre.

RESUMO

A indústria moderna enfrenta desafios constantes na procura de materiais que satisfaçam a crescente procura de produtos inovadores. A liga Fe-Al Grau 3 B2 apresenta uma perspectiva atraente devido às suas propriedades mecânicas e térmicas únicas. Embora melhorias incrementais tenham sido feitas, os desafios relacionados à dureza e à resistência à corrosão permanecem. Neste contexto, a nitretação tornou-se um método eficaz para melhorar as propriedades da liga. Assim, este trabalho visa realizar o modelamento matemático do crescimento da camada nitretada da liga Fe-Al Grau 3 B2, buscando compreender os fenômenos físicos e químicos presente no processo e assim garantir um maior controle da espessura da camada nitretada permitindo ajustar os parâmetros do processo de nitretação para atender a requisitos específicos de projeto. As amostras de FeAl40% passaram por um processo de decapagem por *sputtering* para a limpeza superficial em uma atmosfera de 60at.% de Ar + 40at.% de H₂. Posteriormente foi realizada a nitretação por plasma sob uma atmosfera de 95at.% de N₂ + 5at.% de H₂. No processo de nitretação os parâmetros que foram modificados incluem a temperatura e o tempo. A microestrutura foi avaliada por meio de diversas técnicas, incluindo Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microanalisador por Sonda de Elétrons (EPMA), Difração de Raios-X de Incidência Rasante (GIXRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Tomografia por Sonda Atômica (APT). Os resultados obtidos durante a pesquisa revelaram uma complexidade na dinâmica da nitretação assistida por plasma, destacando fenômenos como a precipitação descontínua correlacionada com a formação de lamelas de Fe- α e AlN. Observou-se uma diferença relativa entre os valores experimentais e teóricos para a constante de crescimento da camada nitretada, tendo a maior variação de (47%) ocorrendo a 400°C, enquanto a menor (8%) a 645°C. Foram identificados alguns fatores que podem impactar no cálculo da camada nitretada, tais como uma pré-nitretação durante o processo de decapagem devido à contaminação de nitrogênio no reator. Outro fator que pode impactar, é a utilização da concentração de nitrogênio na Fe- α por meio do diagrama binário Fe-N, em vez do diagrama ternário Fe-Al-N. Assim, o trabalho busca aprofundar os estudos nos mecanismos envolvidos na formação da camada nitretada contribuindo para o desenvolvimento de ligas aprimoradas.

Palavras-chave: liga Fe-Al Grau 3 B2; nitretação assistida por plasma; modelamento matemático; espessura da camada nitretada;

ABSTRACT

The modern industry faces constant challenges in the search for materials that meet the growing demand for innovative products. The Fe-Al Grade 3 B2 alloy presents an attractive perspective due to its unique mechanical and thermal properties, making it promising for applications in the automotive, aerospace, and energy industries. Although incremental improvements have been made, challenges related to hardness and corrosion resistance persist. In this context, nitriding has become an effective method to enhance the alloy's properties. Thus, this work aims to perform mathematical modeling of the nitrided layer of the Fe-Al Grade 3 B2 alloy, seeking to understand the physical and chemical phenomena present in the process and ensure better control of the nitrided layer thickness, allowing adjustment of nitriding process parameters to meet specific design requirements. FeAl40% samples underwent a sputter cleaning process for surface cleaning in an atmosphere of 60at.% Ar + 40at.% H₂. Subsequently, plasma nitriding was carried out under an atmosphere of 95at.% N₂ + 5at.% H₂. In the nitriding process, the studied parameters included temperature and time. The microstructure was evaluated using various techniques, including Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Probe Microanalyses (EPMA), Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Atom Probe Tomography (APT). The results obtained during the research revealed complexity in the dynamics of plasma-assisted nitriding, highlighting phenomena such as discontinuous precipitation correlated with the formation of Fe- α lamellae and AlN. A variation between experimental and theoretical values for the nitrided layer growth constant was observed, with the highest variation (47%) occurring at 400°C, while the lowest (8%) at 645°C. Some factors impacting the nitrided layer calculation were identified, such as pre-nitriding during the sputter cleaning process due to nitrogen contamination in the reactor. Another factor that may impact is the use of nitrogen concentration in Fe- α through the Fe-N binary diagram instead of the Fe-Al-N ternary diagram. Thus, the work seeks to deepen the studies on the mechanisms involved in the formation of the nitrided layer, contributing to the development of enhanced alloys.

Keywords: Fe-Al Grade 3 B2 alloy; plasma-assisted nitriding; mathematical modeling; nitrided layer thickness;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de fases Fe-N.....	17
Figura 3 - Ilustração da primeira lei de Fick.....	22
Figura 4 - Difusão unidirecional em estado não estacionário.....	23
Figura 5 - Modelo do problema de oxidação interna proposto por Wagner para um produto de solubilidade infinitesimal.....	24
Figura 6 - Desenho esquemático do reator de plasma DC.....	29
Figura 7 - Micrografia da amostra detalhando a subdivisão da camada nitretada.....	34
Figura 8 - Gráfico comparativo do DRX antes e após o polimento da subcamada externa.....	35
Figura 9 - Composição química determinada pelo EPMA para os elementos Fe, Al e N em at%.....	36
Figura 10 - Gráfico de composição de fases medidas por DRX nos ângulos de incidência de = 6° e 3°.....	37
Figura 11 - Mapas elementares STEM / EDS mostrando a distribuição espacial de Fe, Al e N a) nos nódulos b) nos veios.....	38
Figura 13 - Esquematização em diferentes escalas da microestrutura da camada nitretada.....	40
Figura 17 - Ilustração dos mecanismos presentes na formação das lamelas e dos veios de Fe- α . 41	
Figura 14 - a)Espessura da camada nitretada em função do tempo e da temperatura para a liga FeAl40% b) Valores das variáveis da regressão linear (constante de crescimento K e a camada pré-nitretada) junto com o coeficiente de determinação (R ²).....	43
Figura 15 - Comparação entre K _{exp} (valor experimental) e K _{Wagner} (valor teórico) para cada temperatura analisada.....	50
Figura 16 - Comparação entre os valores da concentração de nitrogênio no Fe- α retiradas de (GOLDBECK., 1982) e a concentração obtida de por meio da equação de Wagner.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas da liga FeAl40 Grau 3 comparado com outras ligas.....	16
Tabela 2 - Fases do sistema Fe-N.....	18
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma DC.....	30
Tabela 4 - Espessura da Camada Nitretada em Função da Temperatura e Tempo.....	42
Tabela 5 - Constante de crescimento da camada nitretada (K_{exp}) em função da temperatura.	44
Tabela 6 - Parâmetros para o cálculo da difusão do nitrogênio e do alumínio em função da temperatura.....	46
Tabela 7 - Análise comparativa da concentração e difusão de alumínio na liga Fe-Al B2, concentração e difusão de nitrogênio em ferro alfa em diferentes temperaturas, e a razão entre valores.....	47
Tabela 8 - Constante teórica de crescimento da camada nitretada (K_{wagner}) em função da temperatura.....	48
Tabela 9 - Tabela dos valores experimentais e teóricos das constantes de crescimento da camada nitretada.....	49
Tabela 10 - Valores para a concentração do nitrogênio no Fe- α (CN-exp) a partir dos K_{exp} para cada temperatura.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

APT	Tomografia por sonda atômica
Al	Alumínio
B	Boro
BSE	Backscattered Electron (Elétrons retroespalhados)
C	Concentração
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
D	Coefficiente de difusão
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia)
EPMA	Microanalisador por sonda de elétrons
erf	Função erro
erfc	Complemento da função erro
Fe	Ferro
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Difração de Raios-X de Incidência Rasante)
ξ	Espessura da camada nitretada
J	Densidade de fluxo de partículas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Ni	Níquel
PAN	Nitretação assistida por plasma
Ti	Titânio
Y_2O_3	Óxido de ítrio(III)
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. LIGA FE-AL.....	14
3.1.1. FeAl40 Grau 3.....	14
3.2. FUNDAMENTOS DA NITRETAÇÃO.....	16
3.2.1. Diagrama de fases Fe-N.....	16
3.2.2. Nitretação assistida a plasma.....	17
3.2.3. Mecanismo da nitretação assistida a plasma.....	18
3.3. MECANISMOS DE DIFUSÃO.....	20
3.3.1. Primeira lei de Fick.....	20
3.3.2. Segunda lei de Fick.....	21
3.4. EQUAÇÕES DE WAGNER.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1. MATERIAIS.....	28
4.1.1. FeAl40 Grau 3.....	28
4.2. PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	28
4.2.1. Nitretação das amostras.....	28
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.3.1. Preparação metalográfica.....	30
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4.3.3. Microanalisador por Sonda de Elétrons (EPMA).....	30
4.3.4. Difração de Raios-X de Incidência Rasante (GIXRD).....	31
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Tomografia por Sonda Atômica (APT).....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA.....	33
5.1.1. Estrutura da Subcamada Externa.....	33
5.1.2. Estrutura da Subcamada Interna.....	35
5.2. MECANISMOS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA NA LIGA FEAL40%.....	39
5.3. ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA.....	41
5.3.1. Espessura experimental.....	41
5.3.2. Espessura teórica.....	43
5.3.3. Comparação.....	48
6. CONCLUSÃO.....	52
6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
7. REFERÊNCIAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

A busca por melhores materiais para satisfazer as crescentes demandas por produtos modernos é um desafio constante na indústria atual. Dentre estes materiais, destaca-se a liga Fe-Al Grau 3 B2. A combinação única de propriedades mecânicas e térmicas desta liga torna-a uma perspectiva atraente. Com uma densidade de $5,9 \text{ g/cm}^3$, cerca de 25% inferior à do aço, e um módulo de Young de 200 GPa, esta liga emerge como um candidato promissor para a redução de peso em componentes estruturais aeronáuticos e espaciais, como parafusos e peças de sistemas. Ao avaliar a relação entre seu limite elástico e densidade (resistência específica), observa-se que a liga de FeAl40% atinge $112 \text{ MPa/g.cm}^{-3}$, tornando-a uma alternativa viável às superligas, ligas de aço e titânio, a exemplo da liga de titânio TA6V que possui aproximadamente o mesmo valor de resistência específica a 500°C (MORET *et al.*, 1996). Esta viabilidade é particularmente expressiva em aplicações que demandam elevada rigidez específica, como em eixos e lâminas de turbinas, onde a prevenção de regimes críticos de vibração é imperativa (TONNEAU *et al.*, 1998). Com isso, características como alta resistência relativa, baixa densidade e baixo custo de matéria prima o tornam um candidato promissor para diversos usos nas indústrias automotiva, aeroespacial e de energia, como aplicações em válvulas automotivas, substratos de conversores catalíticos e aplicações estruturais (ZHANG *et al.*, 2015).

Segundo, Zhang *et al.* (2015), foram implementadas melhorias progressivas nas propriedades dos aluminetos de ferro, visando superar desafios como a baixa resistência em altas temperaturas e a fluência. Estratégias de processamento foram empregadas para reduzir o tamanho de grão, sendo uma delas aplicada na liga Fe-Al Grau 3 B2, através de técnicas como reforço de dispersão de óxido (Y_2O_3), metalurgia do pó e extrusão a quente. Como resultado, obteve-se uma microestrutura com uma distribuição de tamanho de grão com média de $0,5 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$ na dimensão transversal, apresentando grãos ligeiramente alongados no sentido longitudinal. Essa abordagem conferiu ao Fe-Al Grau 3 maior ductilidade e resistência mecânica, tanto em baixas quanto em altas temperaturas (MONTEALEGRE *et al.*, 2000).

Além disso, Moret *et al.* (1996) destaca uma baixa dureza nas ligas de aluminetos de ferro, resultando em uma resistência ao desgaste igualmente reduzida. Diversos estudos foram conduzidos com o propósito de promover o endurecimento superficial dessas ligas por meio de tratamentos superficiais, tais como a boronização, oxidação térmica e a nitretação

(MARTIN *et al.*, 2016). A nitretação, através de uma combinação de processos químicos e térmicos, introduz nitrogênio na superfície do material, resultando na formação de uma camada de nitretos que aumentam a dureza superficial. Pesquisas realizadas por Zhang *et al.* (2015) conduzidas com a liga FeAl40 revelaram durezas próximas a 1500 HV_{0,025} para amostras tratadas a 600°C. Entretanto, no mesmo estudo, observou-se uma redução da dureza ao aumentar a temperatura para 700°C.

O modelamento matemático é utilizado para com o propósito de descrever matematicamente um fenômeno. Carl Wagner em 1959 modelou uma equação que descreve a difusão do oxigênio em metal puro ou em ligas metálicas. Posteriormente, foi proposto uma extensão do modelo de Wagner por Huin *et al.* (2022) para que algumas limitações do modelo inicial, como limitação a um único oxidante, fossem englobadas no modelo estendido. Porém, a adaptação do modelo de Wagner para a utilização da difusão do nitrogênio em sua equação, permitindo o uso do modelo em nitretação assistidas por plasma carece de estudos.

Portanto, neste trabalho, busca-se realizar o modelamento matemático do crescimento da camada nitretada da liga FeAl Grade 3 B2, visando a compreensão da influência da temperatura e tempo de tratamento, sobre a espessura da camada nitretada. Esta pesquisa se baseia em experimentos sistemáticos realizados pelo grupo de pesquisa do Institut Jean L'Amour, no qual utilizou técnicas de análise, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisador de microsonda eletrônica (EPMA) e Difração de raios-X de incidência rasante (GIXRD) que foram discutidas no estudo de Martin *et al.*, (2016). Através destas técnicas foram avaliadas a microestrutura, composição química e dimensões da camada nitretada, proporcionando uma compreensão mais detalhada dos fenômenos ocorridos durante o processo de nitretação assistida por plasma.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Modelar uma equação para o cálculo da espessura da camada nitretada na liga FeAl Grau 3 B2, mediante a utilização das equações de Wagner.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da temperatura e do tempo na cinética de crescimento da camada nitretada;
- Comparar os resultados obtidos por meio do modelamento matemático com os dados experimentais;
- Discutir o papel da difusão do nitrogênio e do alumínio na formação da camada nitretada;
- Propor um mecanismo de formação da estrutura lamelar AlN e Fe- α no processo de nitretação da liga de Fe-Al 40% Grau 3.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. LIGA FE-AL

Os aluminetos de ferro baseados em Fe_3Al e FeAl têm despertado grande interesse e sido amplamente estudados devido às suas vantagens, como baixo custo, baixa densidade, excelente resistência ao desgaste, facilidade de fabricação, além de resistência notável à oxidação e corrosão. A versatilidade desses aluminetos de ferro abre caminho para sua utilização em diversos setores industriais, explorando suas propriedades mecânicas e resistência em ambientes desafiadores (STOLOFF, 1998). Essas propriedades tornam esses materiais altamente atrativos para uma variedade de aplicações, incluindo elementos de aquecimento, acessórios de forno, tubulações de troca de calor, filtros de metal poroso sinterizado, componentes de válvulas industriais e automotivas, substratos de conversores catalíticos e componentes para aplicações de sal fundido (DEEVIL *et al.*, 1997).

3.1.1. FeAl40 Grau 3

A composição da liga FeAl40 Grau 3 é em peso (wt.%) de: 75%Fe, 24%Al, 0,11%Zr e 15ppm (partículas por milhão) de Boro (B) e possui uma estrutura cristalina B2. A liga é fabricada por meio de diversas etapas, que envolve moagem mecânica com uma dispersão de óxido de ítrio (Y_2O_3), atomização sob argônio, metalurgia do pó e extrusão a quente (MORET *et al.*, 1996). Esse processo de fabricação leva a obtenção de uma microestrutura com uma granulação fina de tamanho médio de $0,5 \pm 1 \mu\text{m}$ na dimensão transversal, apresentando grãos ligeiramente alongados no sentido da extrusão (MONTEALEGRE *et al.*, 2000).

As ligas FeAl40 Grau 3 apresentam características de resistência que as tornam altamente vantajosas em comparação com outras ligas estruturais. Essas ligas possuem uma combinação única de propriedades, incluindo baixa densidade e alta resistência específica em relação a aços e superligas. Além disso, destacam-se por sua alta rigidez específica quando comparadas a ligas leves, aços e ligas de níquel. As ligas FeAl40 Grau 3 também demonstram uma elevada ductilidade em comparação com outros intermetálicos, como TiAl e NiAl. Elas exibem uma notável resistência mecânica em temperaturas de até 700°C , superando ligas de alumínio e compósitos de matriz polimérica. Além disso, essas ligas são reconhecidas por sua alta resistência à corrosão seca, superando a maioria dos aços inoxidáveis e superligas. Essas

propriedades tornam as ligas FeAl40 Grau 3 uma escolha atraente para uma ampla gama de aplicações estruturais, oferecendo um equilíbrio excepcional entre resistência mecânica, peso reduzido e resistência à corrosão (ZHANG *et al.*, 2015).

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas da liga FeAl40 Grau 3 comparado com outras ligas.

	FeAl40 Grau 3 Bruto	Liga de alumínio 2024(T6)	Liga de titânio TA6V	Aço inoxidável 316L	Liga de níquel 625	Super- liga IN100
Densidade	5.9	2.77	4.43	8	8.44	7.75
Temperatura de fusão (°C)	1310	502	1600	1375	1290	
Coef. De expansão térmico (10 ^{^(-6)} /°C)	25	22	9	15	12.8	13
Condutividade térmica (W/m.K)	12	151	7	16	10	17
20°C						
Limite elástico (MPa)	894	393	860	170-310	517	850
Limite de ruptura (Mpa)	1147	476	930	480-620	930	1010
Alongamento (%)	6.4	10	13	30-40	43	9
Módulo de Young (GPa)	200	72	114	190-215	207	215
Rigidez específica (raiz(E/p)) (MPa/g.cm-3) ^{1/2}	184	161	156	154-164	157	167
Resistência específica Re/p (MPa/g.cm-3)	188	142	191	21-39	61	110
500°C						
Limite elástico (MPa)	663		500-550	108	405	885
Limite de ruptura (Mpa)	704		600-770		745	1090
Alongamento (%)	32		22		50	
Módulo de Young (GPa)	110		91	155		190
Rigidez específica (raiz(E/p)) (MPa/g.cm-3) ^{1/2}	139		143	140		158
Resistência específica Re/p (MPa/g.cm-3)	112		111-122			114

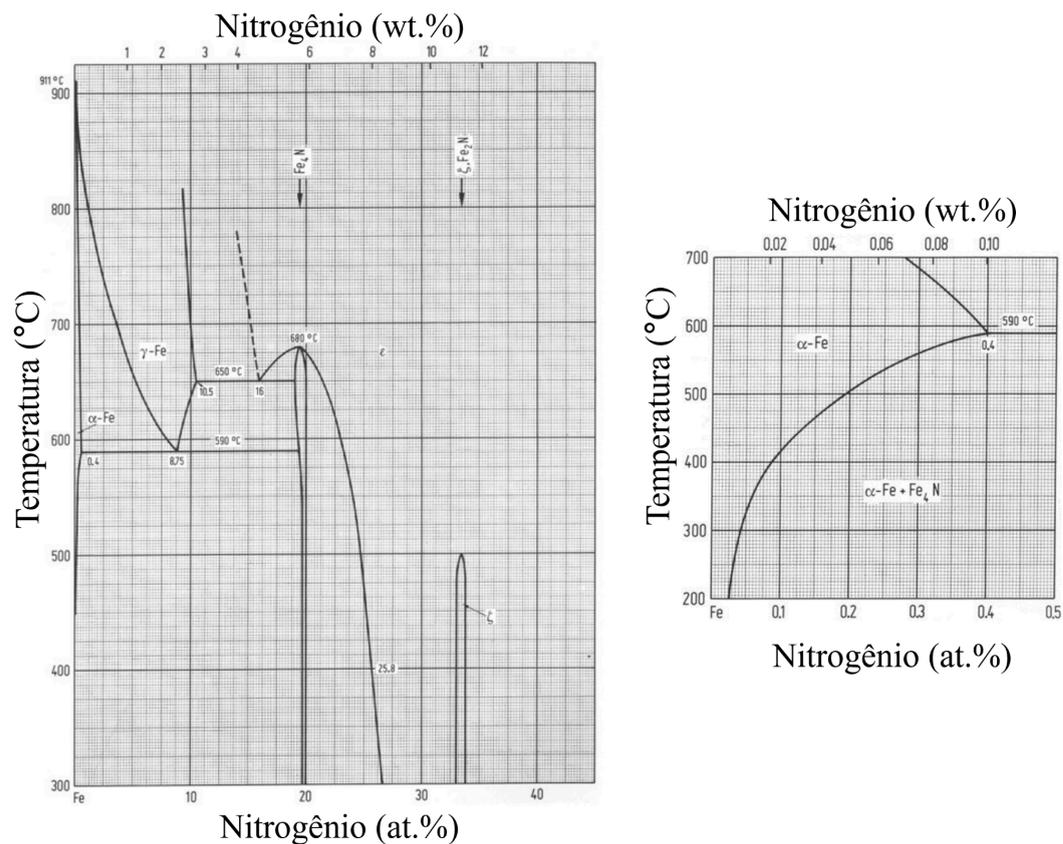
Fonte: Adaptado MORET, F. *et al.*, 1996

3.2. FUNDAMENTOS DA NITRETAÇÃO

3.2.1. Diagrama de fases Fe-N

O primeiro diagrama de fases dos nitretos de ferro foi proposto em 1951, e desde então, houveram esforços contínuos para compreender a física e a química desses compostos, bem como para sintetizar novas fases. Os nitretos de ferro podem ter diferentes estruturas e propriedades dependendo do teor de nitrogênio, como pode ser observado na Figura 1. O diagrama Fe-N apresenta 3 principais regiões, sendo elas na forma alfa (Fe- α), gama (Fe- γ) e uma região de formação de nitretos, tais como o Fe₃N e o Fe₄N. Todos são condutores metálicos e metaestáveis, o que significa que podem se decompor em ferro e nitrogênio, mas essa decomposição é limitada por barreiras cinéticas (BORSA, 2004).

Figura 1- Diagrama de fases Fe-N



Fonte: GOLDBECK., 1982.

O ferro alfa exibe uma solubilidade limitada de nitrogênio, com um máximo de 0,4% em massa à temperatura de 590 °C, possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Em contraste, a fase Fe₄N (γ') pode acomodar uma variação de 19,4 a 20,6% em massa de nitrogênio e apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), na qual os átomos de nitrogênio ocupam o centro do cubo. À medida que a proporção de nitrogênio aumenta, ocorre uma transição para a fase Fe₃N (ϵ), que pode conter de 18 a 32% em massa de nitrogênio, como discutido por Jack em 1973. Além disso, existem outras fases presentes no sistema Fe-N que estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Fases do sistema Fe-N

Fase	Fórmula	%-peso de N	%-atom. de N	Estrutura Cristalina
Ferrita (α)	Fe	0,10	0,40	BCC
Austenita (γ)	Fe	2,80	11	FCC
Martensita (α')	Fe	2,6	10	BCC
α''	Fe ₁₆ N ₂	3,0	11,1	BCC
γ'	Fe ₄ N	5,9	20	Cúbica
ϵ	Fe _{2+x} N _{1-x}	4,5 - 11,0	18 - 32	Hexagonal
ξ	Fe ₂ N	11,14	33,3	Ortorrômbica

Fonte: Adaptado JACK, 1973.

3.2.2. Nitretação assistida a plasma

Embora o processo de nitretação seja amplamente compreendido, as reações específicas que ocorrem em diferentes tipos de aço e em diferentes meios de nitretação nem sempre são completamente esclarecidas. É importante destacar que o ferro possui uma solubilidade parcial em relação ao nitrogênio. Em concentrações de nitrogênio de até 6%, o ferro pode formar uma solução sólida com a ferrita, e quando a concentração de nitrogênio atinge cerca de 6%, é criada uma fase denominada gama linha (γ') com a fórmula Fe₄N. No entanto, quando as concentrações de nitrogênio superam 8%, o composto resultante da reação de equilíbrio é o Fe₃N, também conhecido como fase ϵ . As diferentes situações de nitretação são geralmente classificadas em grupos distintos (LAMPAM, 1990).

Quando a camada mais externa do material é predominantemente composta por Fe_4N , ela é comumente referida como "camada branca", devido à sua aparência branca nas preparações metalográficas. No entanto, essa camada superficial às vezes pode se tornar indesejada, uma vez que é excessivamente dura, mas ao mesmo tempo frágil em sua utilização prática. Portanto, nesses casos, é necessário empregar técnicas específicas de nitretação para reduzir ou suavizar essa camada, a fim de evitar a formação da camada (LAMPAM, 1990).

A formação da fase Fe_3N (ϵ) na região de nitretação tem como efeito o endurecimento, e é relevante observar que o Fe_3N (ϵ) produzido na camada superficial é consideravelmente mais dura em comparação ao Fe_4N , que é mais dúctil. Portanto, é imperativo controlar rigorosamente as condições de nitretação para alcançar as propriedades desejadas (LAMPAM, 1990). Isso se deve ao fato de que quando a estrutura é composta pela presença de duas ou mais fases distintas pode acarretar em elevadas tensões nas regiões de transição entre essas diferentes estruturas metálicas fragilizando a camada composta (EDENHOFER, B, 1974).

3.2.3. Mecanismo da nitretação assistida a plasma

A análise das interações entre as diversas espécies encontradas em um plasma de nitretação com uma superfície sólida é um problema muito complexo. Entre o grande número de interações possíveis, as seguintes foram identificadas como relevantes para os processos de nitretação assistida por plasma (PAN) (CZERWIEC *et al.*, 1998):

a. Implantação iônica e danos por radiação

A implantação iônica é um processo de modificação de materiais que envolve o bombardeio de íons em uma superfície sólida, a fim de alterar suas propriedades físicas e químicas. Durante o processo de implantação de íons de nitrogênio, íons N_2^+ ou N^+ penetram no sólido, desde que sua energia cinética seja superior a 1 keV. No sólido, esses íons incidentes passam por colisões eletrônicas e nucleares. Isso resulta em perda de energia para os elétrons livres e átomos da rede, chamada de “*electronic and nuclear stopping*” (WILSON *et al.*, 1979). A perda de energia é seguida pela captura das espécies de nitrogênio. Os íons de N_2^+ também podem passar por dissociação induzida por colisão se sua energia cinética estiver suficientemente acima do limite de dissociação molecular (9,7 eV). Em energias cinéticas superiores a 100 eV, os processos de dissociação induzida por colisão predominam, e quase todos os íons primários de N acabarão como átomos.

As colisões nucleares têm o impacto de deslocar átomos de suas posições na estrutura cristalina, formando pares de lacunas intersticiais. A acumulação dessas anomalias de Frenkel, aliada à introdução de átomos de nitrogênio, que, em muitos cenários, culminará na formação de falhas de Schottky, pode conduzir à amorfização das áreas imediatamente adjacentes à superfície, conforme destacado pela pesquisa de CZERWIEC *et al.* em 1998. O limiar de energia exigido para criar defeitos do tipo Frenkel em um substrato de ferro é de 23,59 eV para o íon N_2^+ e 32,8 eV para o N^+ (WALKOWICZ, 2003), o que confere à nitretação um alto grau de eficácia no que diz respeito à geração de pares Frenkel logo abaixo da superfície.

b. Adsorção de espécies de nitrogênio;

Diversos modos de adsorção de nitrogênio foram propostos para explicar os processos de nitretação assistida a plasma. De acordo com Czerwiec *et al.* (1998), o processo de adsorção física vem sendo considerado muito eficiente em metais de transição. Assim, Walkowicz (2003) propõe que as partículas de nitrogênio, representadas por N_2 , quando atingem o substrato, passam por uma etapa de adsorção física, e podem experimentar processos de dissociação ou dessorção sob a influência do bombardeamento iônico. Para a quimissorção, passam por esse processo tanto os átomos de nitrogênio designados como N, que chegam à superfície do ferro a partir do volume de plasma, quanto aqueles gerados na superfície do substrato em decorrência da dissociação de N_2^+ e N^+ .

c. Sputtering e dessorção de partículas induzidas por íons;

O sputtering é a remoção de átomos de um sólido devido ao bombardeamento de íons e átomos energéticos. Durante a nitretação assistida por plasma (PAN), o sputtering e/ou a dessorção induzida por íons podem ser utilizados para aprimorar a taxa de nitretação, especialmente em casos em que o material a ser tratado tem uma forte propensão à formação de óxidos devido à presença de oxigênio residual no reator, como ocorre na nitretação de alumínio (CZERWIEC *et al.*, 1998).

Dois processos reativos são cruciais no contexto da nitretação por plasma: o bombardeamento iônico que induz a dessorção de camadas adsorvidas, ocorrendo com íons de energia na faixa de 0,1 a 10 eV, e o sputtering, que se torna significativo quando a energia do íon ultrapassa a energia de ligação dos átomos na superfície (em torno de 50 eV para a maioria dos metais e ligas) (CZERWIEC *et al.*, 1998).

d. recombinação de átomos de nitrogênio.

Os átomos de nitrogênio são perdidos por recombinação de volume por uma reação de três corpos ou por reação de superfície (BELMONTE *et al.*, 1999). A pesquisa realizada por Dingremont *et al.* (1993) busca analisar a recombinação de átomos de nitrogênio em diferentes superfícies presentes nos reatores de nitretação, foram encontrados coeficientes de recombinação moderadamente grandes para diversos metais, como a prata (Ag), alumínio (Al), ferro (Fe) e molibdênio (Mo). Já o artigo conduzido por Belmonte *et al.* (1999), concluiu que o aumento da temperatura superficial não parece influenciar significativamente a taxa de recombinação superficial.

3.3. MECANISMOS DE DIFUSÃO

A inclusão de átomos de menor tamanho nos sítios intersticiais da matriz ocorre devido à notável diferença de tamanho em relação aos átomos solventes. Esse processo resulta em deslocamentos mínimos dos átomos solventes de suas posições regulares na rede quando os átomos de soluto saltam de um sítio intersticial para outro. A incorporação de átomos de soluto nos sítios intersticiais da matriz hospedeira dá origem a uma solução sólida intersticial, cuja configuração é ditada pela geometria da matriz hospedeira (MEHRER., 2007).

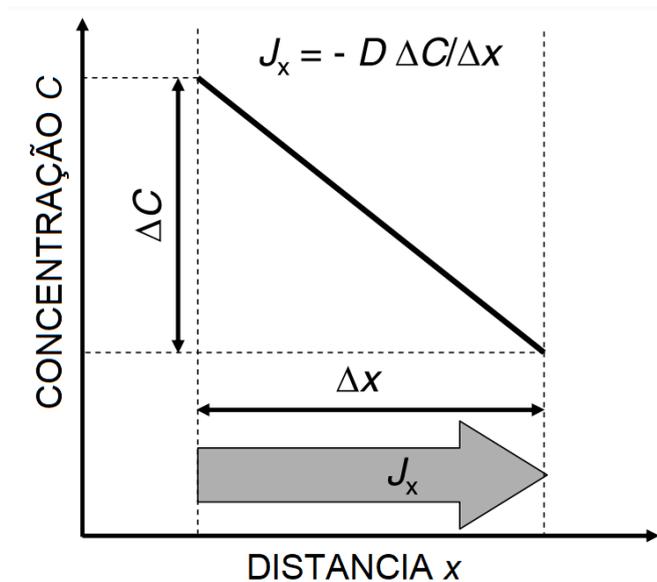
3.3.1. Primeira lei de Fick

A primeira lei de Fick estabelece uma relação direta entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração em um meio. Assim, ilustrando como o movimento das partículas é impulsionado pelo gradiente de concentração, sinalizando que quanto maior a diferença de concentração, maior será o fluxo da difusão. Adotando o fluxo de partículas em apenas uma direção (direção x), como representado na Figura 3, temos a equação:

$$J_x = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Onde J_x é a densidade de fluxo de partículas, c é a concentração de soluto no plano e D é a constante de proporcionalidade, também chamada de coeficiente de difusão.

Figura 3 - Ilustração da primeira lei de Fick



Fonte: MEHRER., 2007.

Outras equações, conforme discutido por Bardeen e Herring em 1951, buscam quantificar o processo de difusão com base nas energias livres molares parciais, exigindo, portanto, dados termodinâmicos que são mais complexos de adquirir (BARDEEN., 1951). Em contraste, a aplicação da primeira lei de Fick requer apenas o conhecimento do gradiente de concentração, sendo comumente utilizada para analisar variações na concentração em ligas sujeitas a transformações dependentes da difusão.

3.3.2. Segunda lei de Fick

Quando a concentração varia em um determinado ponto com o tempo (regime não permanente), o balanço de massa faz com que o fluxo também mude ao longo do tempo (MEHRER., 2007). A equação de conservação de massa expressa essa mudança, onde t é o tempo:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

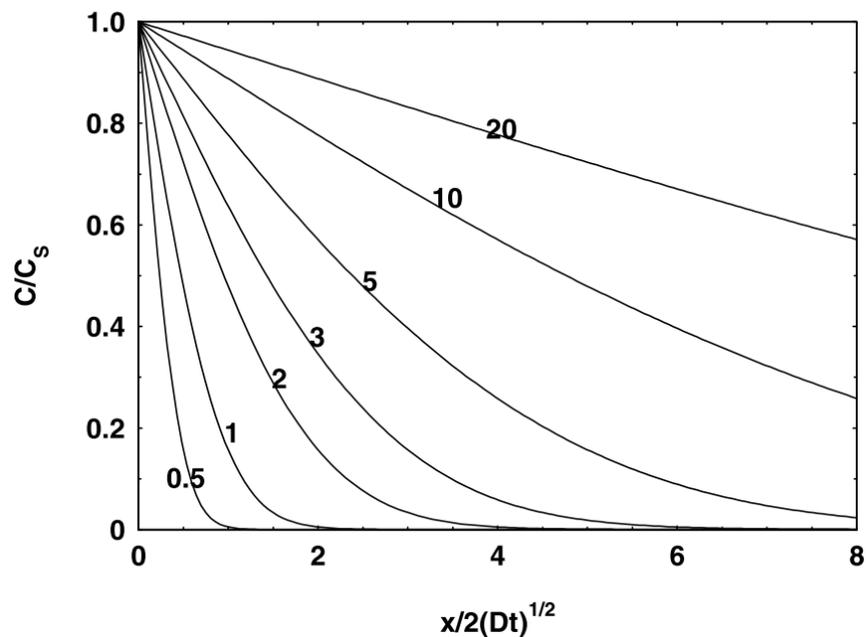
A primeira lei de Fick (Equação 1) e a equação de conservação de massa (equação 2) podem ser combinadas para dar uma equação que é chamada segunda lei de Fick :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3)$$

A expressão sugere que o fluxo de massa (J) está relacionada de maneira direta com o coeficiente de difusão (D) e a variação de concentração ($\delta C / \delta x$). Isso implica que a difusão

acontece de forma mais eficiente em ambientes caracterizados por coeficientes de difusão elevados e gradientes de concentração mais pronunciados. A influência do tempo no perfil de concentração pode ser observada pela Figura 4 para um caso onde a concentração é constante na superfície e o corpo é semi-infinito.

Figura 4 - Difusão unidirecional em estado não estacionário

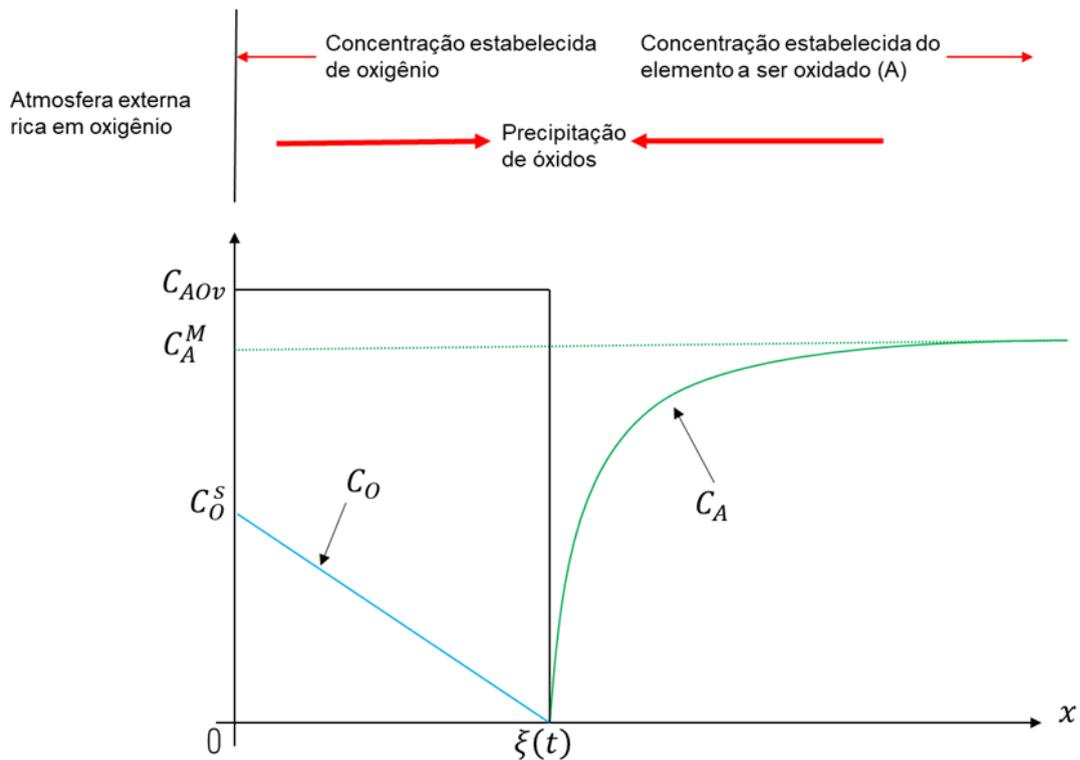


Fonte: MEHRER., 2007.

3.4. EQUAÇÕES DE WAGNER

O modelo proposto por Carl Wagner em 1959 para descrever a oxidação de metais e ligas representa um marco significativo na compreensão desse processo. O estudo foca na oxidação interna de uma chapa de liga AB semi-infinita, com comprimento $0 \leq x < +\infty$, onde apenas o elemento A é oxidado. A Figura 5 esquematiza o problema, inicialmente considerando uma concentração de oxigênio (C_o) igual a zero no interior da liga.

Figura 5 - Modelo do problema de oxidação interna proposto por Wagner para um produto de solubilidade infinitesimal.



Fonte: adaptado de HUIN *et al.*, 2022.

Para facilitar os cálculos, algumas hipóteses simplificadoras foram introduzidas. Wagner assume que o volume molar da liga é independente da composição, e o aumento de volume devido à absorção de oxigênio é insignificante. O equilíbrio termodinâmico local entre as fases é considerado em cada posição e instante, reduzindo a região onde a reação química ocorre a uma frente de oxidação infinitamente fina, representada como $x = \xi(t)$. A abordagem proposta por Wagner destaca que, ao considerar apenas os processos de difusão para determinar o tempo, é viável empregar a relação parabólica expressa na Equação 4. Nessa equação, D_O representa a difusão do oxigênio no metal B, e γ é um parâmetro adimensional que será calculado. Essa formulação reflete a dependência parabólica da espessura da camada do óxido (ξ) em relação ao tempo (t):

$$\xi(t) = 2\gamma\sqrt{D_O t} \quad (4)$$

O modelo presume que o elemento A é altamente oxidável, e o artigo ressalta que O (oxigênio) e A não podem coexistir dissolvidos na matriz metálica. Portanto, C_O e C_A devem ser zero ao longo de toda a frente de oxidação $\xi(t)$. Antes que a frente atinja um ponto específico x , C_O é zero, impedindo o início da reação. Após a passagem da frente, C_A é zero,

levando ao término da reação. Essas considerações e simplificações contribuem para a formulação de das condições de iniciais que podem ser escritas como:

$$C_o(x, 0) = 0$$

$$C_o(0, t) = C_o^s$$

$$C_A(x, 0) = C_A^m$$

$$C_A(+ \infty, t) = C_A^m$$

$$C_A(\xi(t), t) = C_o(\xi(t), t) = 0$$

Assim, para a difusão do oxigênio unidimensional e o metal A é utilizada a segunda lei de Fick, tendo como equações:

$$\frac{C_o(x,t)}{C_o^s} = 1 - \frac{\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right]}{\operatorname{erf}\gamma} \quad (5)$$

$$\frac{C_A(x,t)}{C_A^m} = 1 - \frac{\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_A t}}\right]}{\operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi})} \quad (6)$$

$$\Phi = \frac{D_o}{D_A} \quad (7)$$

Onde erf(f) se refere à “função erro”, a qual é dada pela Equação 8.

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (8)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (9)$$

Os termos D_o e D_A representam a difusão respectivamente do oxigênio e do metal A. Usando a primeira lei de Fick, a difusão de oxigênio (J_o) pode ser relacionada à taxa de variação da concentração de oxigênio (C_o) em relação à posição (x):

$$J_o = - D_o \frac{dC_o}{dx} \quad (10)$$

Na fronteira de oxidação ($x=\xi(t)$), a taxa de variação da concentração de oxigênio é igual à taxa de variação da concentração do metal A (C_A), resultando na seguinte equação:

$$J_A = - D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (11)$$

Assumindo que, no ponto $\xi(t)$, a quantidade de oxigênio difundido é igual à quantidade de metal A, é possível igualar a Equação 10 com a Equação 11 para obter:

$$J_O v = J_A \quad (12)$$

$$- D_O \frac{dC_O}{dx} v = D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (13)$$

Nesse contexto, v denota a relação molar entre o oxigênio (O) e o metal A na formação do óxido, refletindo a proporção dos átomos desses elementos na composição do composto resultante AO_v .

Com isso é possível substituir as Equações 5 e 6 na 13 formando:

$$\frac{e^{\gamma^2} \operatorname{erf} \gamma}{\sqrt{\Phi} e^{\gamma^2 \Phi} \operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{\Phi})} = \frac{v C_O^s}{C_A^m} \quad (14)$$

A Equação 14 é modelada em termos das difusões de oxigênio e metal A, da concentração de oxigênio e metal A (dados passíveis de serem conhecidos), e do parâmetro adimensional γ . Dessa forma, empregando a Equação 14, torna-se viável determinar o valor de γ , que será posteriormente inserido na Equação 4 para calcular a espessura da camada nitretada.

Wagner destaca algumas hipóteses de condições limites que podem ser assumidas com a finalidade de simplificar o cálculo de γ , sendo duas delas particularmente relevantes. A primeira hipótese considera que $\gamma \ll 1$ e $\gamma \sqrt{\Phi} \ll 1$, enquanto a segunda considera $\gamma \ll 1$ e $\gamma \sqrt{\Phi} \gg 1$.

- Primeira hipótese:

Considerando $\gamma \ll 1$ e $\gamma \sqrt{\Phi} \ll 1$, temos:

$$e^{\gamma^2} \simeq 1$$

$$\operatorname{erf} \gamma \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \gamma$$

$$e^{\gamma^2 \Phi} \simeq 1$$

$$\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{\Phi}) \simeq 1$$

Com isso, substituindo na Equação 14

$$\gamma = \frac{C_O^s \sqrt{\pi \Phi}}{2v C_A^m} = \frac{C_O^s}{2v C_A^m} \sqrt{\pi \frac{D_O}{D_A}} \quad (15)$$

Utilizando a Equação 4 e 15, obtém-se a expressão

$$\xi = \frac{C_O^s D_O}{v C_A^m} \sqrt{\frac{\pi t}{D_A}} \quad (16)$$

Porém, é necessário respeitar as inequações das condições limites $\gamma \ll 1$ e $\gamma\sqrt{\Phi} \ll 1$, com isso utilizando a equação 15 é possível afirmar que $C_o^s\sqrt{D_o} \ll C_A^m\sqrt{D_A}$ e $C_o^sD_o \ll C_A^mD_A$, por tanto para as condições limites serem atendidas é necessário que:

$$\frac{C_o^s}{C_A^m} \ll \frac{D_A}{D_o}$$

Neste caso, ao observar a Equação 16 é possível identificar que a progressão da oxidação interna é determinada tanto por D_o como por D_A , ou seja, pela difusão do oxigênio para dentro e pela difusão do metal A para fora.

- Segunda hipótese:

Assim, quando são utilizados os limites $\gamma \ll 1$ e $\gamma\sqrt{\Phi} \gg 1$, obtém-se:

$$e^{\gamma^2} \simeq 1$$

$$\text{erf}\gamma \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}}\gamma$$

$$e^{\gamma^2\Phi} \simeq 1$$

$$\text{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi}) \simeq \frac{e^{-\gamma^2\Phi}}{\gamma\sqrt{\pi\Phi}} \simeq \frac{1}{\gamma\sqrt{\pi\Phi}}$$

Substituindo na Equação 14, obtém-se:

$$\gamma = \sqrt{\frac{C_o^s}{2vC_A^m}} \quad (17)$$

Para validar os pressupostos $\gamma \ll 1$ e $\gamma\sqrt{\Phi} \gg 1$, é necessário que:

$$\sqrt{\frac{vC_o^sD_o}{2C_A^mD_A}} \gg 1$$

$$\frac{D_A}{D_o} \ll \frac{C_o^s}{C_A^m}$$

Com isso, a equação da espessura da camada nitretada é igual a:

$$\xi = \sqrt{\frac{2C_o^sD_o t}{vC_A^m}} \quad (18)$$

Neste cenário, a espessura da camada nitretada não está vinculada à difusão do metal A, pois essa variável se torna praticamente irrelevante, como é possível observar pela Equação 18. Nesse contexto, a formação do AOv ocorre pela difusão do oxigênio para o interior da liga, reagindo com o metal A inicialmente presente na liga a cada instante da fronteira $x=\xi(t)$.

A utilização da primeira hipótese foi abordada no artigo de Huin *et al.* (2022) no qual o autor introduz modelos do tipo Wagner estendidos, uma evolução das equações originais propostas por Wagner. Esses modelos incorporam fatores adicionais, como a influência da fração de óxidos na zona oxidada na difusão de oxigênio e do elemento oxidável, aspectos não contemplados nas equações originais de Wagner. Além disso, o artigo apresenta uma reformulação matemática da abordagem de Leblond (2011), proporcionando uma compreensão mais intuitiva do fenômeno.

Leblond (2011) discute uma variante não linear do modelo clássico de oxidação interna proposto por Wagner. Essa versão aprimorada leva em consideração a existência de barreiras de difusão criadas por precipitados e, mesmo sendo não linear, mantém uma solução analítica. A solução obtida revela uma transição abrupta e descontínua da oxidação interna para a formação de uma camada oxidada externa. Essa transição ocorre quando a fração de precipitados de óxido atinge um valor crítico, o qual pode ser calculado explicitamente em termos dos volumes específicos da matriz e do óxido.

Em suma, as equações trabalhadas por Huin *et al.* (2022) representam uma extensão das formulações originais de Wagner, considerando variáveis adicionais para antecipar a transição da oxidação interna para a oxidação externa em metais e ligas. Huin *et al.* (2022) conclui que esses modelos são ferramentas úteis para prever a espessura da camada de óxido formada na superfície do material, destacando a importância de validar experimentalmente as previsões feitas pelos modelos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. FeAl40 Grau 3

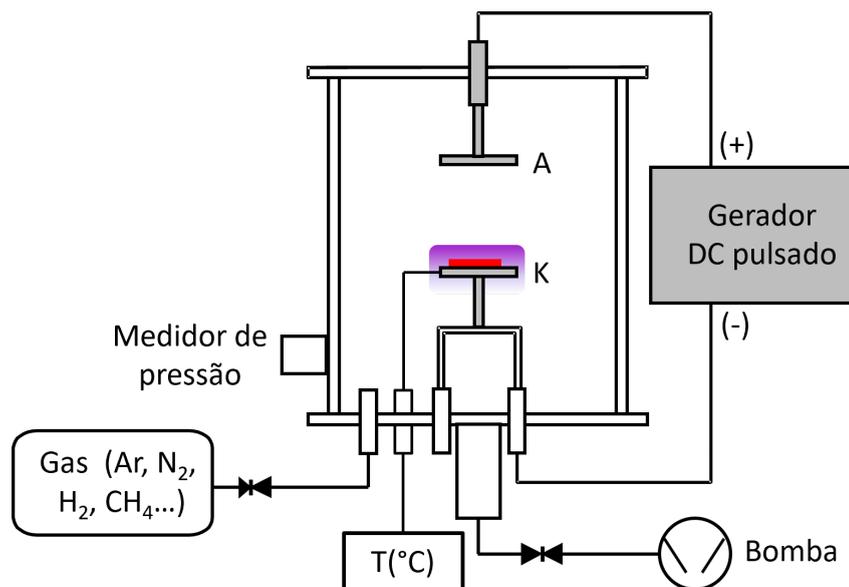
O material sob investigação é uma liga intermetálica de alumínio (24% Fe - 24% Al - 0,11% Zr - 15 ppm B em peso), conhecida como FeAl40 Grau 3. Essa liga é inicialmente submetida a um processo de atomização utilizando gás argônio e, em seguida, passa por um processo de trituração por esferas de aço em um moinho de bolas para obter grãos muito finos, na faixa de dezenas de nanômetros. Posteriormente, é submetida a um processo de extrusão a quente a 1100°C para a fabricação de barras cilíndricas com diâmetros variando entre 10 e 40 mm, conforme discutido por Moret *et al.* (1996).

4.2. PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

4.2.1. Nitretação das amostras

O processo de nitretação foi realizado em um reator de plasma DC, como mostra a Figura 6, no qual as amostras foram posicionadas em um suporte apoiado em um termopar e este conjunto formou o cátodo do sistema.

Figura 6 - Desenho esquemático do reator de plasma DC



Fonte: adaptado de Martin *et al.* (2018).

A decapagem é o processo de limpeza por plasma da superfície da amostra, que é realizado anteriormente a nitretação com o objetivo de eliminar óxidos e contaminantes. O processo foi realizado em uma atmosfera de 60% Ar e 40% H₂ sob uma pressão de 180 Pa. Assim, a limpeza é realizada pela pulverização catódica e pela atmosfera redutora por conta da alta concentração de H₂. O tempo do processo de decapagem é de acordo com a temperatura que foi realizada a nitretação, sendo assim a decapagem ocorre durante o processo de aquecimento do reator até atingir a temperatura que será realizada a nitretação.

Para o processo de nitretação é trocada a atmosfera que na decapagem era de 60% Ar e 40% H₂ para uma atmosfera de 95% N₂ e 5% de H₂ sob uma pressão de 180 Pa/ 1,35 torr usando um gerador CC pulsado de 800 Hz com uma relação de ciclo de trabalho de 0,8. Foram selecionadas algumas temperaturas e tempo para o processo, como mostra a Tabela 3. Após o processo de nitretação (resfriamento) as amostras são mantidas no mesmo fluxo de gases até atingir 100°C e posteriormente são cortados os fluxos mantendo as amostras em vácuo até atingirem a temperatura ambiente.

O tratamento de nitretação por plasma, processo essencial neste estudo, foi realizado em condições variadas, abrangendo quatro temperaturas diferentes e pelo menos três tempos diferentes para cada temperatura. A medição da espessura da camada foi realizada por meio do corte das amostras tratadas e análise das mesmas.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma DC

Plasma Dc				
Amostra	Mistura Gasosa Decapagem	Mistura Gasosa Nitretação	Tempo t (min)	Temperatura T (°C)
FeAl40% Grau 3	60% Ar + 40% H ₂	95% N ₂ + 5% H ₂	5	400
			15	500
			30	600
			120	645
			240	
			480	

Fonte: Autoria própria.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização, visando uma compreensão mais detalhada da microestrutura. O objetivo é elucidar os mecanismos de nitretação e o processo de difusão do nitrogênio na liga FeAl40 Grau 3.

4.3.1.Preparação metalográfica

As amostras foram seccionadas ao meio para possibilitar a análise da seção transversal, com o propósito de mensurar a espessura da camada nitretada. Após o corte, as peças foram embutidas, lixadas até a granulometria 2400 e submetidas à etapa de polimento. O polimento foi conduzido utilizando diamantes em suspensão, começando com partículas de 3 μ m e concluindo com partículas de 1 μ m, e posteriormente foi realizado um ataque químico com uma solução de 5% Vol. de ácido perclórico e 95% Vol. de ácido acético.

4.3.2.Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram executadas utilizando um microscópio Philips XL30 S-FEG, operando com uma voltagem de aceleração de 25 kV. Foi utilizado o modo de imagem de elétrons retroespalhada (BSE) para examinar a composição e a topografia das amostras, fornecendo informações sobre a densidade e a composição.

4.3.3.Microanalisador por Sonda de Elétrons (EPMA)

As observações foram realizadas em um microanalisador de elétrons JEOL JXA 8530-F, operando a 15 kV com uma corrente de sonda de 30 nA. O principal objetivo da EPMA foi realizar medições de perfil de profundidade, visando determinar a distribuição elemental de nitrogênio (N), ferro (Fe) e alumínio (Al) ao longo da amostra. Esse processo foi executado diretamente na seção transversal do material, desde a superfície superior da camada nitretada até o substrato subjacente, com uma resolução espacial de 1 μ m entre cada ponto de medição.

Afim de assegurar a precisão quantitativa das medições, os analisadores foram calibrados, sendo utilizado o Al₂O₃ para quantificar a quantidade de alumínio (Al), enquanto o ferro (Fe) e o nitrogênio (N) foram quantificados empregando um padrão de γ 'Fe₄N.

A combinação desta técnica com outras, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX), contribui para uma compreensão da estrutura e composição do material em estudo, fortalecendo, assim, dados quantitativos da composição elemental (nitrogênio, ferro, alumínio) com perfis de profundidade.

4.3.4. Difração de Raios-X de Incidência Rasante (GIXRD)

Difração de Raios-X de Incidência Rasante (GIXRD, do inglês Grazing Incidence X-Ray Diffraction) foi aplicada utilizando o difratômetro INEL CPS 120, com o objetivo de determinar as fases cristalinas presentes na camada nitretada, proporcionando a análise da estrutura do material. Utilizando radiação incidente de Co-K α , com um comprimento de onda específico ($\lambda = 0,17903$ nm), e vários ângulos de incidência ($\alpha = 6^\circ$ e 3°), os padrões GIXRD registraram informações na faixa angular de $2\theta = 30^\circ - 115^\circ$ com o uso de um passo de $0,027^\circ$ e um tempo de 25 segundos por passo. Essa abordagem ofereceu uma compreensão sobre a estrutura cristalina da camada nitretada.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Tomografia por Sonda Atômica (APT)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Tomografia por Sonda Atômica (APT, do inglês Atom Probe Tomography) foram empregadas para investigações em escalas micro e nanométricas de composição. A preparação dos espécimes foi realizada dentro da camada nitretada, empregando um microscópio de feixe iônico focalizado (FIB, do inglês Focused Ion Beam) Zeiss® NVision-40. Para as análises de TEM, folhas foram extraídas de seções transversais polidas, dispostas perpendicularmente à superfície da amostra, no ponto médio entre a superfície e o volume da amostra. Quanto à APT, espécimes foram retirados da mesma seção transversal, porém paralelamente à superfície, a uma profundidade específica de $3 \pm 0,1$ μm .

Utilizando um microscópio JEOL ARM 200 operando a 200 kV, as observações de MET permitiram observações detalhadas da estrutura interna da amostra. No modo de varredura (STEM, do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy), análises EDS (mapas elementares EDS) foram obtidas por meio de um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia DRY SD30VG. A sonda de análise, com um diâmetro de 7 nanômetros, permitiu a focalização em áreas extremamente pequenas da amostra, possibilitando uma

resolução espacial. Cada ponto de análise foi investigado com um tempo de permanência de 5 milissegundos, garantindo uma análise sensível e aquisição de dados de alta qualidade.

Por meio da APT, conduzida em um equipamento CAMECA-LEAP 4000 HR, foram obtidas informações tridimensionais da composição atômica. A análise ocorreu em condições controladas, com uma temperatura base de 80 Kelvin (-193,15 graus Celsius). Este ambiente refrigerado contribuiu para estabilizar a amostra, minimizando vibrações e otimizando a resolução da análise. A taxa de repetição de pulso foi fixada em 200 kHz, indicando que 200.000 pulsos de íons foram disparados por segundo durante a análise. Além disso, a taxa média de detecção foi ajustada para 0,1%, representando a eficiência do instrumento em identificar átomos individuais na amostra.

Essas técnicas avançadas de caracterização permitiram uma investigação das propriedades estruturais e composicionais da camada nitretada, revelando informações cruciais em escalas micro e nanométricas.

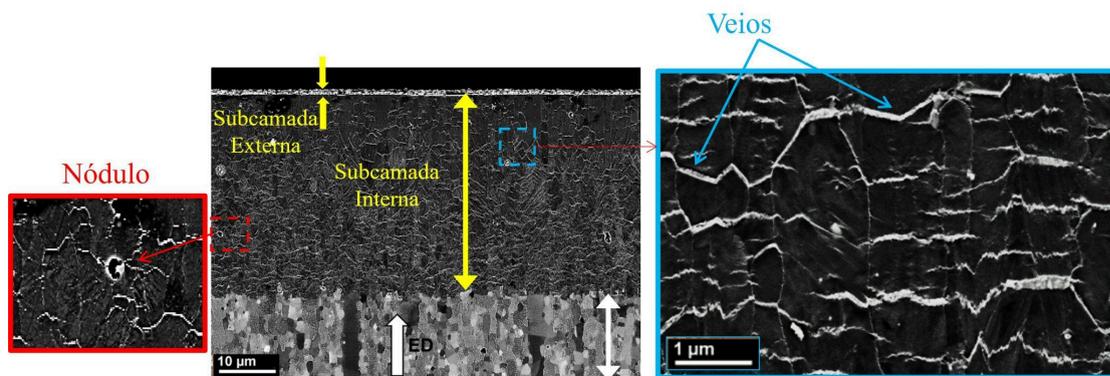
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA

No decorrer deste trabalho, é relevante ressaltar que a parte do estudo da microestrutura da camada nitretada já foi previamente abordada e publicada por Martin *et al.* em 2016. A contribuição desses autores à compreensão da microestrutura da camada nitretada fornece uma base sólida para a continuidade desta pesquisa. Dessa forma, a integração do trabalho prévio de Martin *et al.* na análise da microestrutura da camada nitretada se configura como um alicerce fundamental para a construção e aprofundamento das discussões apresentadas neste Trabalho de Conclusão de Curso.

A micrografia eletrônica de varredura (MEV) pode proporcionar uma visão detalhada da estrutura da camada nitretada, revelando a presença de duas subcamadas distintas ao longo de sua profundidade, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Micrografia da amostra detalhando a subdivisão da camada nitretada



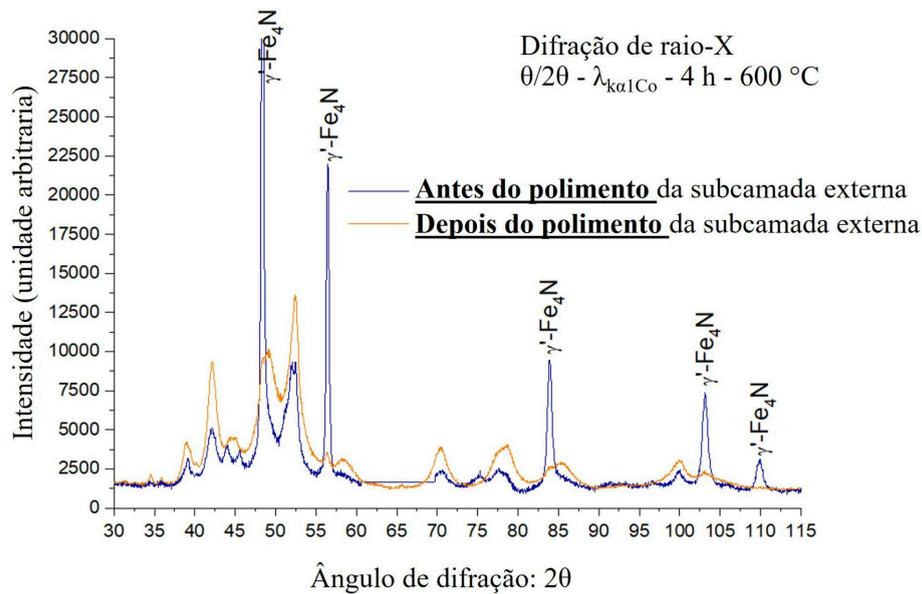
Fonte: Adaptada de MARTIN *et al.*, 2016.

5.1.1. Estrutura da Subcamada Externa

No âmbito desta pesquisa, procedeu-se ao polimento da superfície do material em análise, visando exclusivamente a remoção da subcamada externa. Previamente a esse processo, realizou-se uma caracterização da superfície por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX). Os resultados revelaram a presença de picos associados ao nitreto de ferro gama (γ' -Fe₄N). Após o polimento, conduziu-se uma segunda análise por DRX, evidenciando

a ausência dos mencionados picos, como mostra a Figura 8. Esta observação indica a eficácia do procedimento na remoção da subcamada externa.

Figura 8 - Gráfico comparativo do DRX antes e após o polimento da subcamada externa

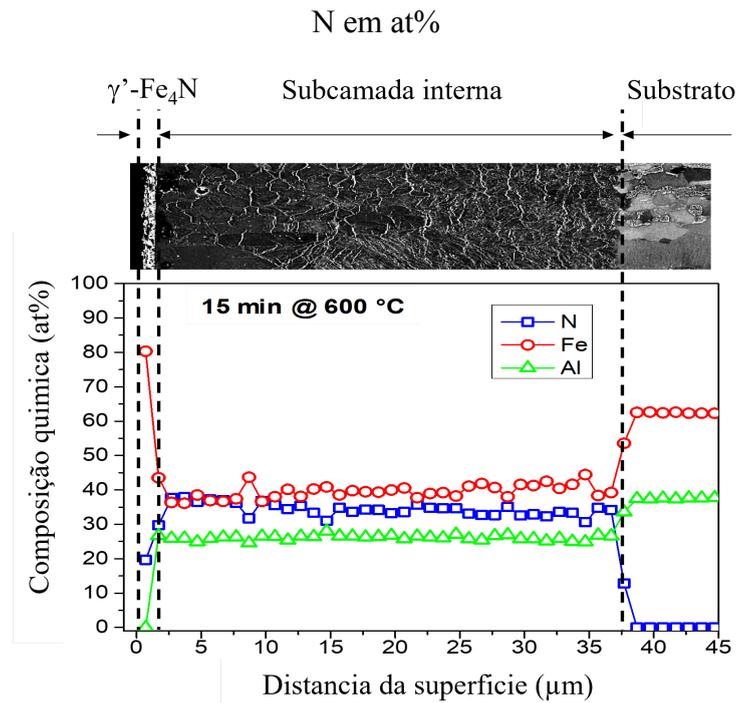


Fonte: Autoria própria - Institut Jean L'amour.

O perfil de composição química, abordado na Figura 9, obtido por meio da Análise de Microsonda Eletrônica (EPMA) ao longo da seção transversal, revelou concentrações aproximadas de 80% de ferro (Fe) e 20% de alumínio (Al). Essa concentração é consistente com a presença da fase γ' -Fe₄N, como analisado anteriormente por Difração de Raios-X (DRX). A detecção do Fe₄N na subcamada externa de ligas FeAl40% nitretadas já foi documentada em outros estudos, como o de Spies *et al.* (2022).

De acordo com Spies *et al.* (2022), a presença do Fe₄N na superfície é explicada pela difusão do ferro em direção ao nitrogênio (N) presente na superfície. Esse processo de difusão é possível devido à alta temperatura durante a nitretação, que facilita a mobilidade dos átomos de ferro, e ao alto potencial de nitretação (KN), que mantém uma alta concentração de nitrogênio na superfície. Essa combinação de condições favorece a formação da fase γ' -Fe₄N na subcamada externa da liga FeAl40%, corroborando com os resultados obtidos na presente análise.

Figura 9 - Composição química determinada pelo EPMA para os elementos Fe, Al e



Fonte: Adaptada de MARTIN *et al.*, 2016.

No entanto, há um debate em relação ao destino dos átomos de alumínio (Al) provenientes da liga, que são rejeitados da subcamada externa, dado a ausência ou baixa concentração encontrada pelo DRX. Uma das possibilidades discutidas é a hipótese da sublimação do alumínio, decorrente das condições extremas do processo de nitretação empregado, que envolve altas temperaturas (próximas ao ponto de fusão do alumínio), juntamente com baixa pressão.

5.1.2. Estrutura da Subcamada Interna

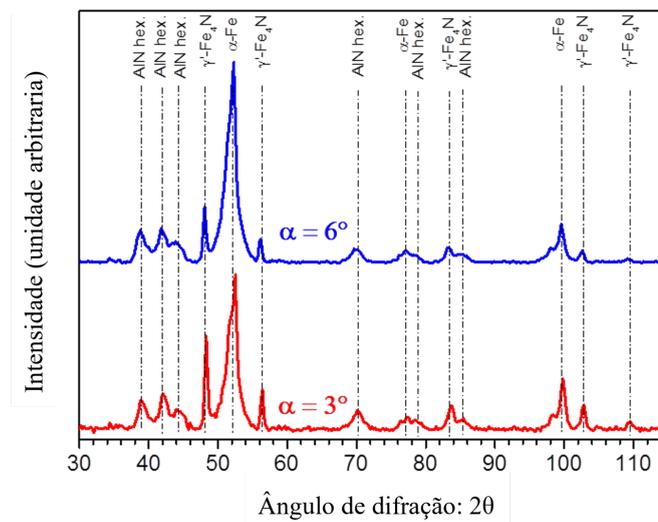
A análise de perfil de concentração química, conduzida por EPMA, revelou uma composição notável na subcamada interna, destacando concentrações de 36 a 40 at.% de ferro (Fe), 33 a 38 at.% de nitrogênio (N), e 24 a 26 at.% de alumínio (Al), conforme evidenciado na Figura 9. Esta distribuição química significativa fornece uma base sólida para a compreensão da complexidade da composição da camada nitretada.

A técnica de GIXDR, como ilustrado na Figura 10, confirma a presença simultânea de AlN hexagonal e α -Fe ferrita na subcamada interna do material. É importante ressaltar que, apesar da presença do nitreto de ferro gama (Fe_4N) nos dados de GIXDR, como discutido

anteriormente, sua concentração prevalece na subcamada externa, evidenciada pelo aumento significativo na intensidade dos picos à medida que o ângulo de difração diminui.

Dessa forma, conclui-se que a subcamada interna é composta por uma fase de ferrita (Fe- α) e outra de nitreto de alumínio (AlN hexagonal), consolidando a compreensão da estrutura e composição dessa região específica da camada nitretada.

Figura 10 - Gráfico de composição de fases medidas por DRX nos ângulos de incidência de $\alpha = 6^\circ$ e 3°



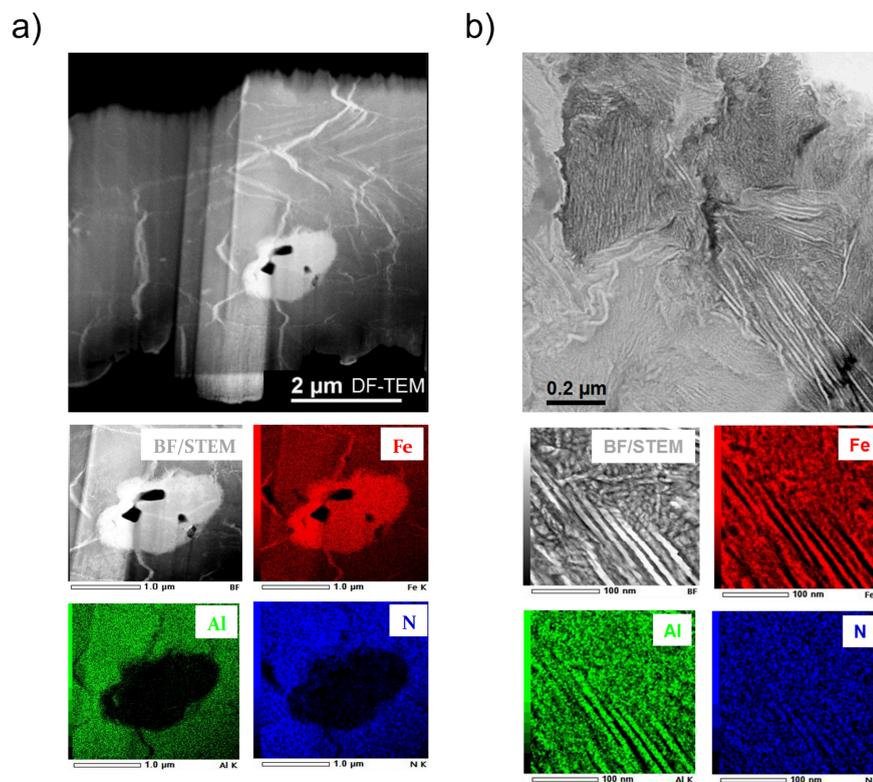
Fonte: Traduzida de MARTIN *et al.*, 2016.

A concentração atômica do nitrogênio (N) foi identificada como sendo superior à concentração atômica do alumínio (Al), indicando um excesso de nitrogênio, que pode ser analisado na Figura 9. Esta observação sugere que há mais nitrogênio presente do que o necessário para a formação de AlN. A disparidade entre as concentrações ultrapassa 5 at.%, o que não pode ser explicado unicamente pelo nitrogênio presente na fase sólida de α -Fe, cujo máximo é de 0,4 at.%. A literatura científica oferece sugestões quanto aos possíveis locais de retenção desse excesso, no trabalho Martin *et al.* (2016) são fornecidas algumas possibilidades para esse evento, como defeitos cristalinos, contornos de grãos, interfaces de fases e na estrutura tensionada da ferrita (Fe- α). Este achado ressalta a complexidade da interação entre os elementos e fases presentes, abrindo caminho para futuras investigações visando compreender os mecanismos subjacentes a essa distribuição anômala de nitrogênio.

A análise dos nódulos e dos veios foi conduzida por meio de mapas elementares STEM/EDS, exibindo a distribuição espacial de Fe, Al e N. Conforme evidenciado na Figura

11a), os nódulos são predominantemente constituídos por Fe, apresentando pequenos poros em seu interior. Esses nódulos estão localizados nas interseções dos contornos dos grãos, sugerindo uma possível precipitação do Fe nesta região. Martin *et al.* (2016) discute potenciais razões para a presença de poros nos nódulos, indicando que a formação de gás N₂, proveniente do excesso de nitrogênio (N) presente na fase ferrítica (Fe- α) do nódulo, é a explicação mais plausível. Na Figura 11b), observa-se os veios na microestrutura, evidenciando uma alternância de lamelas ricas em Fe e lamelas ricas em Al e N.

Figura 11 - Mapas elementares STEM / EDS mostrando a distribuição espacial de Fe, Al e N a) nos nódulos b) nos veios

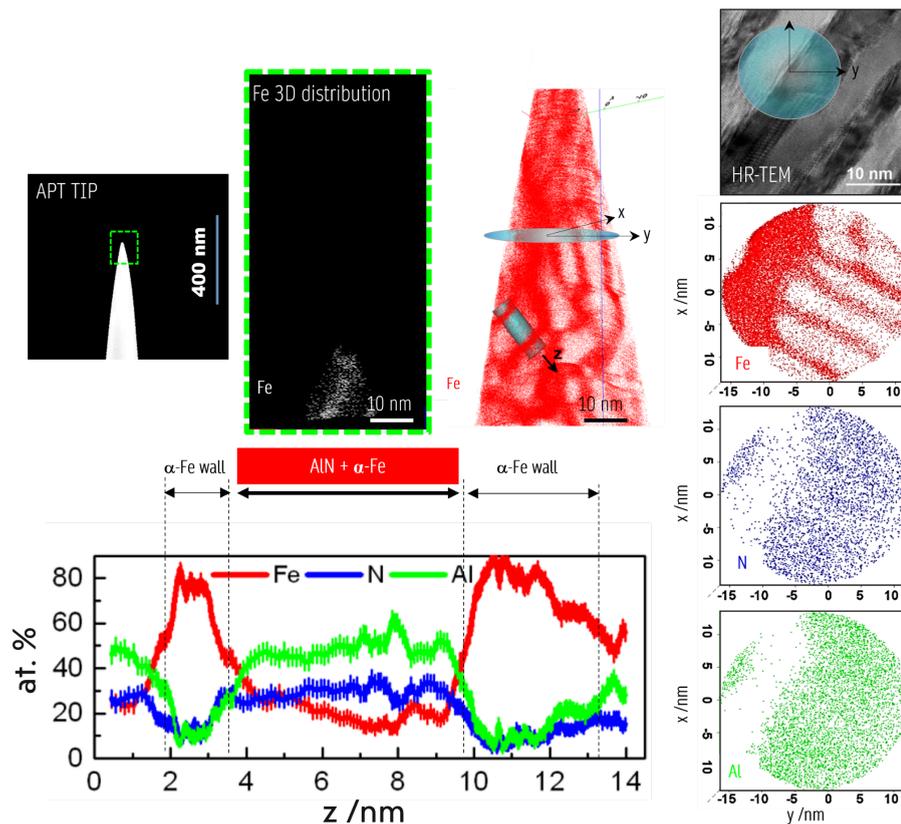


Fonte: Adaptado de MARTIN *et al.*, 2016.

Para uma investigação detalhada das microestruturas das lamelas, foram conduzidas análises por Tomografia por Sonda Atômica (APT) para explorar escalas micro e nanométricas. Conforme ilustrado na Figura 12, a distribuição dos elementos Fe, N e Al foi examinada, revelando a presença de ferro (Fe) no interior das lamelas de AlN-hexagonal. Esse achado indica uma estrutura composta por lamelas mais finas de AlN-hexagonal intercaladas com lamelas de ferrita (Fe- α). As lamelas mais finas exibem uma orientação perpendicular às lamelas inicialmente analisadas, configurando uma estrutura alternada de lamelas de

AlN-hexagonal com uma espessura aproximada de 4 nanômetros, seguidas por lamelas de ferrita (Fe- α) com espessura próxima de 2 nanômetros.

Figura 12 - Análise 3D da distribuição do Fe, Al e N por meio do microscópio de feixe iônico focalizado (FIB) e as seções analisadas por Tomografia por Sonda Atômica (APT).

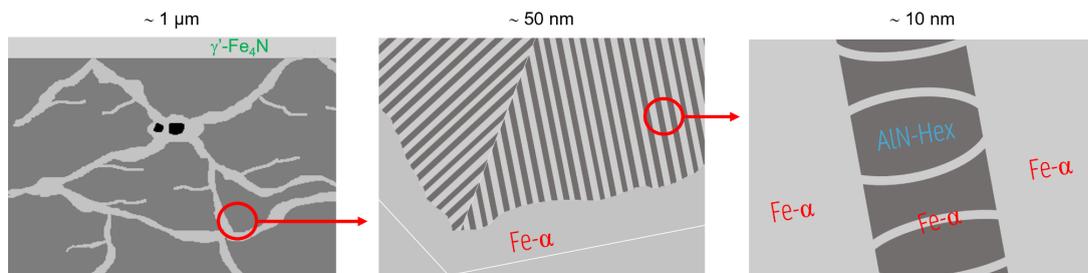


Fonte: Adaptado de MARTIN *et al.*, 2016.

A Figura 13 esquematiza as diversas morfologias encontradas no tratamento de nitretação a plasma da liga FeAl40%, resumindo os pontos abordados em diferentes escalas. Em uma escala de aproximadamente $\sim 1 \mu\text{m}$, podemos observar a camada formada por γ^2 -Fe₄N, seguida pela camada de AlN-hexagonal. Também são visíveis os veios de ferrita (Fe α) e os nódulos (Fe α) com a presença de poros. Ao diminuir a escala para 50 nm, torna-se possível observar a construção em lamelas de AlN-hexagonal e de ferrita (Fe α), perpendiculares aos contornos dos grãos. Em uma escala ainda menor, cerca de 10 nm, torna-se visível que dentro da lamela de AlN-hexagonal, há lamelas menores de ferrita (Fe α) se intercalando com lamelas de AlN-hexagonal, orientadas perpendicularmente às lamelas principais.

A presença de diferentes estruturas em várias escalas destaca a diversidade e a sofisticação do processo de formação da camada nitretada, exemplificando a complexidade dos mecanismos presentes no processo de nitretação da liga FeAl40%.

Figura 13 - Esquemática em diferentes escalas da microestrutura da camada nitretada.

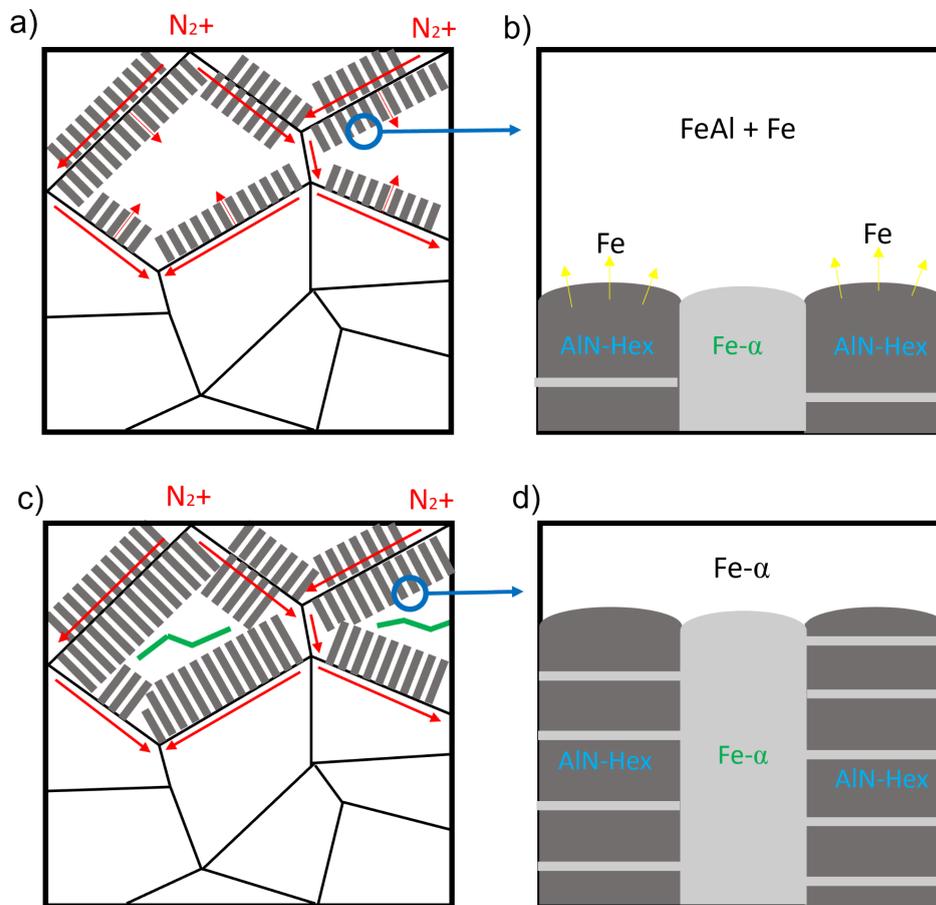


Fonte: Autoria própria.

5.2. MECANISMOS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA NA LIGA FEAL40%

A nitretação tem início com a difusão do nitrogênio para dentro da amostra, ocorrendo de maneira mais rápida ao longo dos contornos de grãos em comparação com a difusão volumétrica dentro do grão, como indicado pelas setas vermelhas na Figura 17a). Na liga FeAl, o alumínio apresenta uma afinidade química com o nitrogênio superior à sua afinidade com o ferro, formando assim o AlN. A interação do nitrogênio com o alumínio na liga FeAl resulta na remoção do alumínio da matriz FeAl, empobrecendo a liga em relação ao alumínio e saturando-a com ferro. Isso conduz a uma precipitação descontínua do AlN e à decomposição do FeAl B2, gerando lamelas de Fe- α , como ilustrado na Figura 17b). Alguns artigos como Hosmani *et al.* (2008) e Schacherl *et al.* (2004) já abordaram o mecanismo da precipitação descontínua na formação de lamelas de CrN no processo de nitretação por plasma de ligas de FeCr e FeCrC.

Figura 17 - Ilustração dos mecanismos presentes na formação das lamelas e dos veios de Fe- α .



Fonte: Autoria própria.

A difusão do nitrogênio continua dentro do grão, através das lamelas de Fe- α , persistindo até o consumo total do alumínio inicialmente presente no grão, conforme previsto pelo modelo teórico para o cálculo da camada nitretada usando as equações de Wagner. A menor concentração de Al (40%at.) em comparação com Fe (60%at.), juntamente com o enriquecimento da matriz FeAl, resulta na formação de veios de Fe- α no centro do grão após o consumo total do Al para a formação do AlN, como representado pela Figura 17 c) e d).

O estudo de Zhang *et al.* (2015) sugere que o alumínio se difunde do interior da célula em direção ao nitrogênio, criando um gradiente de concentração de alumínio no grão, com o centro sendo uma região pobre em Al, levando à formação dos veios de Fe- α abordados neste estudo. No entanto, como discutido na Seção 5.2.2, a difusão do Al na liga FeAl B2 é extremamente baixa, a ponto de ser considerada irrelevante para o cálculo da espessura da camada nitretada.

5.3. ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA

5.3.1. Espessura experimental

A abordagem abrangente permitiu uma investigação dos efeitos do tempo e da temperatura de processamento na espessura resultante da camada nitretada. A Tabela 4 destaca de maneira evidente a significativa influência da temperatura em comparação com o tempo no processo de nitretação. As amostras nitretadas a 400°C por 16 horas apresentam, em média, uma espessura de camada nitretada de 30µm. No entanto, é notável que, ao aumentar a temperatura para 600°C, apenas 15 minutos são suficientes para atingir uma espessura de 36µm. Essa diferença ressalta a resposta mais pronunciada da espessura da camada nitretada às variações de temperatura em comparação com alterações no tempo de tratamento.

Tabela 4 - Espessura da Camada Nitretada em Função da Temperatura e Tempo.

Tempo (min)	Temperatura de tratamento			
	400°C	500°C	600°C	645°C
5	-	-	25µm	-
15	-	-	36µm	-
30	-	25µm	40µm	48,5µm
120	8µm	30µm	60µm	75µm
240	12µm	41µm	75µm	95µm
480	20µm	59µm	100µm	126µm
960	30µm	-	135µm	-
2880	40µm	-	-	-

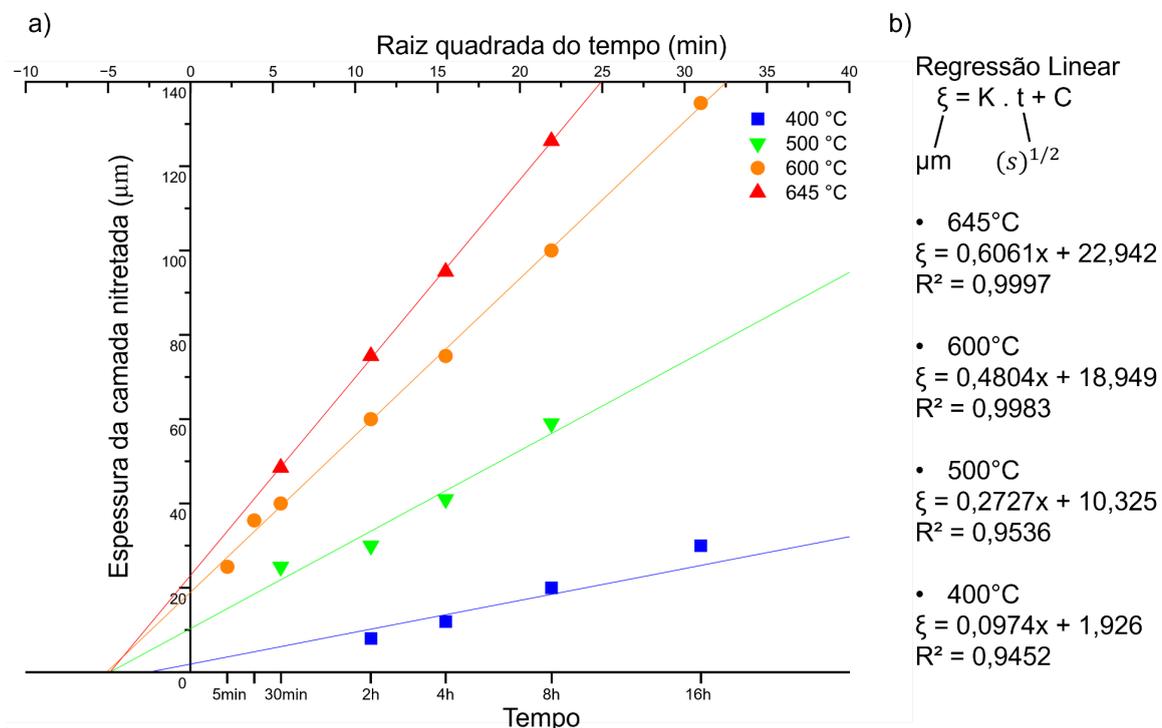
Fonte: Autoria própria.

A predominância da influência da temperatura pode ser atribuída não apenas à sua influência na difusão do nitrogênio (N) na fase de ferro alfa, mas também à sua intervenção sobre a concentração do nitrogênio nessa fase. A maior temperatura não apenas acelera a difusão do nitrogênio, mas também aumenta a quantidade de nitrogênio que pode ser

incorporada na camada nitretada. Esse entendimento enfatiza a importância crítica da temperatura como um fator chave no controle e otimização do processo de nitretação.

Ao analisar os dados representados na Figura 14a), que retrata a constante de crescimento da camada nitretada em relação ao tempo e temperatura, observamos que a linha correspondente à constante de crescimento cruza o eixo do tempo em valores negativos. Esse fenômeno sugere que, instantes antes do início do processo de nitretação, a amostra já possuía uma camada nitretada. Uma explicação plausível para esse cenário é a possível contaminação das paredes do reator com nitrogênio, proveniente de tratamentos de nitretação anteriores ao experimento em questão. Durante a etapa de decapagem, é possível que o nitrogênio presente nas paredes do reator tenha se difundido na amostra, antecipando o processo de nitretação. A espessura pré-nitretada pode ser estimada a partir da constante na equação da regressão linear, conforme evidenciado na Figura 14b).

Figura 14 - a) Espessura da camada nitretada em função do tempo e da temperatura para a liga FeAl40% b) Valores das variáveis da regressão linear (constante de crescimento K e a camada pré-nitretada) junto com o coeficiente de determinação (R^2).



Fonte: Autoria própria.

Assim, os valores obtidos pela regressão linear para a constante de crescimento K_{exp} , ilustrados pela Tabela 5, serão utilizados como parâmetros para a comparação com o modelo teórico.

Tabela 5 - Constante de crescimento da camada nitretada (K_{exp}) em função da temperatura.

Temperatura (°C)	K_{exp} (m.s ^{1/2})
400	0,974.10 ⁻⁷
500	2,727.10 ⁻⁷
600	4,804.10 ⁻⁷
645	6,061.10 ⁻⁷

Fonte: Autoria própria.

5.3.2. Espessura teórica

Assumindo um problema unidirecional na direção x, consideramos uma atmosfera externa contendo nitrogênio (N) e uma liga de FeAl 40%, resultando na difusão de nitrogênio para dentro da liga e uma difusão interna de alumínio (Al) para a formação de AlN.

Levando em consideração as notas de Wagner, conclui-se que não há presença da forma dissolvida dos dois elementos, criando um limite para a formação de AlN, denotado por $\xi(t)$. Portanto, em $0 < x < \xi(t)$, há uma diminuição na concentração do produto solúvel de nitrogênio, denotado por C_N , que passa a ser igual a zero em $\xi(t)$. Por outro lado, o produto solúvel do alumínio, denotado por C_{Al} , diminui em direção a $\xi(t) < x < +\infty$ e torna-se igual a zero no ponto $\xi(t)$.

Aplicando a segunda lei de Fick, é possível escrever a Equação 3 sendo:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \right) \quad \text{de } 0 \leq x < \xi(t) \quad (19)$$

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Al} \frac{\partial C_{Al}}{\partial x} \right) \quad \text{de } 0 \leq x < \xi(t) \quad (20)$$

Condições de contorno:

$$C_N(x, 0) = 0$$

$$C_{Al}(x, 0) = C_{Al}^c$$

$$C_N(0, t) = C_N^s$$

$$C_{Al}(+\infty, t) = C_{Al}^c$$

$$C_N[\xi(t), t] = C_{Al}[\xi(t), t] = 0$$

Assim, o fluxo de nitrogênio em um instante infinitesimal antes de $\xi(t)$, denotado como $\xi(t)^-$, pode ser escrito usando a primeira lei de Fick como $D_N(\partial C_N) / \partial x$. Por outro lado, o fluxo de massa de alumínio ocorre na direção oposta do nitrogênio, como descrito pela equação $D_{Al}(\partial C_{Al}) / \partial x$. Assim, é possível obter

$$-D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} [\xi(t)^-, t] = D_{Al} \frac{\partial C_{Al}}{\partial x} [\xi(t)^+, t] \quad (21)$$

Para analisar a posição da frente de precipitação, será utilizada a Equação 4 parabólica previamente abordada por Wagner, na qual γ é um parâmetro adimensional que será calculado posteriormente, assim ao aplicar a Equação 4 ao problema atual, temos:

$$\xi(t) = 2\gamma\sqrt{D_N t} \quad (22)$$

Na Equação 21 o valor de ν por ser substituído como 1 por conta da proporção estequiométrica de nitrogênio (N) e alumínio (Al) na formação do nitreto de alumínio (AlN). Com as condições de contorno e a utilização da Equação 22 parabólica temos as Equações 5-7 no formato

$$\frac{C_N(x,t)}{C_N^s} = 1 - \frac{\text{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_N t}}\right]}{\text{erf}\gamma} \quad (23)$$

$$\frac{C_{Al}(x,t)}{C_{Al}^c} = 1 - \frac{\text{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Al} t}}\right]}{\text{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi})} \quad (24)$$

$$\Phi = \frac{D_N}{D_{Al}} \quad (25)$$

Assim, ao substituir as Equações 23 e 24 na Equação 21, obtemos

$$\frac{e^{\gamma^2} \text{erf}\gamma}{\sqrt{\Phi} e^{\gamma^2 \Phi} \text{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi})} = \frac{C_N^s}{C_{Al}^c} \quad (26)$$

Para determinar qual equação de γ , a Equação 15 ou a Equação 17, é realmente necessário garantir que as desigualdades de cada hipótese sejam satisfeitas. Para tal, é

necessário determinar os valores de difusão do alumínio na liga FeAl B2 (D_{Al}) e do nitrogênio na fase Fe- α (D_N). Os valores de difusão podem ser calculados usando a equação de Arrhenius, que leva em consideração o fator exponencial independente da temperatura (D_0), a energia de ativação da difusão (Q) e a constante de gás (R) para cada caso específico.

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (27)$$

Para prosseguir com os cálculos, os valores apropriados para D_0 , Q e R devem ser substituídos na equação de Arrhenius para obter os valores de difusão para alumínio e nitrogênio em suas respectivas temperaturas.

A Tabela 6 compila os dados de D_0 , Q e R para o alumínio, os quais foram obtidos de Salamon e Mehrer (2021), enquanto os dados para o nitrogênio foram retirados do trabalho de Torchane *et al.* (1996).

Tabela 6 - Parâmetros para o cálculo da difusão do nitrogênio e do alumínio em função da temperatura.

T(K)	R	Q(N)	$D_0(N)$	D_N	Q(Al)	$D_0(Al)$	D_{Al}
673	8,314	77900	6,6 E-7	5,9313 E-13	255000	0,0032	5,16068 E-23
773	8,314	77900	6,6 E-7	3,5921 E-12	255000	0,0032	1,87576 E-20
873	8,314	77900	6,6 E-7	1,4399 E-11	255000	0,0032	1,76627E-18
918	8,314	77900	6,6 E-7	2,4369 E-11	255000	0,0032	9,88562E-18

Fonte: Autoria própria.

Após obter os valores de D_N e de D_{Al} é necessário analisar C_N e C_{Al} para comparar a fração C_N/C_{Al} com a fração D_{Al}/D_N e assim, confirmar as inequações $\gamma \ll 1$ e $\gamma\sqrt{\Phi} \gg 1$ que tem como condições

$$\sqrt{\frac{C_N^s D_n t}{2C_{Al}^c D_{Al}}} \gg 1$$

e por tanto

$$\frac{D_{Al}}{D_N} \ll \frac{C_N^s}{C_{Al}^c} \ll 1$$

A análise da concentração de nitrogênio no ferro alfa revela uma tendência crescente com o aumento da temperatura, alcançando seu pico em 590°C, onde a concentração atinge

0,4 at.%, conforme discutido na seção 3.2.1. No entanto, o autor Göhring *et al.* (2016) destaca uma variação nos valores ao apresentar uma concentração de 0,44 at.% a uma temperatura ligeiramente superior, 593°C. Porém, nesse estudo manteve-se o uso dos valores da concentração de nitrogênio na fase Fe- α apresentados por Goldbeck e Kubaschewski (1982) e a concentração de alumínio é de 40%at. que está presente na liga FeAl 40% B2. Assim, os valores referentes a C_N e as frações C_N/C_{Al} e D_{Al}/D_N para cada temperatura estão expressos na Tabela 7.

A análise da Tabela 7 revela uma discrepância notável nas concentrações de alumínio (40 at.%) em comparação com o nitrogênio (0,1 a 0,38 at.%), entretanto, esta disparidade é compensada pela significativa diferença nas taxas de difusão entre os dois elementos. A inequação é preservada devido à magnitude substancialmente diferente das taxas de difusão do nitrogênio e do alumínio, com isso a contribuição da difusão do alumínio pode ser omitida com segurança.

Tabela 7 - Análise comparativa da concentração e difusão de alumínio na liga Fe-Al B2, concentração e difusão de nitrogênio em ferro alfa em diferentes temperaturas, e a razão entre valores.

T(K)	D_{Al}	C_{Al}	D_N	C_N	C_N/C_{Al}	D_{Al}/D_N
673	5,16068 E-23	40	5,93125 E-13	0,1	0,0025	8,70082 E-11
773	1,87576 E-20	40	3,59208 E-12	0,21	0,00525	5,22195E-09
873	1,76627E-18	40	1,43995 E-11	0,38	0,0095	1,22662E-07
918	9,88562E-18	40	2,43689 E-11	0,36	0,009	4,05665E-07

Fonte: Autoria própria.

Assim, como comentado na Seção 3.4, é possível simplificar Equação 26 para:

$$\gamma = \sqrt{\frac{C_N^s}{2C_{Al}^c}} \quad (28)$$

Substituindo a Equação 28 na Equação 22, obtém:

$$\xi(t) = \sqrt{\frac{2C_N^s D_N t}{C_{Al}^c}} \quad (29)$$

Portanto, a Equação 29 depende essencialmente da concentração de nitrogênio (N) na fase de ferro alfa, da difusão do nitrogênio nessa fase, e da concentração de alumínio presente na fase FeAl, sem considerar a difusão do alumínio. Assim, a formação do nitreto de alumínio (AlN) ocorre predominantemente através dos átomos de alumínio (Al) inicialmente presentes.

O aspecto relevante para a comparação da análise teórica com a análise experimental é a constante de crescimento da camada nitretada em função do tempo. A constante pode ser obtida através da equação da espessura (Equação 22), que pode ser expressa como:

$$\xi(t) = K_{Wagner} \sqrt{t} \quad (30)$$

onde K_{Wagner} é a constante de crescimento da camada. Com isso, a constante pode ser definida como:

$$K_{wagner} = \sqrt{\frac{2 C_N^s D_N}{C_{Al}^c}} \quad (31)$$

Dessa maneira, a Tabela 8 apresenta os valores da constante de crescimento para cada temperatura investigada.

Tabela 8 - Constante teórica de crescimento da camada nitretada (K_{wagner}) em função da temperatura.

Temperatura(°C)	400	500	600	645
$K_{wagner} (m.s^{1/2})$	$0,517432.10^{-7}$	$1,89751.10^{-7}$	$5,30385.10^{-7}$	$6,53581.10^{-7}$

Fonte: Autoria própria.

Apesar da diminuição gradual da concentração máxima acima de 590°C, a difusão do nitrogênio no ferro alfa continua a aumentar, conforme abordado na Tabela 6. Este fenômeno, no qual a concentração máxima diminui enquanto a difusão aumenta, desempenha um papel crucial no aumento da espessura da camada nitretada com o aumento da temperatura, persistindo mesmo com a diminuição da concentração de nitrogênio, como demonstrado na Tabela 8. Essa complexidade ressalta a importância de se atentar na utilização da Equação 31, uma vez que a temperatura não afeta apenas os valores da difusão do nitrogênio, mas também a concentração máxima de nitrogênio na fase.

5.3.3.Comparação

Comparando a relação experimental entre a razão de espessura e a raiz quadrada do tempo de tratamento (K_{exp}) com os valores calculados teoricamente pela Equação 31 (K_{wagner}), é possível avaliar sua concordância pela Tabela 9. A diferença relativa entre K_{exp} e K_{wagner} foi analisada e variou com a temperatura. A maior diferença relativa, a 47%, foi observada a uma temperatura de 400°C, enquanto a menor diferença relativa, a 8%, ocorreu a uma temperatura de 645°C.

Curiosamente, à medida que a temperatura aumentou, houve uma tendência para que o erro relativo diminuísse, como observado na Tabela 9. Os valores de Wagner nas temperaturas de 400°C e 500°C deram abaixo do valor encontrado experimentalmente, já para as temperaturas de 600°C e 645°C o valor teórico foi superior ao experimental, como ilustrado pela Figura 15 .

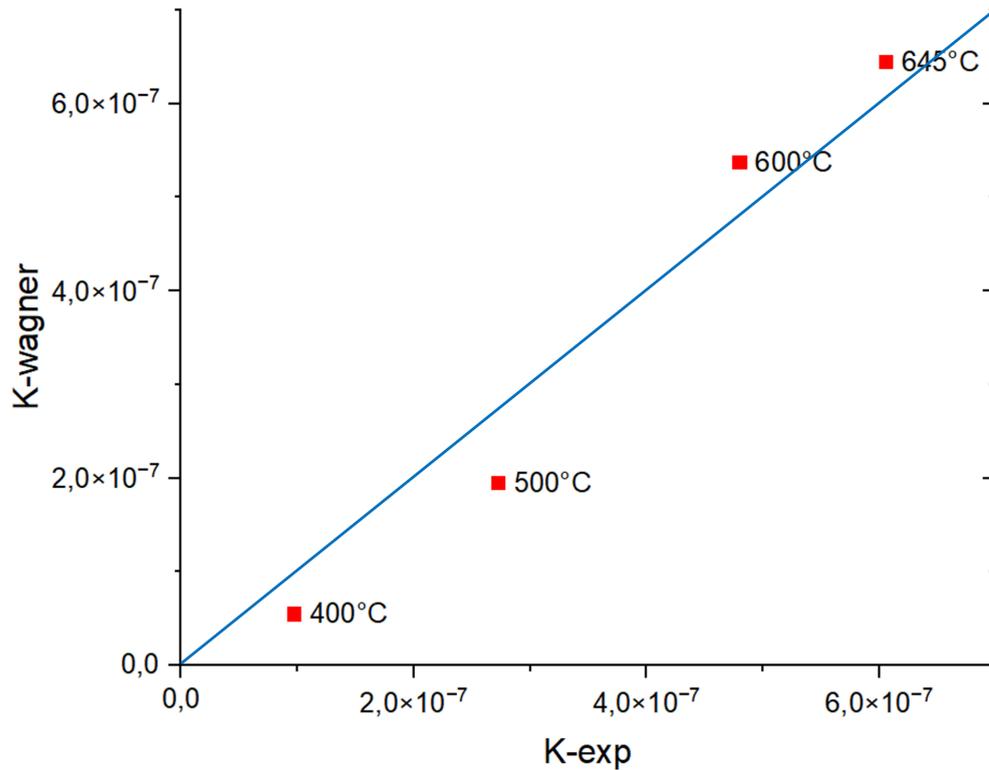
Tabela 9 - Tabela dos valores experimentais e teóricos das constantes de crescimento da camada nitretada.

Temperatura (°C)	K_{exp} (m.s ^{1/2})	K_{wagner} (m.s ^{1/2})	Diferença percentual relativa
400	0,974.10 ⁻⁷	0,517432.10 ⁻⁷	47%
500	2,727.10 ⁻⁷	1,89751.10 ⁻⁷	30%
600	4,804.10 ⁻⁷	5,30385.10 ⁻⁷	10%
645	6,061.10 ⁻⁷	6,53581.10 ⁻⁷	8%

Fonte: Autoria própria.

Uma explicação plausível para esse comportamento poderia ser a variação na concentração de nitrogênio dentro da fase Fe- α . Vale ressaltar que os valores utilizados para a concentração de nitrogênio foram baseados no diagrama binário de fases Fe-N, enquanto o sistema investigado é um sistema ternário Fe-Al-N. Esta disparidade entre as concentrações assumidas e reais de nitrogênio pode contribuir para as diferenças observadas entre as razões de espessura experimentais e calculadas. Mais investigações sobre a concentração de nitrogênio na fase Fe- α dentro do sistema ternário Fe-Al-N são necessárias para melhor entender e refinar as predições teóricas da razão de espessura.

Figura 15 - Comparação entre K_{exp} (valor experimental) e K_{Wagner} (valor teórico) para cada temperatura analisada.



Fonte: Autoria própria.

Aplicando a Equação 31 e considerando o valor conhecido de C_{Al} , torna-se possível estimar o valor de C_N necessário para atingir os valores observados de K_{exp} , sendo chamado de C_{N-exp} . Esta estimativa envolve utilizar o valor de D_N , C_N e K_{exp} , resultando em

$$C_{N-exp} = \frac{K_{exp}^2 C_{Al}}{2D_N} \quad (32)$$

A Equação 32 pode ser empregada para estimar o valor de C_{N-exp} . No entanto, é crucial notar que, para fazer essas estimativas, é necessário que os pressupostos simplificadores em relação a fração C_N/C_{Al} com a fração D_{Al}/D_N para a confirmação das inequações $\gamma \ll 1$ e $\gamma\sqrt{\Phi} \gg 1$ continuem sendo garantidos. Assim, é possível observar os valores de C_{N-exp} encontrados para cada temperatura na Tabela 10.

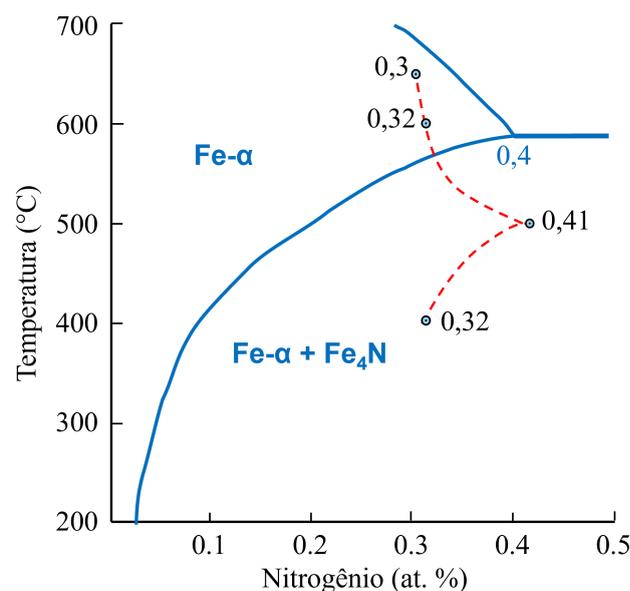
Tabela 10 - Valores para a concentração do nitrogênio no Fe- α ($C_{N\text{-exp}}$) a partir dos K_{exp} para cada temperatura.

T(K)	K_{exp}	D_N	C_{Al}	$C_{N\text{-exp}}$
673	9,74231E-08	5,93E-13	40,00	0,32
773	2,72676E-07	3,59E-12	40,00	0,41
873	4,80416E-07	1,44E-11	40,00	0,32
918	6,06092E-07	2,44E-11	40,00	0,30

Fonte: Autoria própria.

No diagrama binário Fe-N, que considera apenas ferro e nitrogênio, a solubilidade do nitrogênio no ferro alfa é limitada. Isto é devido à natureza da estrutura cristalina do ferro alfa, que tem um arranjo compacto de átomos de ferro. O tamanho e a eletronegatividade do nitrogênio diferem daqueles dos átomos de ferro, dificultando a incorporação do nitrogênio à rede cristalina do ferro alfa. Portanto, a concentração de nitrogênio no ferro alfa no diagrama binário Fe-N é relativamente baixa, variando de 0,1at.% a 0,4 at.%.

Figura 16 - Comparação entre os valores da concentração de nitrogênio no Fe- α retiradas de (GOLDBECK., 1982) e a concentração obtida de por meio da equação de Wagner.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, no diagrama ternário Fe-Al-N, a presença do elemento de liga alumínio (Al) introduz uma nova fase no sistema. A adição de alumínio pode aumentar a capacidade de dissolver nitrogênio, resultando em uma maior concentração de nitrogênio no ferro alfa na região do diagrama ternário Fe-Al-N em comparação com o diagrama binário Fe-N. Esse aumento da concentração de nitrogênio no ferro alfa pode ser um dos fatores que contribuem para o aumento do $C_{N\text{-exp}}$, como mostra a Tabela 10, em comparação com a concentração utilizada no diagrama binário Fe-N. A comparação do C_N com o $C_{N\text{-exp}}$, mostrando uma possível alteração na concentração de nitrogênio no Fe- α , é ilustrada pela Figura 16.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos da nitretação por plasma da liga FeAl40% B2 junto com as análises teóricas para a camada nitretada é possível elencar as seguintes conclusões.

- A utilização das equações de Wagner se mostrou viável para o cálculo da espessura da camada nitretada
- Observou-se que a diferença relativa entre K_{exp} e K_{wagner} é influenciada pela temperatura de tratamento. A maior disparidade (47%) ocorreu a 400°C, enquanto a menor (8%) foi a 645°C, indicando a possibilidade de dois mecanismos de atuação, uma a baixas temperaturas e outra a altas temperaturas.
- Uma tendência de redução na diferença relativa foi notada com o aumento da temperatura, sugerindo uma possível relação com variações na concentração de nitrogênio na fase Fe- α
- Destacou-se a disparidade entre as concentrações de nitrogênio assumidas com base no diagrama binário Fe-N e a encontrada utilizando as equações de Wagner, indicando uma possível alteração na concentração de nitrogênio no Fe- α por conta do sistema ternário Fe-Al-N.
- A análise da regressão linear da constante de crescimento da camada nitretada experimentalmente K_{exp} evidenciou um pré-nitretamento das amostras, possivelmente causada pela contaminação de nitrogênio no reator.
- Observou-se que a dinâmica complexa da nitretação revelou fenômenos como a precipitação descontínua, que está correlacionada com a formação das lamelas de Fe- α e AlN.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões visam aprimorar a compreensão do processo de nitretação em ligas FeAl40% B2 e abrir novas perspectivas para aplicações práticas e desenvolvimentos tecnológicos, dentre elas se destacam:

- Conduzir o processo de nitretação em novas faixas de temperaturas e tempo a fim de garantir uma compreensão mais robusta da relação entre K_{exp} e K_{wagner} .

- Realizar um estudo específico para avaliar a possível presença de nitrogênio residual ou outras fontes de contaminação antes do início formal do processo de nitretação.
- Realizar estudos mais aprofundados sobre a concentração de nitrogênio na fase Fe- α dentro do sistema ternário Fe-Al-N, incorporando dados experimentais para melhor ajuste dos modelos teóricos.
- Explorar os mecanismos subjacentes à retenção do excesso de nitrogênio, como a formação de gás N₂ em defeitos cristalinos, contornos de grãos e interfaces de fases.

7. REFERÊNCIAS

BARDEEN, J. C. Herring in Atom Movements. **Amer. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio**, 1951.

BELMONTE, T.; LEFÈVRE, L.; CZERWIEC, T.; MICHEL, H.; RICARD, A. Measurements of the loss probability of nitrogen atoms versus temperature on various surfaces. **Thin Solid Films**, v. 341, n. 1-2, p. 27-30, 1999. Elsevier.

BORSA, Dana Maria. Nitride-based insulating and magnetic thin films and multilayers. 2004. Tese de Doutorado - Universidade de Groningen. Editora s.n. Disponível em: <https://research.rug.nl/en/publications/nitride-based-insulating-and-magnetic-thin-films-and-multilayers>

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

DEEVIL, SC; MAZIASZ, PJ; SIKKA, VK; CAHN, RW. International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications. **Materials Technology**, v. 12, n. 5-6, p. 165-170, 1997. Editora Taylor & Francis.

DINGREMONT, N.; PIANELLI, A.; BERGMANN, E.; MICHEL, H. Analysis of the compatibility of plasma-nitrided steels with ceramic coatings deposited by the ion-plating technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n. 1-3, p. 187-193, 1993. Elsevier.

EDENHOFER, B.; Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. Part 2 - **Heat Treatment of Metals**; p.59-67, 1974;

GÖHRING, Holger; FABRICHNAYA, Olga; LEINEWEBER, Andreas; MITTEMEIJER, Eric Jan. Thermodynamics of the Fe-N and Fe-NC systems: The Fe-N and Fe-NC phase diagrams revisited. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, p. 6173-6186, 2016. Editora Springer.

GOLDBECK, Ortrud Kubaschewski; KUBASCHEWSKI, O. **Iron-Binary Phase Diagrams**. 5^a edição. Springer, 1982.

HOSMANI, Santosh S; SCHACHERL, Ralf E; LITYŃSKA-DOBZYŃSKA, Lidia; MITTEMEIJER, Eric J. The nitrogen-absorption isotherm for Fe-21.5 at.% Cr alloy: dependence of excess nitrogen uptake on precipitation morphology. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. 16, p. 2411-2426, 2008. Editora Taylor & Francis.

HUIN, Didier et al. Extended Wagner-type models and their application to the prediction of the transition from internal to external oxidation. **Computational Materials Science**, v. 209, p. 111334, 2022. Editora Elsevier.

JACK, D.H.; JACK, K.H. Invited review: carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1-27, 1973. Editora Elsevier.

LAMPAM, S., "Introduction to surface hardening of steels", In: **Heat Treating ASM International**, v. 4, pp. 259-267, 1990.

MARTIN, J.; MARTINAVICIUS, A.; BRUYÈRE, S.; VAN LANDEGHEM, H.P.; GENDARME, C.; DANOIX, F.; DANOIX, R.; REDJAIMIA, A.; GROSDIDIER, T.; CZERWIEC, T. Multiscale analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 418-426, 2016. Editora Elsevier.

MARTIN, J.; FRANÇOIS, P.; MARCOS, G.; ALLAIN, S.; GROSDIDIER, T.; CZERWIEC, T. Etude du phénomène de resurrección lors de la nitruration de l'alliage intermétallique léger FeAl40. Apresentação na Journée scientifique du Labex DAMAS, Instituto Jean Lamour, Nancy, França, 2018.

MEHRER, Helmut. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Volume 155. Springer Science & Business Media, 2007.

MONTEALEGRE, M. A. et al. The high temperature oxidation behaviour of an ODS FeAl alloy. **Intermetallics**, v. 8, n. 4, p. 439-446, 2000. Editora Elsevier

MORET, F.; BACCINO, R.; MARTEL, P.; GUETAZ, L. Propriétés et applications des alliages intermétalliques B2-FeAl. **Journal de Physique IV Proceedings**, v. 6, n. C2, p. C2-281, 1996.

SALAMON, Marcel; MEHRER, Helmut. Interdiffusion, Kirkendall effect, and Al self-diffusion in iron--aluminium alloys. **International Journal of Materials Research**, v. 96, n. 1, p. 4-16, 2021. Editora De Gruyter.

SCHACHERL, R. E.; GRAAT, P. C. J.; MITTEMEIJER, E. J. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: Experiments and modelling. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, p. 3387-3398, 2004. Editora Springer.

SPIES, Heinz-Joachim; BIERMANN, Horst; FISCHER, Anke. Nitriding behaviour of the intermetallic alloy FeAl. **International Journal of Materials Research**, v. 96, n. 7, p. 781-786, 2022. De Gruyter.

STOLOFF, N. S. Iron aluminides: present status and future prospects. **Materials Science and Engineering: A**, v. 258, n. 1-2, p. 1-14, 1998.

TONNEAU, Anne; HÉNAFF, Gilbert; GERLAND, Michel; PETIT, Jean. Fatigue crack propagation resistance of a FeAl-based alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 256, n. 1-2, p. 256-264, 1998. Editora Elsevier.

TORCHANE, L.; BILGER, Ph; DULCY, J.; GANTOIS, M. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, p. 1823-1835, 1996. Editora Springer.

WAGNER, Carl. Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. Zeitschrift für Elektrochemie, **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 63, n. 7, p. 772-782, 1959.

WALKOWICZ, Jan. On the mechanisms of diode plasma nitriding in N₂-H₂ mixtures under DC-pulsed substrate biasing. **Surface and Coatings Technology**, v. 174, p. 1211-1219, 2003.

WILSON, R. G.; BREWER, G. R.. **Ion Beams: With Applications to Ion Implantation**. R. E. Krieger Publishing Company, 1979. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=qb5aAAAAYAAJ>. ISBN: 9780882758992.

ZHANG, Zhenxue; LI, Xiaoying; DONG, Hanshan. Plasma-nitriding and characterization of FeAl₄₀ iron aluminide. **Acta Materialia**, v. 86, p. 341-351, 2015. Editora Elsevier.