

JULIA MORAES

P4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São Paulo
2019

LISTA DE FIGURAS

1	Perfil de concentração correspondente à primeira lei de Fick	8
2	Perfil de concentração correspondente à segunda lei de Fick	11
3	Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas	16
4	Diagrama de Fases do Nitrogênio em uma liga AISI 316, as linhas cinzas são isóbaras para a pressão de N_2	17
5	Diagrama TTT esquemático	18

LISTA DE TABELAS

1	Resumo dos Modelos Analisados	19
---	---	----

SUMÁRIO

1	Introdução	6
2	Revisão Bibliográfica	7
2.1	Difusão	7
2.1.1	Mecanismos de difusão em sólidos	11
2.1.1.1	Difusão por lacuna	12
2.1.1.2	Difusão intersticial	12
2.1.1.3	Difusão em contorno de grão	13
2.1.2	Fatores que influenciam na difusão	13
2.2	Nitretação	13
2.2.1	Nitretação à gás	13
2.2.2	Nitretação líquida	14
2.2.3	Nitretação por plasma	14
2.3	Aços	15
2.3.1	Aços Austeníticos	15
2.3.2	Nitrogênio em Aços Austeníticos	15
2.3.3	Austenita Expandida	17
2.4	Modelos	18
2.4.1	Modelos <i>trapping-detraping</i>	20
2.4.2	Modelos para coeficiente de difusão dependente da concentração	21
2.4.3	Difusão induzida por Tensão	22
2.4.4	Modelos que combinam fatores	22
2.4.4.1	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + <i>trapping</i>	22

2.4.4.2	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + Tensão	24
3	Materiais e Métodos	25
4	Resultados e Discussões	26
5	Conclusões	27
	Referências	28
6	Anexos	30

1 INTRODUÇÃO

O objetivo é buscar entender o perfil obtido (plato...) e a velocidade

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Difusão

A difusão é um processo de transporte de matéria, no qual a matéria é transportada de uma posição no sistema para outro através de movimentos moleculares aleatórios (CRANK et al., 1979). Para que exista difusão é necessária uma diferença de potencial químico, que atua como força motriz para o fenômeno, um exemplo é o gradiente de concentração do átomo no meio dado pela eq.(1) [g/cm⁴].

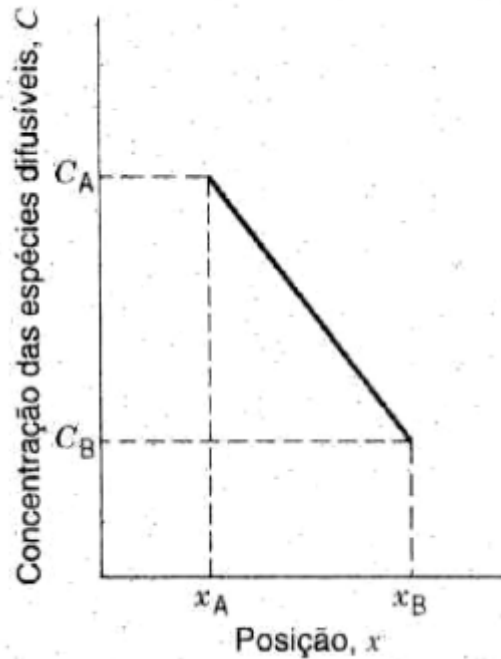
$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial x}e_x + \frac{\partial C}{\partial y}e_y + \frac{\partial C}{\partial z}e_z \quad (1)$$

Para quantificar esse processo, define-se um fluxo de difusão, que é a massa difundida em unidade de tempo através de uma área unitária perpendicular à direção do movimento de massa. Quando a difusão ocorre em estado estacionário, isto é, a concentração do elemento não varia com o tempo e consequentemente o fluxo também é constante, o fluxo de difusão de uma determinada espécie química pode ser relacionado à sua diferença de concentração como na eq.(2), também conhecida como primeira lei de Fick. O fluxo de difusão ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, ou seja, os átomos se movimentam das regiões de maior concentração para as de menor concentração.

$$J = -D\nabla C = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}e_x + \frac{\partial C}{\partial y}e_y + \frac{\partial C}{\partial z}e_z\right) \quad (2)$$

Na primeira lei de Fick, J representa o fluxo de difusão [g/cm².s] e D é o coeficiente de difusão [cm²/s]. Considerando o caso unidimensional e dado que em estado estacionário a concentração não varia com o tempo, também não há variação com a posição, portanto dC/dx é constante e $C(x)$ é uma função linear de x, como mostra a Figura 1.

Figura 1: Perfil de concentração correspondente à primeira lei de Fick



Fonte: Callister, 1940

Para o caso de difusão em regime não estacionário, tanto o gradiente de concentração, quanto o fluxo variam com o tempo. Nesse caso, utilizando a equação de conservação das espécies químicas e a Primeira Lei de Fick é possível definir a Segunda Lei de Fick dada pela eq. (3) que relaciona a variação da concentração da espécie química no tempo com sua variação de concentração do espaço.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (3)$$

Quando condições de contorno são identificadas para situações reais é possível obter uma solução para essa equação. Uma forma de encontrar uma solução para a Segunda Lei de Fick é através da utilização de uma variável de similaridade, que consiste em reduzir o número de variáveis independentes para apenas uma variável, que depende das originais.

Considerando que o teor do átomo que se difunde é constante na superfície ao longo do tempo, que o transporte ocorre sob condições isotérmicas, com coeficiente de difusão constante, em um corpo semi infinito, para o caso unidimensional, seguem as condições necessárias para se encontrar uma solução. Seja c_i a concentração inicial no interior do substrato e c_s a concentração na superfície.

$$\begin{aligned} \text{Condição inicial : } C(x, t = 0) &= c_i \\ \text{Condições de contorno : } \begin{cases} C(x = 0, t > 0) = c_s \\ C(x \rightarrow \infty, t > 0) = c_i \end{cases} \end{aligned}$$

A eq.(3) para uma dimensão, com D constante é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Definição da variável de similaridade η :

$$\eta = \eta(x, t) \Rightarrow \eta = Axt^m \begin{cases} C(\eta \rightarrow \infty) = c_i \\ C(\eta = 0) = c_s \end{cases}$$

Aonde A e m são constantes. Realizando a mudança de variável obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} m A x t^{m-1} = \frac{dC}{d\eta} m \eta t^{-1} \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} A t^m \quad (6)$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dC}{d\eta} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dC}{d\eta} A t^m \right) = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{dC}{d\eta} \right) \frac{d\eta}{dx} A t^m = \frac{d^2 C}{d\eta^2} A^2 t^{2m} \quad (7)$$

Substituindo as equações 6 e 7 na equação 4:

$$\frac{dC}{d\eta} m \eta t^{-1} = D \frac{d^2 C}{d\eta^2} A^2 t^{2m} \Rightarrow \frac{d^2 C}{d\eta^2} - \frac{m t^{-1}}{D A^2 t^{2m}} \eta \frac{dC}{d\eta} = 0 \quad (8)$$

Considerando as constantes arbitrárias a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{t^{-1}}{t^{2m}} = 1 &\Rightarrow m = -\frac{1}{2} \\ 4DA^2 = 1 &\Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{4D}} \end{aligned}$$

Substituindo na equação 7:

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dC}{d\eta} = 0 \quad (9)$$

$$\text{Aonde } \eta = Axt^m = \frac{1}{\sqrt{4D}} x t^{-1/2} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Segue a resolução matemática:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{dC}{d\eta} \Rightarrow \frac{dC}{d\eta} + 2\eta\varepsilon = 0 \\
 \frac{dC}{d\eta} &= -2\eta\varepsilon \Rightarrow \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \int -2\eta d\eta + \lambda \Rightarrow \ln\varepsilon = -\eta^2 + \lambda \Rightarrow \frac{dC}{d\eta} = \varepsilon = \lambda' e^{-\eta^2} \\
 \int_{c_s}^c dC &= \int_0^\eta \lambda' e^{-\eta^2} d\eta \\
 c - c_s &= \lambda' \int_0^\eta \eta' e^{-\eta'^2} d\eta'
 \end{aligned} \tag{10}$$

Utilizando a seguinte condição de contorno: $C(\eta \rightarrow \infty) = c_i$

$$\begin{aligned}
 c_i - c_s &= \lambda \int_0^\infty \lambda' e^{-\eta^2} d\eta \\
 \int_0^\infty \lambda' e^{-\eta^2} d\eta &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow \lambda = (c_i - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}}
 \end{aligned}$$

Substituindo λ em 10:

$$\frac{c - c_s}{c_i - c_s} = \frac{2}{\pi} \int_0^\eta \eta' e^{-\eta'^2} d\eta' \tag{11}$$

Para $\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

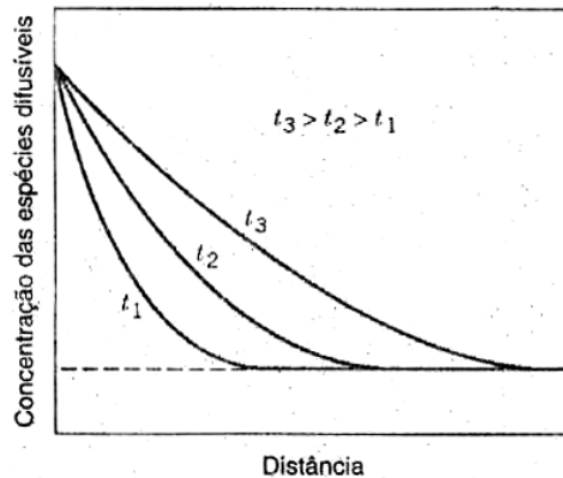
A expressão $\frac{2}{\pi} \int_0^\eta \eta' e^{-\eta'^2} d\eta'$ é a função erro $erf(\eta)$ e $1 - erf(\eta)$ é seu complementar $erfc(\eta)$. Logo, chega-se que

$$1 - \frac{c - c_s}{c_i - c_s} = \frac{c - c_i}{c_s - c_i} = 1 - erf(\eta) = erfc(\eta) \Rightarrow c = c_i + (c_s - c_i)erfc(\eta) \tag{12}$$

O perfil de concentração para regime não estacionário ao longo do tempo está representado na Figura 2.

A variável \sqrt{Dt} é chamada de distância de difusão e representa a distância percorrida por um átomo com coeficiente de difusão D, após um tempo t. Considerando a solução encontrada (eq 12), para $c = c_x = \text{cte}$, temos

Figura 2: Perfil de concentração correspondente à segunda lei de Fick



Fonte: Callister, 1940

$$\frac{c_x - c_s}{c_i - c_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{cte} \Rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{cte} \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{cte}$$

$$\therefore x \propto \sqrt{Dt} \quad (13)$$

Para o caso em que $c = \frac{c_s + c_i}{2}$:

TO DO

Coeficiente de Difusao (mas jogar para cima)

2.1.1 Mecanismos de difusão em sólidos

Existem diferentes mecanismos de difusão, isto é, diferentes formas em que um átomo pode mudar de posição em um reticulado cristalino. Em geral, em sólidos cristalinos com reticulados bem definidos, a difusão ocorre na forma de movimentos atômicos. A probabilidade de um átomo se deslocar em uma determinada direção e uma dada distância é função da microestrutura do material e das forças interatômicas (GLICKSMAN, 2000). As direções possíveis para o movimento aleatórios em materiais cristalinos são limitadas pela sua cristalografia, mais especificamente são as direções paralelas aos vetores que ligam pontos vizinhos do reticulado ou espaços intersticiais. Diferentes mecanismos de difusão podem existir mutuamente sendo que alguns fatores determinam qual será mais frequente, como por exemplo o tamanho do átomo com relação ao átomo hospedeiro. De forma geral, para que ocorra mudança de posição

de um átomo é necessário que haja uma posição livre adjacente a sua atual posição e ele deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas existentes com seus vizinhos e causar uma distorção no reticulado durante seu deslocamento.

Os principais mecanismos de difusão são:

2.1.1.1 Difusão por lacuna

A difusão por lacuna ocorre quando um átomo se desloca de uma posição normal do reticulado para uma posição vazia, uma lacuna, que em si é um defeito presente na rede cristalina. Quanto maior a quantidade desses defeitos maior a possibilidade de difusão por esse mecanismo (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940). Ele predomina no caso de difusão de átomos substitucionais e até mesmo na autodifusão. Nessa difusão ocorre uma distorção do reticulado quando o átomo muda de posição, o que torna necessário que haja uma energia mínima envolvida nesse processo.

2.1.1.2 Difusão intersticial

Nesse mecanismo o átomo se desloca de uma posição intersticial do reticulado para outra que se encontra vazia. É importante que o átomo possua energia suficiente para deslocar o reticulado entre as duas posições, pois para alcançar o outro interstício ele precisa superar as forças de repulsão do reticulado no plano que separa os dois interstícios. Quando o átomo se encontra entre duas posições fala-se que ele está no estado ativado, que é o ponto em que ele possui maior energia. Caso não haja energia cinética e momento suficiente o átomo retorna à posição de origem (GLICKSMAN, 2000). Esse tipo de difusão é relevante para átomos que apresentam raios menores que os dos átomos que constituem a rede cristalina. A energia do átomo em função da sua posição é mínima quando ele se encontra em um interstício e máxima quando se encontra no estado ativado. Esse costuma ser um mecanismo mais rápido que outros pois a ocorrência de interstícios é maior que a de lacunas e os átomos menores conseguem se deslocar com mais facilidade (MURTY; CHARIT, 2013).

pegar uma imagem do murty?

2.1.1.3 Difusão em contorno de grão

A difusão em contorno de grão é mais rápida que os outros mecanismos (assim como ocorre com a difusão em outros defeitos como discordâncias e superfícies externas). Isso se deve ao fato que o espaço disponível nessas regiões é maior do que aquele no volume do reticulado cristalino. Mas pode se tornar pouco significativo dado que a seção transversal das áreas é relativamente menor que comparada ao interior do material.

2.1.2 Fatores que influenciam na difusão

A difusão depende da espécie do átomo em difusão e da espécie que constitui o meio em que ele se difunde. Isso ocorre pois o tamanho do átomo e o espaço que ele tem para se locomover influenciam a difusão, o que influencia em qual será o mecanismo predominante da difusão, além da interação química entre ambos (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940). A temperatura também influencia a difusão à medida que um aumento da temperatura aumenta a vibração dos átomos e consequentemente sua mobilidade e difusão, além de aumentar também a concentração de lacunas.

2.2 Nitretação

A nitretação é um processo de tratamento térmico que promove a adição de nitrogênio através da superfície de metais através da difusão. Esse tratamento é frequentemente utilizado para melhorar as propriedades mecânicas do material, em especial, a sua dureza. No caso de aços austeníticos, também é utilizado para aumentar a resistência ao desgaste sem prejudicar a resistência à corrosão (BARANOWSKA, 2010). Aplicações importantes desse processo são materiais da indústria petrolífera, que são utilizados para a extração de petróleo. Existem diferentes métodos de nitreção, eles podem ser divididos em três categorias: nitreção à gás, nitretação líquida e nitretação por plasma.

2.2.1 Nitretação à gás

A nitretação à gás utiliza um gás rico em nitrogênio (como amônia), que se dissocia ao entrar em contato com a peça que é aquecida e então consegue se difundir através

da superfície, criando uma camada nitretada que possui maior dureza (ZIMMERMANN, 2014). Esse processo permite controle do potencial químico do nitrogênio através do fluxo do gás, permite também realizar o tratamento em peças de grande volume e possui um custo baixo comparado a outros métodos. Porém, é sensível às condições da superfície e pode ser necessário fazer um tratamento prévio da superfície para remover camadas de óxidos, por exemplo.

2.2.2 Nitretação líquida

Para a nitreção líquida, utiliza-se um banho de sal que contém nitrogênio (como por exemplo cianetos). O nitrogênio difunde para o interior da peça quando esta é mergulhada no banho em temperaturas entre 550 e 570°C. Posteriormente a peça é retirada, lavada e esfriada (ZIMMERMANN, 2014). Em geral esse método é rápido, com duração de aproximadamente 4 horas e simples de ser executado pois basta mergulhar a peça no banho. Apresenta como desvantagem a toxicidade dos sais utilizados, o que aumenta os custos relativos a segurança e leis ambientais.

2.2.3 Nitretação por plasma

O método de nitretação por plasma consiste na utilização de plasma de nitrogênio para promover a adição dessa espécie no material da peça. O plasma é um estado da matéria que ocorre quando um gás é ionizado, isto é, os seus átomos perdem ou ganham elétrons, o que o torna condutor elétrico. Esse estado pode ser alcançado quando a substância é exposta a temperaturas suficientemente altas ou a um campo eletromagnético intenso. Na nitretação o plasma utilizado é uma mistura de átomos de nitrogênio e hidrogênio ou gás nitrogênio puro. Para a preparação da superfície, camadas superficiais podem ser removidas por sputtering, que consiste da remoção de átomos devido à colisão dos íons no material, que podem colidir com energia maior que a energia de ligação desses átomos. Esse processo permite um controle da espessura e da camada nitretada, requer uma temperatura de tratamento menor que outros método - com valores entre 320 e 550°C, apresenta tempo de trabalho menor que outros processos e consequentemente representa uma economia no consumo de gás e de energia (ZIMMERMANN, 2014). Uma grande vantagem desse método é que ele não promove a formação de nitretos de cromo como alguns outros, o que o torna interessante para aplicação em aços inoxidáveis.

2.3 Aços

Aços são ligas metálicas constituídas essencialmente de ferro e carbono, com teor de carbono entre 0,008 e 2,11% em peso. A microestrutura dos aços varia com o teor de carbono presente e também com os elementos de liga e suas quantidades. Os principais elementos de liga utilizados em aços são cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio. Eles definem diferentes propriedades da liga e também influenciam na estabilização de diferentes microestruturas desse material.

As principais estruturas cristalinas dos aços segundo o diagrama de fases ferro-carbono são a ferrita (ferro α) de estrutura CCC, a austenita (ferro γ) de estrutura CFC e a ferrita δ também CCC. A cementita (Fe_3C) é um carbeto de ferro que se forma para concentrações de carbono superiores a 6,70% em peso.

colocar um diagrama de fases normalizacao aqui

2.3.1 Aços Austeníticos

Aços austeníticos são aqueles que apresentam estrutura austenítica a temperatura ambiente, porém durante a solidificação da liga, as fases ferrita (α e γ) podem se formar, assim como martensita durante o resfriamento. A definição da fase formada depende da quantidade de diferentes elementos de liga presente e dos átomos intersticiais presentes. Os elementos de liga que estabilizam a austenita são o níquel, manganês e cobalto e os principais intersticiais são carbono e nitrogênio. Esses aços costumam ter alta resistência à corrosão, por isso em geral fala-se de aços inoxidáveis austeníticos.

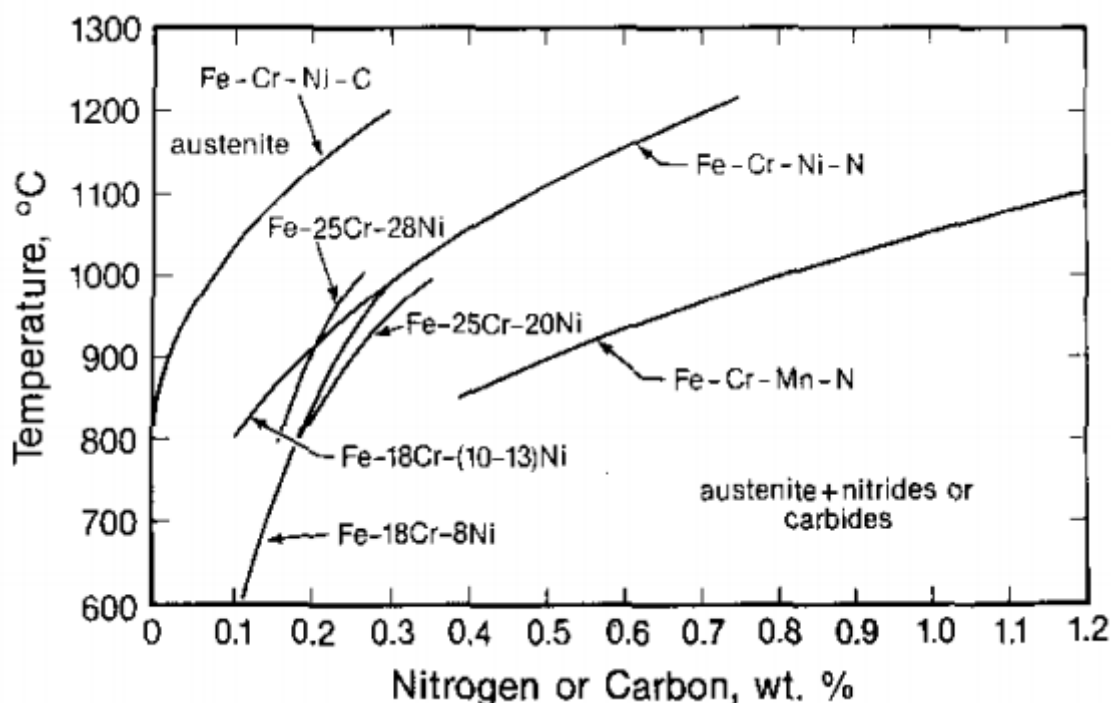
2.3.2 Nitrogênio em Aços Austeníticos

A adição de nitrogênio em aços estabiliza a austenita, melhora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. A sua presença aumenta a resistência ao escoamento mais do que a adição de carbono ou outras ligas e ele é mais solúvel que carbono em temperaturas médias e altas, o que reduz a formação de precipitados. Além disso, reduz a formação de carbetos, o que reduz sensitização e como é um elemento que existe em abundância, possui baixo custo (REED, 1989).

Os interstícios predominantemente ocupados pelo nitrogênio no reticulado CFC

são os octaédricos (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). A solubilidade intersticial do nitrogênio em aços austeníticos inoxidáveis é baixa, de forma que nos casos aonde a quantidade de nitrogênio na liga excede o limite de solubilidade, pode ocorrer a precipitação de Cr_2N , que reduz a resistência a corrosão pois diminui a quantidade disponível de cromo que poderia originar a camada passiva que protege o material da corrosão (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018), o que não é desejado nas aplicações comuns desses aços. O efeito da adição de nitrogênio para algumas ligas pode ser observado na Figura 3, quanto maior a quantidade de nitrogênio ou carbono, maior o campo de formação de precipitados.

Figura 3: Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas

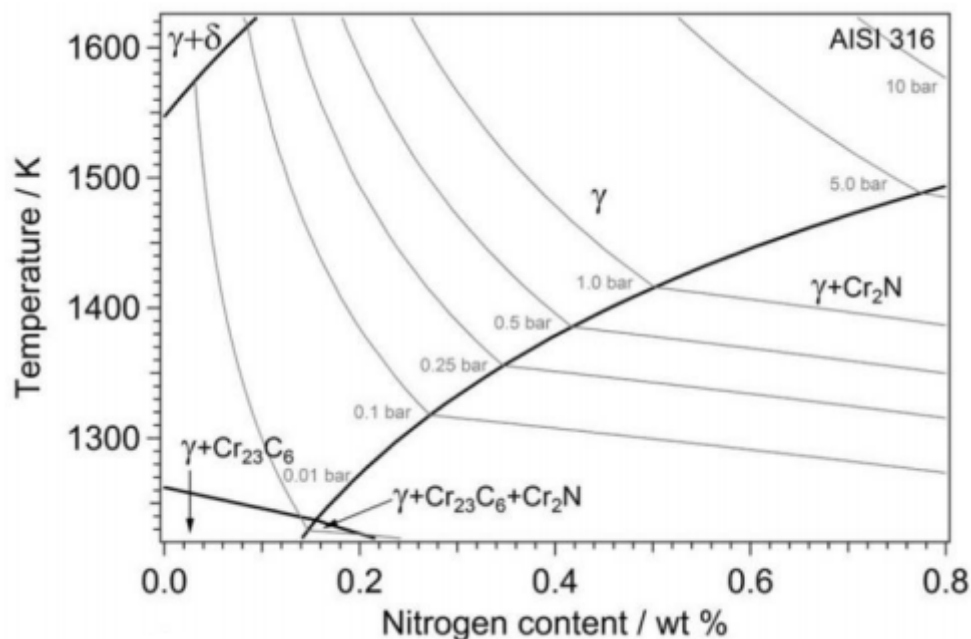


Fonte: Reed, 1989

A dissolução do nitrogênio na austenita ocorre para quantidades relevantes, sem que haja formação de precipitados, apenas em temperaturas elevadas, a partir de aproximadamente 1000°C , como visto na Figura 3 e na Figura 4.

A formação de nitretos de cromo pode ser evitada pela adição de nitrogênio à temperaturas mais baixas, como mostra o diagrama TTT na Figura 5. Nessas temperaturas os átomos de nitrogênio se difundem pelos interstícios octaédricos do reticulado da austenita enquanto o cromo dissolve em uma taxa inferior por ser um substitucional e por isso apresenta um mecanismo de difusão mais lento. Dessa forma, é possível alcançar profundidades de difusão maiores sem que se formem nitretos.

Figura 4: Diagrama de Fases do Nitrogênio em uma liga AISI 316, as linhas cinzas são isóbaras para a pressão de N_2



Fonte: SOMERS;CHRISITANSE;WINTHER, 2018

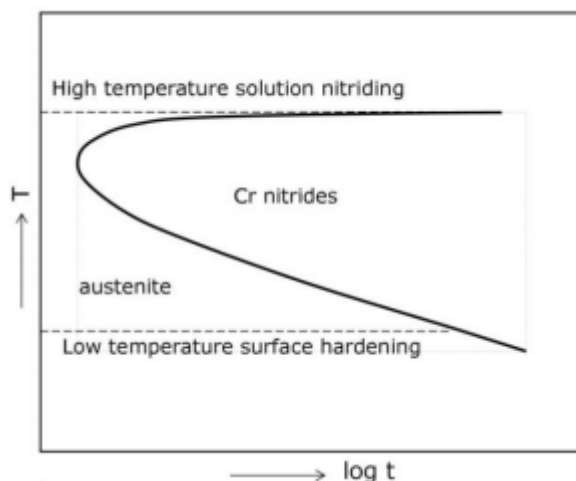
A temperatura ideal para obtenção de um material com as propriedades desejadas deve ser inferior a 450°C para evitar a precipitação de CrN (MOSKALIOVIENE et al., 2011). Em soluções sólidas CFC, o cromo atrai o máximo de átomos de nitrogênio possível nos interstícios octaédricos vizinhos. Alguns dados experimentais mostram uma relação $Cr:N$ entre 1:3 até 1:5 (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018). Devido à grande afinidade entre esses dois elementos, é possível que ocorra uma solubidade metaestável de nitrogênio que supera o teor de nitrogênio que poderia estar na forma de nitretos ou dissolvido na matriz gerando uma solução sólida fortemente supersaturada.

2.3.3 Austenita Expandida

A austenita expandida (γ_N), também chamada de fase S, é uma solução supersaturada de átomos intersticiais (como nitrogênio e carbono) em austenita com concentrações de nitrogênio variando entre 9 a 20% (WILLIAMSON et al., 1994) ou até 30% (MOSKALIOVIENE et al., 2011). Ela é caracterizada por ser uma microestrutura desenvolvida durante processos de endurecimento da superfície temperaturas entre 350 e 400°C (MÄNDL et al., 2003).

Como consequência dos interstícios supersaturados, essa fase apresenta uma ex-

Figura 5: Diagrama TTT esquemático



Fonte: SOMERS;CHRISTIANSE;WINTHER, 2018

pansão do reticulado cristalino, de até 11% do parâmetro de rede e uma tensão residual de compressão associada elevada (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018). Essa expansão pode facilitar a transferência de átomos de nitrogênio de um interstício octaédrico para um tetraédrico do reticulado CFC. Dessa forma, a energia de ativação para a difusão do nitrogênio é reduzida. Por outro lado, o aumento do teor de nitrogênio aumenta a ocupância dos interstícios, reduzindo a probabilidade do átomo em estado ativado conseguir mudar de uma posição para outra, o que reduz sua difusão (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008).

As propriedades da austenita expandida que a torna interessante economicamente são a elevada dureza, de até 15 GPa (MÄNDL et al., 2003) e redução da taxa de desgaste em 5 ordens de grandeza.

2.4 Modelos

Os estudos do transporte de nitrogênio em aços austeníticos com formação de camadas superficiais constatou que o perfil dessa espécie não são consistentes com o perfil obtido pela resolução clássica da 2ª Lei de Fick que considera o coeficiente de difusão independente da concentração para um sólido semi-infinito e concentração na superfície constante, como visto na seção 2.1. Na realidade, o perfil obtido é caracterizado por um platô seguido de uma queda brusca da concentração de N. Além disso, a velocidade de difusão observada é de 4 a 5 ordens de grandeza maior que o esperado para a difusão do N em aços inoxidáveis austeníticos (PARASCANDOLA;

Tabela 1: Resumo dos Modelos Analisados

Trabalho	Método de Nitretação	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração	Tensões	Trapping-Detrapping	Seção
(PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000)	Plasma (400°C)			X	2.4.1
(MOSKALIOVIENE et al., 2011)	Plasma (400°C)			X	2.4.1
(MÖLLER et al., 2001)	Implantação Iônica (400°C)			X	2.4.1
(MÄNDL et al., 2003)	Implantação Iônica (380°C e 400°C)	X			2.4.2
	Implantação Iônica de Baixa Energia (400°C)				
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010)	Plasma (400°C)		X		2.4.3
(CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	Gás (445°C)	X		X	2.4.4.1
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011)	Plasma (400°C)	X	X		2.4.4.2

MÖLLER; WILLIAMSON, 2000).

Na literatura encontram-se alguns modelos matemáticos que estudam a difusão do nitrogênio nos aços austeníticos, cada qual considerando um mecanismo predominante, um processo de nitretação e condições de contorno próprias. Os modelos podem ser divididos em algumas categorias, são elas: modelos que consideram um mecanismo de *trapping-detrapping* dos átomos de nitrogênio perante o cromo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000; MÖLLER et al., 2001; MOSKALIOVIENE et al., 2011), modelos que consideram difusão com coeficiente de difusão dependente da concentração (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; MÄNDL et al., 2003), aqueles que levam em consideração que a difusão é influenciada por tensões (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010) e outros que combinam dois ou mais desses fatores (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012). Um resumo dos modelos analisados está listado na Tabela 1.

Outros fatores que influenciam na difusão do nitrogênio em aços e podem alterar os resultados no modelamento são o tratamento superficial anterior à nitretação (BARANOWSKA, 2010), o método utilizado nos experimentos em que se obteve um perfil para a concentração de nitrogênio (MOSKALIOVIENE et al., 2011), a orientação cristalina (MOSKALIOVIENE et al., 2011), no caso de nitretação a plasma: alterações da superfície, tensões de compressão e rotação do reticulado (MOSKALIOVIENE et al., 2011), camada superficial de óxido e segregação e dessegregação de elementos de liga próximos da superfície (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002).

2.4.1 Modelos *trapping-detraping*

O mecanismo de trapping-detraping considera que os átomos de Cr aprisionam átomos de N devido à alta afinidade entre ambos, criando camadas superficiais enriquecidas em N com concentrações próximas ou maiores que as de Cr (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000). Segundo esse modelo, quando todos os átomos de cromo já estão associados à átomos de nitrogênio, os novos átomos que difundem pela superfície difundem rapidamente pela camada formada até a região aonde os átomos de cromo ainda não estão saturados de nitrogênio.

No modelo de (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000), assumiu-se que a difusão de N em aços inoxidáveis austeníticos ocorria por meio da influência de regiões de aprisionamento representados por átomos de cromo na matriz austenítica estacionária formada por elementos substitucionais (ou seja, a difusão desses elementos não é considerada, o que se justifica pela baixa distância de difusão do Cr estimada e pela ausência de precipitação de CrN a 400°C). Além disso, considerou-se que o nitrogênio é aprisionado em interstícios da solução, sendo que cada região de aprisionamento pode deter um átomo desse elemento. Destaca-se que o fenômeno em questão segue cinética de primeira ordem. O fato de se considerar o desaprisionamento (*detraping*) possui como objetivo obter uma previsão mais quantitativa do transporte.

Os autores (MÖLLER et al., 2001) analisam o caso aonde o processo de nitretação é a implantação iônica à plasma, que apresenta íons com energia entre 0-10keV com alta capacidade de penetração da superfície. No estudo realizado para esse modelo constatou-se a importância do *sputtering* na nitretação dos aços inoxidáveis, uma vez que reduz a camada passiva de óxido que atua como uma barreira para o nitrogênio sendo implantado. Busca-se então relacionar o *sputtering* com a cinética da nitretação e conclui-se que a nitretação com íons energéticos apresenta uma desvantagem perante a nitretação à plasma pois limita-se a espessura máxima nitretada devido ao *sputtering*.

O modelamento desenvolvido por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) considerou o mecanismo de *trapping-detraping* em aços inoxidáveis austeníticos policristalinos que foram tratados por nitretação a plasma com temperaturas próximas de 400°C, buscando considerar a anisotropia da difusão do nitrogênio. Para isso utilizaram-se diferentes coeficientes de difusão para diferentes orientações cristalográficas. Algumas considerações feitas nesse modelo são: o nitrogênio pode estar localizado em uma região na qual pode difundir ou em uma região de aprisionamento na qual não ocorre

sua difusão, existe apenas um tipo de aprisionamento, a concentração de pontos de aprisionamento é constante em espaço e tempo, cada ponto pode aprisionar um único átomo, a energia de desaprisionamento é independente da fração de pontos potenciais ocupados, existe equilíbrio local entre nitrogênio em regiões livres e em regiões de aprisionamento e o aprisionamento e desaprisionamento são controlados por difusão e seguem cinética de primeira ordem.

Críticas aos modelos que consideram o fenômeno de *trapping-detraping* afirmam que não é possível relacionar a mudança de comportamento no transporte de nitrogênio com o teor de cromo, visto que apesar de alguns experimentos mostrarem uma transição para concentrações de nitrogênio coincidentes com as de cromo, em outros a transição correspondia à teores de nitrogênio inferiores à de cromo e visto que a magnitude da energia de interação entre Cr-C é significativamente menor que a do Cr-N, assumir que esse mecanismo atua para ambos átomos deve ser questionada (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002).

2.4.2 Modelos para coeficiente de difusão dependente da concentração

Ao desenvolver o modelo que considera um coeficiente de difusão do nitrogênio em aço inoxidável austenítico, (MÄNDL et al., 2003) utilizou diferentes ligas e parâmetros experimentais com o objetivo de correlacionar a difusividade com a composição da liga de forma a prever o comportamento dos aços quando nitretados. As simplificações adotadas foram que a concentração de N na superfície era constante e apenas o nitrogênio é móvel em uma matriz estacionária (não há difusão de outros componentes).

Os diferentes parâmetros adotados foram:

- Para o aço X6CrNiMoTi17.12.2—DIN 1.4571/AISI 316Ti - de composição 0.06 p.% C, 17 p.% Cr, 12 p.% Ni, 2 p.% Mo, 0.5 p.% Ti:
 - Tratamento por implantação iônica à plasma a 380°C por 4 horas com pulsos de 5 μ s a 40kV
- Para o aço X5CrNi18.10 (DIN 1.4301), com 18 p.% Cr (sempre a 400°C):
 - Implantação iônica de baixa energia com 1keV e corrente de 0,5 mA/cm²
 - Implantação iônica à plasma por 3 horas com pulsos de 100 μ s a 40 kV

Possíveis fontes de erro para esse modelo são a expansão do reticulado e a erosão da superfície causada pelo processo de *sputtering*. Analisando o mecanismo de difusão do ponto de vista macroscópico, infere-se no artigo que o perfil de nitrogênio observado corresponde à difusão em duas fases distintas: a difusão na superfície corresponderia à difusão do nitrogênio na austenita expandida e aquela mais distante da superfície seria a difusão na austenita.

2.4.3 Difusão induzida por Tensão

Para construção desse modelo, levou-se em consideração que a expansão do reticulado na formação de austenita expandida promove tensões induzidas pelo gradiente de concentração do nitrogênio e que influencia na sua difusão. Tensão é um dos fatores que determinam o potencial químico de componentes de um sistema sólido (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010).

A força motriz do transporte de nitrogênio em aço está associado ao gradiente de potencial químico, que pode ser associado ao fluxo de difusão. Para utilizar essa informação, considerou-se que não há gradiente de temperatura, a atividade do nitrogênio na matriz de aço é igual a 1 (solução ideal) e que o transporte ocorre em uma dimensão.

O modelo se limita a estudar a distribuição de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos para temperaturas inferiores à formação de nitretos de cromo (400°C), aonde o teor de nitrogênio na superfície não deve ultrapassar 35 at.% dado que a partir desse valor podem precipitar nitretos e não pode ser aplicado para casos de correntes de alta densidade devido aos efeitos de *sputtering* e surgimento de defeitos que não são previstos no trabalho em questão. Considerou-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração ou da profundidade e para definir o seu valor foram testados diferentes valores até encontrar o que apresentava melhor correlação aos dados experimentais.

2.4.4 Modelos que combinam fatores

2.4.4.1 Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + *trapping*

Nesse modelo, elaborado por (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008), a difusão do nitrogênio é abordada considerando que o coeficiente de difusão é dependente da concentração do átomo e considera-se relevante para a construção do modelo a or-

denação a curta distância entre o nitrogênio e o cromo (mecanismo de *trapping* dos átomos de N pelos de Cr). Para isso o coeficiente de difusão foi aproximado por uma série de coeficientes efetivos em diferentes faixas de composição e posteriormente foi utilizado o método de Boltzmann-Matano pra obter a solução da equação com dependência da concentração. Esse modelo foi baseado naquele apresentado por (SUN; BELL, 1997) para a difusão do nitrogênio em ligas de ferrita.

O efeito do *trapping* foi modelado considerando que a constante termodinâmica de solubilidade é dada pelo produto das composições de nitrogênio e cromo, acima da qual ocorre aprisionamento do nitrogênio pelo cromo. Nesse modelo foi considerado nitretação à gás (utilizando misturas de NH_3/H_2) sob o pretexto que permite um controle do potencial químico do nitrogênio através da fase gasosa, enquanto no tratamento à plasma o potencial depende também de fatores associados ao plasma e à propriedades relacionadas ao substrato catódico. Aconselha-se evitar o uso de plasma na análise do coeficiente de difusão pois a aceleração na implantação de íons pode promover o surgimento de defeitos que afetam o transporte.

Assumiu-se que na interface entre as fases gasosa e sólida há equilíbrio de composição, apesar de dados experimentais apontarem que a composição na superfície é menor que no caso em que há equilíbrio. A concentração superficial utilizada não corresponde a concentração total devido ao aprisionamento, que aumenta a concentração total. Isto significa que quando o produto de solubilidade muda, a concentração de nitrogênio na superfície também muda (para um valor constante da concentração superficial). O que o modelo considera é que a concentração de nitrogênio total na superfície é mantida constante, então a concentração superficial pode variar com a constante de solubilidade. Outras hipóteses consideradas são que não há precipitação de nitretos, dado que esse é o pretexto da metaestabilidade da austenita expandida em nitretação a baixas temperaturas e a difusão ocorre em um sistema com uma única fase.

O artigo ainda aponta uma possível influência das tensões residuais de compressão da austenita expandida que pode influenciar no mecanismo de difusão e constata que a determinação do coeficiente de difusão utilizando o método de Boltzmann-Matano resulta em valores não condizentes com dados reais possivelmente dado a omissão do mecanismo de aprisionamento.

2.4.4.2 Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + Tensão

Complementando o modelo criado para difusão dependente da tensão (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010), adicionou-se a dependência da concentração no coeficiente de difusão de acordo com a relação de Einstein-Smoluchowski $D(C_N)=f(1/C_N)$ (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012) e assumiu-se que o teor de nitrogênio aumenta com o tempo de tratamento, ou seja $C_N \sim (t^b)$, logo $D \sim (1/t^b)$ com $b \approx 1$. As condições dos experimentos de nitretação à plasma utilizados para comparação com os dados calculados - que são também as condições consideradas para os cálculos - são:

- Composição do gás: 60% N_2 + 40% H_2
- Pressão de trabalho de 7.5 Pa e amplificador de potência de 700 W
- Temperatura do substrato de 400°C
- Duração da nitretação de 1h, 3h e 8h
- Energia dos íons inferior à 15 eV (que é menor que o limite de *sputtering* para muitos materiais)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

TO DO

??

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

TO DO

5 CONCLUSÕES

TO DO

REFERÊNCIAS

BARANOWSKA, J. Importance of surface activation for nitrided layer formation on austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, Taylor & Francis, v. 26, n. 4, p. 293–298, 2010.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons New York, 1940. v. 7. 105-113 p.

CHRISTIANSEN, T.; DAHL, K. V.; SOMERS, M. A. Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress. **Materials Science and Technology**, Taylor & Francis, v. 24, n. 2, p. 159–167, 2008.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer, v. 37, n. 3, p. 675–682, 2006.

CRANK, J. et al. **The mathematics of diffusion**. [S.l.]: Oxford university press, 1979.

GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Stress induced nitrogen diffusion during nitriding of austenitic stainless steel. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 50, n. 2, p. 796–799, 2010.

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

GLICKSMAN, M. **Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications**. [S.l.: s.n.], 2000. 220-225 p.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 91, n. 12, p. 9737–9742, 2002.

MÄNDL, S. et al. Nitrogen diffusivity in expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 174, p. 1191–1195, 2003.

MÖLLER, W. et al. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 136, n. 1-3, p. 73–79, 2001.

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

MOSKALIOVIENE, T. et al. Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline aisi 316l austenitic stainless steel during plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 205, n. 10, p. 3301–3306, 2011.

MURTY, K. L.; CHARIT, I. **An introduction to nuclear materials: fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIAMSON, D. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 76, n. 16, p. 2194–2196, 2000.

REED, R. P. Nitrogen in austenitic stainless steels. **Jom**, Springer, v. 41, n. 3, p. 16–21, 1989.

SOMERS, M. A.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G. Expanded austenite; from fundamental understanding to predicting composition-and stress-depth profiles. In: **2018 European Conference on Heat Treatment (ECHT 2018)**. [S.l.: s.n.], 2018.

SUN, Y.; BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 224, n. 1-2, p. 33–47, 1997.

WILLIAMSON, D. et al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in fcc alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 65, n. 1-3, p. 15–23, 1994.

ZIMMERMANN, M. R. B. **Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014.

6 ANEXOS

TO DO - formatar direito

colocar tabela da funcao erro nos anexos