

JULIA MORAES

TF

São Paulo
2019

1 **TMP**

colocar a legenda da figura embaixo

[23] nitriding can be considered as a one-d problem because...

LISTA DE FIGURAS

1	Perfil de concentração correspondente à primeira lei de Fick	10
2	Perfil de concentração correspondente à segunda lei de Fick	13
3	Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas	19
4	Diagrama de Fases do Nitrogênio em uma liga AISI 316, as linhas cinzas são isóbaras para a pressão de N_2	20
5	Diagrama TTT esquemático	21

LISTA DE TABELAS

1	Resumo dos Modelos Analisados	22
2	Parâmetros	40

SUMÁRIO

2	Introdução	8
3	Revisão Bibliográfica	9
3.1	Difusão	9
3.1.1	Mecanismos de difusão em sólidos	13
3.1.1.1	Difusão por lacuna	14
3.1.1.2	Difusão intersticial	14
3.1.1.3	Difusão em contorno de grão	14
3.1.2	Fatores que influenciam na difusão	15
3.2	Nitretação	15
3.2.1	Nitretação à gás	16
3.2.2	Nitretação líquida	16
3.2.3	Nitretação por plasma	16
3.3	Aços	17
3.3.1	Aços Austeníticos	17
3.3.2	Nitrogênio em Aços Austeníticos	18
3.3.3	Austenita Expandida	19
3.4	Modelos	20
3.4.1	Modelos <i>trapping-detraping</i>	22
3.4.2	Modelos para coeficiente de difusão dependente da concentração	23
3.4.3	Difusão induzida por Tensão	24
3.4.4	Modelos que combinam fatores	25
3.4.4.1	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + <i>trapping</i>	25

3.4.4.2	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + Tensão	26
4	Materiais e Métodos	27
4.1	Desenvolvimento	27
4.2	Métodos Numéricos e Algoritmos	27
4.2.1	Método das Diferenças Finitas	27
4.2.2	Algoritmo de Thomas	30
4.3	Solução Numérica da Segunda Lei de Fick	32
4.3.1	Composição Superficial Constante	32
4.3.2	Composição Superficial Variável	34
4.4	Modelo de <i>Trapping-Detrapping</i>	35
4.4.1	Desenvolvimento do Modelo	36
4.4.2	Condições de Contorno	38
4.4.3	Coeficiente de Difusão Constante	38
4.4.4	Coeficiente de Difusão Variável	39
4.5	Parâmetros e Constantes	39
4.5.1	Fluxo na Superfície	39
4.5.2	Parâmetros	39
5	Resultados e Discussões	41
5.1	Modelo 1 - Segunda Lei de Fick	41
5.1.1	Concentração na superfície constante	41
5.1.2	Concentração na superfície variável	41
5.2	Modelo 2 - <i>Trapping-Detrapping</i>	41
5.2.1	Coeficiente de Difusão Constante	41
5.2.2	Coeficiente de Difusão influenciado pela Concentração	41
5.3	Discussão	41

6 Conclusões	42
Referências	43
Anexos	45

2 INTRODUÇÃO

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

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 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].

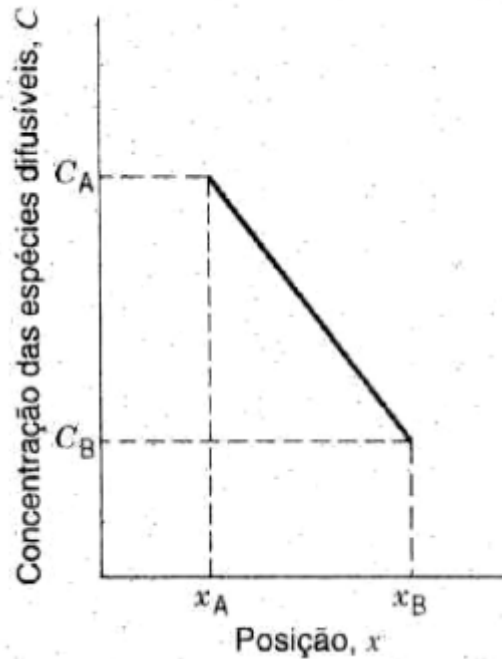
$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial x}e_x + \frac{\partial C}{\partial y}e_y + \frac{\partial C}{\partial z}e_z \quad (1)$$

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 conseqüentemente 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.

melhorar essa dedução

Condição inicial : $C(x, t = 0) = c_i$

Condições de contorno (condições de Dirichlet): $\begin{cases} C(x = 0, t > 0) = c_s \\ C(x \rightarrow \infty, t > 0) = c_i \end{cases}$

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:

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

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

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

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:

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

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

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

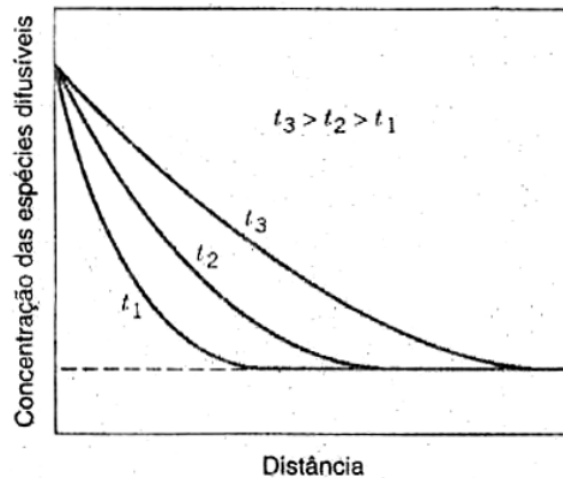
A expressão $\frac{2}{\pi} \int_0^\eta \eta' e^{-\eta'^2} d\eta'$ é a função erro $erf(\eta)$ e $1 - erf(\eta)$ é seu complementar $erfc(\eta)$. Logo, chega-se que

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

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 $c = c_x = cte$, temos

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



Fonte: Callister, 1940

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

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

3.1.1 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: **colocar figuras**

3.1.1.1 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.

3.1.1.2 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?

3.1.1.3 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.

3.1.2 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.

Dada a influência dos diferentes fatores na difusão, como a espécie em difusão, o material hospedeiro e a temperatura, o Coeficiente de Difusão D pode ser dado pela equação 14.

$$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (14)$$

Os termos das equação 14 estão listados a seguir:

D_0 : constante pré-exponencial independente da temperatura [m^2/s]

E_A : energia de ativação para difusão [J/mol ou $eV/átomo$]

R : constante universal dos gases [$8,31 J/mol.K$ ou $8,6210^{-5} eV/átomo.K$]

T : temperatura absoluta [K]

Também é possível utilizar a constante de boltzmann k_B [J/mol] no lugar da constante universal dos gases se a energia de ativação estiver em *Joule*.

A energia de ativação é a energia necessária para movimentar um mol de átomos por difusão, quanto maior for, menor será o coeficiente de difusão D . Com relação à temperatura, pode-se observar que quanto mais elevada, maior será o termo exponencial, logo maior o coeficiente de difusão.

3.2 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, nitreção líquida e nitreção por plasma.

3.2.1 Nitreção à gás

A nitreção 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.

3.2.2 Nitreção 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.

3.2.3 Nitreção por plasma

O método de nitreção 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 nitreção 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 métodos - 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.

3.3 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 normalizado aqui

3.3.1 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.

3.3.2 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 carbeto, o que reduz a sensibilidade 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 em que a quantidade de nitrogênio na liga excede o limite de solubilidade, pode ocorrer a precipitação de Cr_2N , que reduz a resistência à 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.

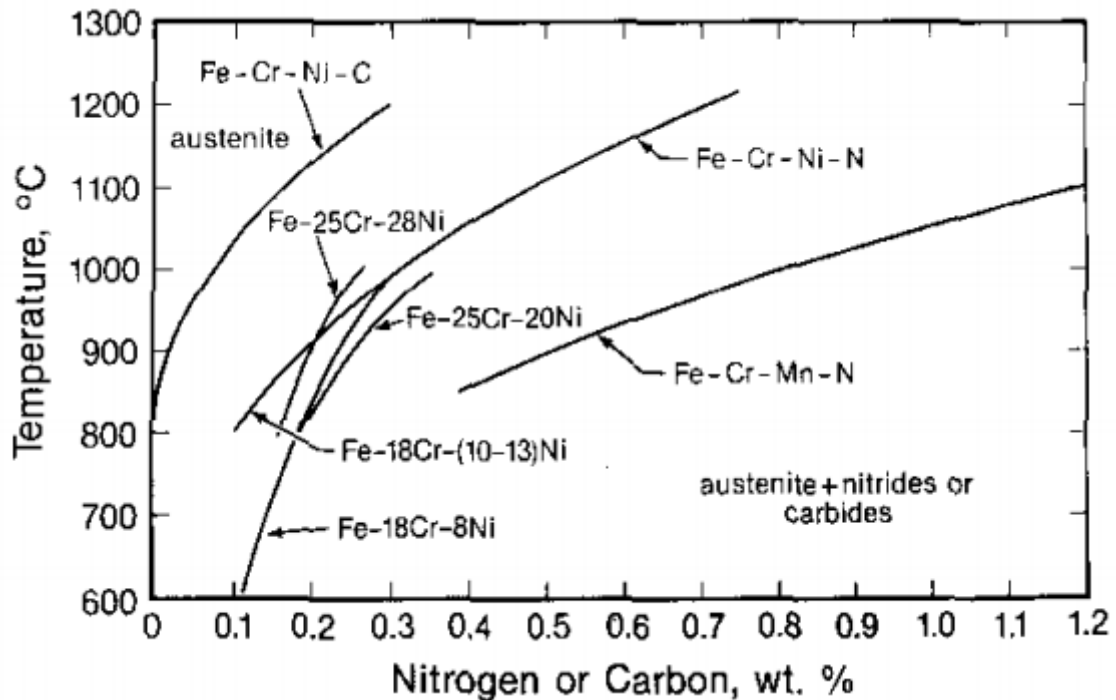
talvez substituir por aquele outro diagrama de fases do nitrogênio

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.

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 solubilidade

Figura 3: Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas



Fonte: Reed, 1989

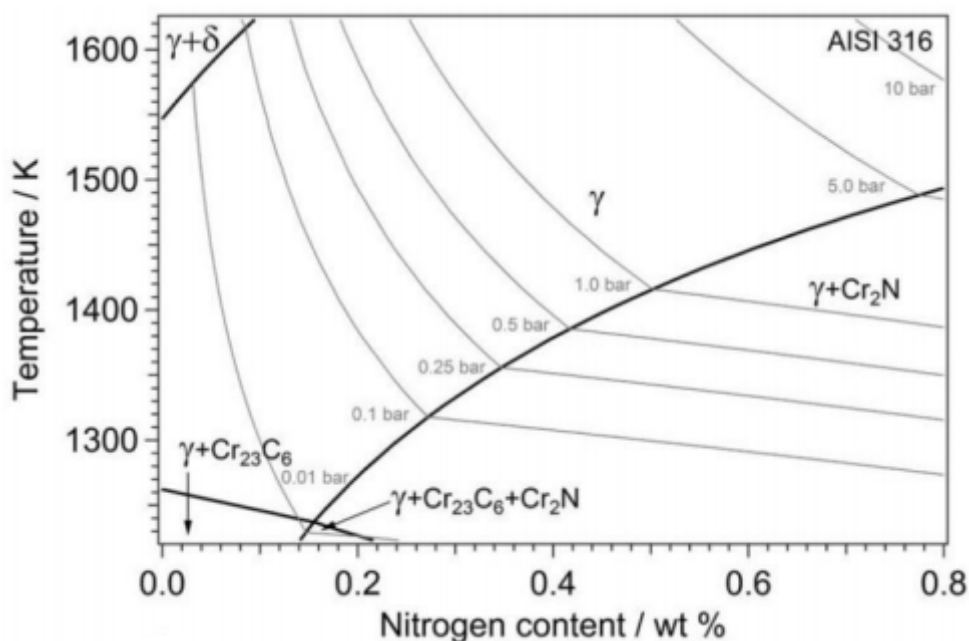
metaestável de nitrogênio que supera o teor de nitrogênio que poderia estar na forma de nitretos ou dissolvido na matriz gerando uma solução sólida fortemente supersaturada.

3.3.3 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 expansão 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 nitro-

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

gênio 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).

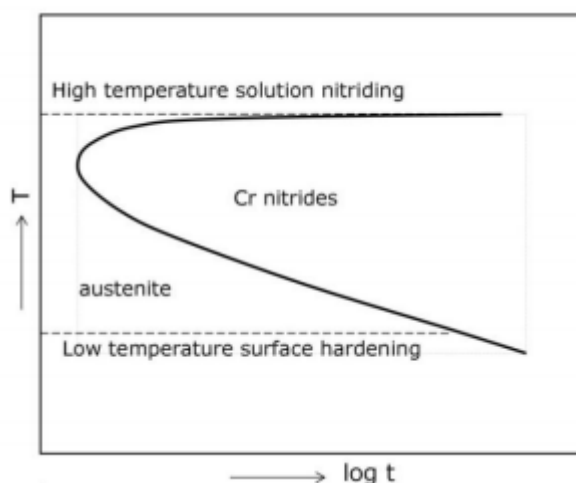
As propriedades da austenita expandida que a torna interessante economicamente são a elevada dureza, de até 15 GPa (MÄNDL et al., 2003) e redução da taxa de desgaste em 5 ordens de grandeza.

explicar o metodo das diferencas finitas explicar newton rhapson se eu chegar a usar explicar coisas do mo da carolina se eu usar

3.4 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 3.1. 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

Figura 5: Diagrama TTT esquemático



Fonte: SOMERS;CHRISTIANSE;WINTHER, 2018

o esperado para a difusão do N em aços inoxidáveis austeníticos (PARASCANDOLA; 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-detraping* 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).

Tabela 1: Resumo dos Modelos Analisados

Trabalho	Método de Nitretação	Coefficiente de Difusão dependente da Concentração	Tensões	Trapping-Detrapping	Seção
(PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000)	Plasma (400°C)			X	3.4.1
(MOSKALIOVIENE et al., 2011)	Plasma (400°C)			X	3.4.1
(MÖLLER et al., 2001)	Implantação iônica (400°C)			X	3.4.1
(MÄNDL et al., 2003)	Implantação iônica (380°C e 400°C)	X			3.4.2
	Implantação iônica de Baixa Energia (400°C)				
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010)	Plasma (400°C)		X		3.4.3
(CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	Gás (445°C)	X		X	3.4.4.1
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011)	Plasma (400°C)	X	X		3.4.4.2

3.4.1 Modelos *trapping-detrapping*

O mecanismo de trapping-detrapping 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 (*detrapping*) 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 a 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).

3.4.2 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.

3.4.3 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.

3.4.4 Modelos que combinam fatores

3.4.4.1 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 ordenação 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.

3.4.4.2 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% N₂ + 40%H₂
- 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 ions inferior à 15 eV (que é menor que o limite de *sputtering* para muitos materiais)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Desenvolvimento

TO DO vou falar dos programas que eu usei pra programar/simular/fazer os grafico etc, falar quais modelos eu fiz - apontar as secoes onde explico

Primeiramente foi simulada a solução clássica da Segunda Lei de Fick com coeficiente de difusão constante e concentração de átomos na superfície constante (seções 4.3.1/5.1.1). Em seguida foi feito um modelo considerando a variação da concentração de átomos na superfície (seções /5.1.2). Posteriormente o modelo foi incrementado para melhor satisfazer a realidade da difusão do nitrogênio utilizando a teoria dos sítios de *trapping-detraping*, considerando a variação da concentração superficial(seção5.2.1) e testando a dependência do coeficiente de difusão em relação à concentração (seção5.2.2). O código elaborado para o trabalho foi feito em python e pode ser observado nos anexos. [colocar o git](#)

4.2 Métodos Numéricos e Algoritmos

4.2.1 Método das Diferenças Finitas

Uma forma de encontrar a solução de equações diferenciais é pelo método das diferenças finitas. A ideia fundamental desse método é aproximar a derivada de uma função ao redor de um dado ponto utilizando valores desta função em pontos vizinhos, criando uma malha de nós sobre o domínio da função.

Considerando um problema de equações diferenciais com condições de Dirichlet (aonde são conhecidos os valores nas extremidades do domínio) representada pelo sistema (S), podemos discretizar o intervalo $[a, b]$ no pontos $x_i = a + ih$ para $i \in [0, n + 1]$, sendo $h = \frac{b - a}{n + 1}$, a distância entre os nós.

$$(S) \begin{cases} -u'' + p(x)u + q(x)u = g(x) & x \in [a, b] \\ u(a) = \alpha & p, q, g \in C^0([a, b]) \\ u(b) = \beta & q \geq 0 \text{ em } [a, b] \end{cases}$$

Seja u_i o valor aproximado de $u(x_i)$ que deseja-se calcular e $U = (u_1, \dots, u_n)^T$, $u_0 = \alpha$ e $u_{n+1} = \beta$. Aproxima-se $u''(x_i)$ e $u'(x_i)$ utilizando a série de Taylor de u em torno de x_i .

A série de Taylor é a representação de uma função na forma de uma soma infinita cujos termos são calculados pelas derivadas da função em um único ponto. A eq.(15) é a série de Taylor da função $f(x)$ em torno de x_i .

$$f(x_i) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!} (x - x_i)^n = f(x_i) + \frac{f'(x_i)(x - x_i)}{1!} + \frac{f''(x_i)(x - x_i)^2}{2!} + \dots \quad (15)$$

Pode-se escrever a série de Taylor de u em torno de x_i como visto na equação 16.

$$u(x) = u(x_i) + u'(x_i)(x - x_i) + \frac{u''(x_i)}{2!}(x - x_i)^2 + \dots \quad (16)$$

As expansões de Taylor para u em torno e x_i , para $x = x_{i-1}$ e $x = x_{i+1}$ estão descritas nas equações 17 e 18, respectivamente.

$$u(x_{i-1}) = u(x_i - h) = u(x_i) - hu'(x_i) + \frac{h^2 u''(x_i)}{2!} - \frac{h^3 u^{(3)}(x_i)}{3!} + O(h^4) \quad (17)$$

$$u(x_{i+1}) = u(x_i + h) = u(x_i) + hu'(x_i) + \frac{h^2 u''(x_i)}{2!} + \frac{h^3 u^{(3)}(x_i)}{3!} + O(h^4) \quad (18)$$

Subtraindo a eq.(17) da eq.(18), obtém-se:

$$\frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1})}{2h} = u'(x_i) + O(h^2) \quad (19)$$

E somando as mesmas equações:

$$\frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{h^2} = u''(x_i) + O(h^2) \quad (20)$$

Substituindo as equações 19 e 21 em (S), obtém-se:

$$\frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{h^2} + p(x_i) \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{2h} + q(x_i)u(x_i) - g(x_i) = e_i \quad (21)$$

para todo $i = 1, \dots, n$ com $e_i = O(h^2)$ chamado de erro de truncamento.

Logo, utilizando a notação $p_i = p(x_i)$, $q_i = q(x_i)$, $g_i = g(x_i)$, o problema (S) pode ser reescrito como:

$$(S) \begin{cases} \frac{-u_{i+1} + 2u_i - u_{i-1}}{h^2} + p_i \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h} + q_i u_i - g_i = 0 \\ u_0 = \alpha \\ u_{n+1} = \beta \end{cases} \quad i = 1, \dots, n$$

O problema dado por (S) consiste de um sistema de n equações lineares com n incógnitas que pode ser escrito de forma matricial: $AU=B$, com $A=M_n(\mathbb{R})$, $U=(u_1, u_2, \dots, u_n)^T$ e $B \in \mathbb{R}^n$.

$$A = \begin{bmatrix} 2 + h^2 q_1 & -1 + \frac{h}{2} p_1 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ -1 + \frac{h}{2} p_2 & 2 + h^2 q_2 & -1 + \frac{h}{2} p_2 & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & -1 + \frac{h}{2} p_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & -1 + \frac{h}{2} p_n & 2 + h^2 q_n \end{bmatrix}$$

$$U = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} h^2 g_1 + \alpha(1 + \frac{h}{2} p_1) \\ h^2 g_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ h^2 g_{n-1} \\ h^2 g_n + \beta(1 + \frac{h}{2} p_n) \end{bmatrix}$$

Esse sistema de equações pode ser resolvido utilizando o algoritmo da matriz tri-diagonal (algoritmo de Thomas), apresentado na seção 4.2.2.

O método das diferenças finitas amplifica erros causados pelos truncamentos e arredondamentos a cada passo de tempo. Para identificar instabilidade escreve-se a equação para um nó de forma que ao seu lado esquerdo esteja somente a incógnita para a variável dependente daquele nó, se algum coeficiente das variáveis dependentes ao seu lado direito for negativo, é instável. O método explícito é semi-instável, mas como foi utilizado o método implícito, será demonstrado que ele é incondicionalmente estável na seção 4.3.1

4.2.2 Algoritmo de Thomas

O Algoritmo de Thomas é um algoritmo de resolução de sistemas de equações representados por matriz tridiagonal e é uma simplificação da Eliminação Gaussiana ($\frac{2}{3}O(n^3)$), com custo $O(n)$.

Um sistema de equações cujo conjunto de equações possa ser representado pela eq.(22), também pode ser escrita matricialmente, na forma de matriz tridiagonal.

$$a_i x_{i-1} + b_i x_i + c_i x_{i+1} = d_i \quad i = 1, \dots, n \quad (22)$$

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & & & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & & & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

Com algumas operações chega-se ao algoritmo em si - seja L_i a linha i do sistema:

$$L'_1 = L_1 \div b_1 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \frac{c_1}{b_1} & & & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & & & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d_1}{b_1} \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

$$L'_2 = L_2 - a_2 L'_1 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \frac{c_1}{b_1} & & & 0 \\ 0 & b_2 - a_2 \frac{c_1}{b_1} & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & & & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d_1}{b_1} \\ d_2 - a_2 \frac{d_1}{b_1} \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

Seja $c'_1 = \frac{c_1}{b_1}$ e $d'_1 = \frac{d_1}{b_1}$:

$$L''_2 = L'_2 \div (b_2 - a_2 c'_1) \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & c'_1 & & & 0 \\ 0 & 1 & \frac{c_2}{b_2 - a_2 c'_1} & & \\ & a_3 & b_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & & & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_1 \\ \frac{d_2 - a_2 d'_1}{b_2 - a_2 c'_1} \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

De forma análoga para as outras linhas, chega-se que:

$$c'_i = \begin{cases} \frac{c_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{c_i}{b_i - a_i c'_{i-1}} & i = 2, \dots, n-1 \end{cases}$$

$$d'_i = \begin{cases} \frac{d_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{d_i - a_i d'_{i-1}}{b_i - a_i c'_{i-1}} & i = 2, \dots, n \end{cases}$$

Dessa forma, a solução para o sistema de equações encontrand $x_n, x_{n-1}, x_{n-2}, \dots$, até x_1 utilizando:

$$x_n = d'_n$$

$$x_i = d'_i - c'_i x_{i+1} \text{ para } i = 1, \dots, n-1$$

4.3 Solução Numérica da Segunda Lei de Fick

4.3.1 Composição Superficial Constante

Recordando a Segunda Lei de Fick mencionada na seção 3.1, estuda-se uma solução numérica para a equação diferencial 23.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (23)$$

Para essa solução, considera-se o coeficiente de difusão constante (independente da concentração, temos $D(C) = D$). Utilizando o método das diferenças finitas apresentado na seção 4.2.1, a discretização do espaço será dada por um espaçamento Δx , e representa-se por i o i -ésimo nó do eixo x . Para o passo do tempo, utilizou-se um passo Δt , e j nota o j -ésimo instante de tempo. Assim, tem-se a representação discretizada da eq.23 dada pela eq.24. Destaca-se que foi utilizado o método implícito das diferenças finitas para a realização do trabalho.

$$\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (24)$$

colocar o grafico mostrando os nós

As condições de contorno adotadas serão as mesmas apresentadas na seção 3.1, isto é, a concentração inicial de N no interior do material é nula e a concentração na superfície se mantém constante ao longo do tempo. Essas condições podem ser descritas da seguinte forma:

$$\text{Condição Inicial : } C(x, t = 0) = C_i^0 = 0 \quad i \in [0; n + 1]$$

$$\text{Condições de Contorno : } \begin{cases} C(x = 0, t > 0) = C_0^j = C_s \\ C(x \rightarrow \infty, t > 0) = C_{n+1}^j = 0 \end{cases} \quad j \in [0, T]$$

A eq.(24) pode ser reescrita como:

$$C_i^{j+1} - \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} (C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}) = C_i^j \quad (25)$$

A relação $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$ é um número adimensional chamado de número de Fourier. Seja $Fo = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$. Reescrevemos a eq.25 substituindo com Fo , isolando a incógnita ao lado esquerdo:

$$-FoC_{i+1}^{j+1} + (1 + 2Fo)C_i^{j+1} - FoC_{i-1}^{j+1} = C_i^j$$

$$C_i^{j+1} = \frac{1}{(1 + 2Fo)}C_i^j + \frac{Fo}{(1 + 2Fo)}C_{i-1}^{j+1} + \frac{Fo}{(1 + 2Fo)}C_{i+1}^{j+1}$$

Segundo o critério de estabilidade mencionado na seção 4.2.1, como $Fo > 0$, o esquema implícito é sempre estável.

Agora desenvolve-se o sistema de equações para resolver o problema diferencial.

$$FoC_{i+1}^{j+1} - (1 + 2Fo)C_i^{j+1} + FoC_{i-1}^{j+1} + C_i^j = 0$$

$$i = 1 : \quad \begin{aligned} FoC_0^{j+1} - (1 + 2Fo)C_1^{j+1} + FoC_2^{j+1} + C_1^j &= 0 \\ (1 + 2Fo)C_1^{j+1} - FoC_2^{j+1} &= FoC_s^{j+1} + C_1^j \end{aligned}$$

$$i = 2 : \quad \begin{aligned} FoC_1^{j+1} - (1 + 2Fo)C_2^{j+1} + FoC_3^{j+1} + C_2^j &= 0 \\ (1 + 2Fo)C_2^{j+1} - FoC_3^{j+1} - FoC_1^{j+1} &= C_2^j \end{aligned}$$

⋮

$$i = n : \quad \begin{aligned} FoC_{n-1}^{j+1} - (1 + 2Fo)C_n^{j+1} + FoC_{n+1}^{j+1} + C_n^j &= 0 \\ (1 + 2Fo)C_n^{j+1} - FoC_{n-1}^{j+1} &= C_n^j \end{aligned}$$

Seja o sistema de equações dado por $AC^j + 1 = B^j$, A, C e B podem ser definidos por:

$$A = \begin{bmatrix} (1 + 2Fo) & -Fo & & & 0 \\ -Fo & (1 + 2Fo) & -Fo & & \\ & -Fo & (1 + 2Fo) & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -Fo \\ 0 & & & -Fo & (1 + 2Fo) \end{bmatrix}$$

$$C^{j+1} = \begin{bmatrix} c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ c_3^{j+1} \\ \vdots \\ c_n^{j+1} \end{bmatrix} \quad B^j = \begin{bmatrix} Fo c_s + c_1^j \\ c_2^j \\ c_3^j \\ \vdots \\ c_n^j \end{bmatrix}$$

A é uma matriz tridiagonal, $AC^{j+1} = B^j$ é um sistema de n equações lineares com n incógnitas. Logo, pode-se utilizar o algoritmo de Thomas visto na seção 4.2.2 para solucionar o problema.

4.3.2 Composição Superficial Variável

Para considerar a variação na concentração da superfície, pode-se utilizar um termo de adsorção na condição de contorno, como foi utilizado por (GALDIKAS; MOSKALIO-VIENE, 2011), dado por $\frac{\alpha j}{qN_{superficie}} (H_0 - C(0, t))$, onde j representa a densidade de corrente média do íon de nitrogênio, α é o coeficiente de adesão do nitrogênio nos componentes, q é a carga elementar (equivalente a $1,602 \cdot 10^{-19} C$), $N_{superficie}$ é a concentração de átomos na superfície (em átomos por m^2), H_0 é concentração de átomos hospedeiros e $C(0, t)$ é a concentração de átomos de nitrogênio na superfície.

As equações da seção 4.3.1 se mantêm as mesmas, exceto pelo contorno que define a superfície pela qual ocorre adsorção, que é descrito pela eq. 26

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} + \frac{\alpha j}{qN_{superficie}} (H_0 - C(0, t)) \quad (26)$$

As condições iniciais e a condição de contorno para $x \rightarrow \infty$ não se alteram.

Discretizando a equação 26, utilizando $j_0 = \frac{j}{qN_{superficie}}$ obtêm-se:

$$\frac{C_0^{j+1} - C_0^j}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{(\Delta x)^2} + \alpha j_0 (H_0 - C(0, t))$$

$$C_0^{j+1} = C_0^j - Fo(C_1^{j+1} - C_0^{j+1}) + \alpha j_0 \Delta t (H_0 - C_0^{j+1}) \quad j \in [0, T] \quad (27)$$

Para resolver o problema diferencial, desenvolve-se o sistema de equações:

$$\begin{aligned}
i = 0 : \quad & (1 - Fo + \alpha j_0 \Delta t) C_0^{j+1} + Fo C_1^{j+1} = C_0^j + \alpha j_0 \Delta t H_0 \\
i = 1 : \quad & Fo C_0^{j+1} - (1 + 2Fo) C_1^{j+1} + Fo C_2^{j+1} + C_1^j = 0 \\
& (1 + 2Fo) C_1^{j+1} - Fo C_2^{j+1} - Fo C_0^{j+1} = C_1^j \\
i = 2 : \quad & Fo C_1^{j+1} - (1 + 2Fo) C_2^{j+1} + Fo C_3^{j+1} + C_2^j = 0 \\
& (1 + 2Fo) C_2^{j+1} - Fo C_3^{j+1} - Fo C_1^{j+1} = C_2^j \\
& \vdots \\
i = n : \quad & Fo C_{n-1}^{j+1} - (1 + 2Fo) C_n^{j+1} + Fo C_{n+1}^{j+1} + C_n^j = 0 \\
& (1 + 2Fo) C_n^{j+1} - Fo C_{n-1}^{j+1} = C_n^j
\end{aligned}$$

Analogamente ao que foi feito na seção ??, considerando o sistema de equações dado por $AC^{j+1} = B^j$, A, C e B podem ser definidos por:

$$A = \begin{bmatrix} (1 - Fo + \alpha j_0 \Delta t) & Fo & & & 0 \\ -Fo & (1 + 2Fo) & -Fo & & \\ & -Fo & (1 + 2Fo) & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -Fo \\ 0 & & & -Fo & (1 + 2Fo) \end{bmatrix}$$

$$C^{j+1} = \begin{bmatrix} c_0^{j+1} \\ c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ \vdots \\ c_n^{j+1} \end{bmatrix} \quad B^j = \begin{bmatrix} c_0^j + \alpha j_0 \Delta t H_0 \\ Fo c_s + c_1^j \\ c_2^j \\ \vdots \\ c_n^j \end{bmatrix}$$

A é uma matriz tridiagonal, $AC^{j+1} = B^j$ é um sistema de n equações lineares com n incógnitas. Logo, também é possível utilizar o algoritmo de Thomas visto na seção 4.2.2 para solucionar o problema.

Para o caso de nitretação gasosa

TO DO

4.4 Modelo de *Trapping-Detrapping*

explicacao do meu modelo - todas as consideracoes - formulas etc

4.4.1 Desenvolvimento do Modelo

Como descrito na seção 3.4.1, o modelo de *trapping-detrapping* considera que os átomos de Cromo em solução sólida nos aços agem como sítios de aprisionamento de Nitrogênio. Isso ocorre devido à alta afinidade ente os dois átomos.

Para considerar esse fenômeno foi adicionado um termo adicional à equação da Segunda Lei de Fick (eq. 23), $\frac{\partial N_{trap}(x,t)}{\partial t}$ que permite considerar os efeitos do aprisionamento.

Os principais artigos que auxiliaram na elaboração desse modelo foram: (MOSKALIOVIENE et al., 2011), (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000), (MÖLLER, 1983), (PENG et al., 2018) e (MÖLLER et al., 2001).

Nessa seção será utilizada a seguinte notação: N_{dif} corresponde à concentração de nitrogênio disponível para difusão (não aprisionado), N_{trap} será a concentração de nitrogênio no estado aprisionado e N é a concentração total de nitrogênio em solução.

Segundo o artigo de Parascandola, o transporte de nitrogênio pode ser descrito pelo seguinte conjunto de equações:

$$\frac{\partial N_{dif}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_{dif}(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N_{trap}(x,t)}{\partial t} \quad (28)$$

$$\frac{\partial N_{trap}(x,t)}{\partial t} = k_t \left[N_{dif}(x,t) (H_t - N_{trap}(x,t)) \right] - k_d N_{trap}(x,t) \quad (29)$$

Aonde k_t é o coeficiente de *trapping* e k_d é o coeficiente de *detrapping*. Na difusão assistida por *trapping* e *detrapping*, k_t é proporcional ao coeficiente de difusão $D = D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$ e k_d é proporcional a $e^{\frac{-E_B}{k_B T}}$. Ainda segundo Parascandola, os coeficiente k_t e k_d tem pouca influência na difusão não estacionária e o aprisionamento segue uma cinética de primeira ordem, ou seja, a taxa de aprisionamento é proporcional ao produto da concentração de nitrogênio e da concentração de sítios de aprisionamento livres (não ocupados). A eq. 29 modela o processo de aprisionamento, permitindo calcular a concentração de Nitrogênio ocupando sítios de *trap*. A expressão

$k_t \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) \right]$ descreve o processo de *trapping* de Nitrogênio livre na matriz, sendo $H_t - N_{trap}(x, t)$ a concentração de traps disponíveis (inocupados) e a expressão $k_d N_{trap}(x, t)$ descreve o Nitrogênio aprisionado pelos traps de Cromo que podem se manter aprisionados ou serem liberado para a matriz, dependendo de fatores como a energia de ativação.

As hipóteses tomadas para a construção do modelo são: existe apenas um tipo de aprisionamento causado pelos átomos de cromo, cada sítio de aprisionamento pode reter apenas um átomo de nitrogênio, a concentração de sítios de aprisionamento é constante no tempo e espaço, a energia de ativação para *detrapping* não depende da fração de traps ocupados, existe equilíbrio local entre o nitrogênio nos sítios de difusão e aqueles nos sítios de aprisionamento e o fenômeno de *trapping-detraping* é controlado por difusão e segue cinética de primeira ordem.

O primeiro termo da equação 28 $\left(D \frac{\partial^2 N_{dif}(x, t)}{\partial x^2} \right)$ se refere à difusão do nitrogênio da matriz de aço, como visto na Segunda Lei de Fick. Essa equação, juntamente com as equações 29 e 30 formam um conjunto de equações que descrevem o transporte de massa do nitrogênio considerando o mecanismo estudado.

A última equação desse conjunto apenas relaciona as três concentrações de Nitrogênio, mostrando que a variação da concentração total é a soma das variações do átomos disponível para a difusão e a variação de átomos aprisionados.

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial N_{dif}(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} \quad (30)$$

Para $k_t = 4\pi R_t D$ e $k_d = 4\pi R_t D H_0$, a equação 29 apresentada por (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000) se iguala a equação apresentada por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) para a taxa de aprisionamento de nitrogênio, como mostra a equação 31.

$$\frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} = K \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) - H_0 N_{trap}(x, t) e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \right] \quad (31)$$

Segue o que representa cada termo da equação 31:

$$K = 4\pi R_t D$$

R_t : raio de aprisionamento de um único sítio de aprisionamento

$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$: coeficiente de difusão (D_0 - fator pré-exponencial de difusão)

E_A : energia de ativação de difusão

k_B : constante de Boltzmann

T : temperatura

H_t : concentração de sítios de aprisionamento

H_0 : concentração de átomos hospedeiros

E_B : energia de ativação para *detrapping*

colocar o que eu usei no final - provavelmente sem o 4π

4.4.2 Condições de Contorno

isso aqui deve entrar no outro topico e ser mais mencionado aqui

Considerando o fluxo de difusão unidirecional, apenas do exterior para o interior do sólido, as condições de contorno podem ser expressas pelas equações:

$$\frac{\partial N_{dif}(0, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 N_{dif}(0, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} + \alpha j_0 (H_0 - N_{dif}(0, t) - N_{trap}(0, t)) \quad (32)$$

$$\frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} = K \left[N_{dif}(0, t) (H_t - N_{trap}(0, t)) - H_0 N_{trap}(0, t) e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \right] \quad (33)$$

$$\frac{\partial N(0, t)}{\partial t} = \frac{\partial N_{dif}(0, t)}{\partial t} + \frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} \quad (34)$$

A equação 32 se refere à difusão de Nitrogênio na interface, na qual o termo dado por $\alpha j_0 (H_0 - N_{dif}(0, t) - N_{trap}(0, t))$ descreve a adsorção de nitrogênio, α é o coeficiente de aderência de nitrogênio para os componentes correspondentes ????? e j_0 é o fluxo incidente de átomos de Nitrogênio.

4.4.3 Coeficiente de Difusão Constante

Para o coeficiente de difusão constante, a discretização das equações 28 e 29 pelo método explícito segue:

Para a concentração de nitrogênio em solução sólida:

$$\frac{N_{dif_i}^{j+1} - N_{dif_i}^j}{\Delta j} = D \frac{N_{dif_{i+1}}^j - 2N_{dif_i}^j + N_{dif_{i-1}}^j}{(\Delta i)^2} - S_i^j$$

$$N_{dif_i}^{j+1} = N_{dif_i}^j + Fo(N_{dif_{i+1}}^j - 2N_{dif_i}^j + N_{dif_{i-1}}^j) - \Delta j S_i^j \quad (35)$$

Para a concentração de nitrogênio aprisionado:

$$S_i^j = \frac{N_{trap_i}^{j+1} - N_{trap_i}^j}{\Delta j} = k_t \left[N_{dif_i}^j (H_t - N_{trap_i}^j) \right] - k_d N_{trap_i}^j$$

$$N_{trap_i}^{j+1} = N_{trap_i}^j + \Delta j \left[k_t \left(N_{dif_i}^j (H_t - N_{trap_i}^j) \right) - k_d N_{trap_i}^j \right] \quad (36)$$

add algum comentario sobre as ccs

Com as equações 35 e 36 é possível resolver computacionalmente o problema.

4.4.4 Coeficiente de Difusão Variável

TO DO

4.5 Parâmetros e Constantes

TO DO

4.5.1 Fluxo na Superfície

this might die O fluxo de átomos na superfície depende de muitos fatores e é influenciado pelo tipo de processo e todas as variáveis envolvidas, como temperatura, pressão, potencial, densidade de corrente, etc. A primeira simplificação feita nesse estudo foi que a concentração na superfície se mantinha constante do início ao fim do processo de nitretação. Nesse caso, considera-se que existe equilíbrio termodinâmico entre a mistura gasosa e o metal em tratamento. Esse equilíbrio é dado pela reação $\frac{1}{2} N_2(g) \rightleftharpoons [N] \gamma$ (no aço) (TSCHIPTSCHIN, 2000).

4.5.2 Parâmetros

Os parâmetros utilizados estão explicitados na Tabela 2. Todos os valores de parâmetros que não são conhecidos da literatura foram retirados de (MOSKALIOVIENE et

Tabela 2: Parâmetros

Parâmetro	Descrição	Valor	Obs
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,762210^{-19} J$	
E_B	Energia de ativação de <i>detrapping</i>	$4,4860910^{-20} J$	
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,3710^{-8} m^2/s$	
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$H_0 = 4(1/R_t)^3 = 7,2910^{28} m^{-3}$	o fator 4 aparece pois existem 4 átomos hospedeiros por célula unitária (PENG et al., 2018)
H_t	Concentração de Sítios de Aprisionamento	$H_t = 0.18H_0 = 1,3110^{-28}$	
k_B	Constante de Boltzmann	$1,3806485210^{-23} J/K$	

al., 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

TO DO

5.1 Modelo 1 - Segunda Lei de Fick

5.1.1 Concentração na superfície constante

5.1.2 Concentração na superfície variável

5.2 Modelo 2 - *Trapping-Detrapping*

5.2.1 Coeficiente de Difusão Constante

5.2.2 Coeficiente de Difusão influenciado pela Concentração

5.3 Discussão

TO DO falar de teorias/explicações para o comportamento...

6 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. Pidat-a computer program for implant diffusion and trapping. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1983.
- 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.

PENG, Y. et al. Numerical analysis of stress gradient and traps effects on carbon diffusion in aisi 316l during low temperature gas phase carburization. **Metals**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 4, p. 214, 2018.

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.

TSCHIPTSCHIN, A. Thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption in low carbon martensitic stainless steels. In: **THERMEC**. [S.l.], 2000.

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.

ANEXOS

. colocar tabela da funcao erro nos anexos . colocar os códigos