



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**MODELAMENTO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO
DE AÇOS**

RODOLFO POLITANO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2003

IPEN - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Modelamento matemático e simulação
computacional do processo de nitretação de
aços

Rodolfo Politano



Tese apresentada como parte dos
requisitos necessários para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências, na área de Tecnologia
Nuclear - Materiais.

Orientador: Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2003

Ao meu filho, Rafael, à Lúcia e
aos meus pais, Martha e Ronaldo
pelo incansável apoio

Agradecimentos

Esta é uma tarefa muito difícil. Difícil e perigosa, pois é fácil neste momento de tensão, cansaço e vontade de ver este trabalho logo entregue esquecer alguém merecedor de ser lembrado - e receber o agradecimento. Tenho certeza que os amigos entenderão - e têm o direito de reclamar pessoalmente - caso tenham sido esquecidos.

Meu agradecimento será cronológico, e não por ordem de importância - todos são importantes nesta hora!

Inicialmente gostaria de agradecer alguém que está distante, provavelmente não lerá estas palavras, mas a quem eu devo muito de minha vida acadêmica, amadurecimento e perseverança neste caminho - o Prof. Frank P. Missell. O primeiro orientador ninguém esquece - ainda mais quando este orientador portou-se como verdadeiro amigo. Todas as suas críticas eram verdadeiras.

Agradeço ao Prof. André, da Escola Politécnica que me iniciou na arte dos aços e acreditou em simulações computacionais, em uma época que este tipo de trabalho era considerado hermético e misterioso...

Agradeço ao meu orientador, Jesualdo, que acima de tudo foi um amigo - confiança, respeito e preocupação. Além da paciência, é claro.

Agradeço ao Jan Vatauvuk, cujo o apoio, esboços e idéias dadas a este trabalho guardo até hoje.

A todos os colegas do antigo CPP - Ipen. Testemunhas oculares de minhas incursões no mundo computacional. Principalmente o Lúcio - que compartilhou seu espaço com minha presença, meus livros, minha conversa e meus infindáveis papéis.

Agradeço muito aos integrantes da SAR, principalmente a Desirée, que pacientemente aguardou a conclusão deste trabalho, a Iraides, que mal chegou e já ajudou a por ordem no meu caos. Élis, sempre pronto a ajudar. Willy e Adriano, outras testemunhas oculares, o Roberto, a Kátia, o Luis, Rose, Suely, Adriana, Edson Rolim e Izaura. Muito obrigado a todos.

Agradeço aos amigos que me incentivaram nesta empreitada.

E agradeço ao Rafael, meu filho, que pacientemente sacrificou suas férias dando um apoio inestimável enquanto eu escrevia, e à Lúcia, que iluminou minhas páginas.

Ao meus pais, que acompanharam afritamente este processo.

Provavelmente esqueci alguém. Sou muito bom nisso. Mas quem ajudou, apoiou, acompanhou esta empreitada sabe que eu tenho isso registrado onde mais importa. Na alma.

*Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva escura,
ché la diritta via era smarrita
(....)*

*Lo giorno se n'andava, e l'aere bruno
toglieva li animai che sono in terra
da le fatiche loro; e io, sol uno*

*m'apparecchiava a sostener la guerra
sí dela cammino e sí de la pietate,
che ritrarrá la mente che non erra.*

(Dante)

MODELAMENTO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO DE AÇOS

RESUMO

A literatura referente ao processo de nitretação dificilmente se depara com trabalhos que abordem o processo sistematicamente. Uma das poucas (e consagrada) exceções é o muito referenciado trabalho de K. H. Jack. Este artigo publicado em 1973 não atende à finalidade hoje imposta. A grande maioria (senão a totalidade) dos trabalhos encontrados abordam de forma epistemologicamente localizada, ou inadequada, os fenômenos termodinâmicos, superficiais e cinéticos. A proposta desta tese, que inicialmente era produzir um modelamento matemático adequado ao estudo dos processos de nitretação de aços, por força de uma necessidade metodológica, ampliou seu escopo. Observou-se na literatura, a inexistência de trabalhos sistematizados, que englobem todos os aspectos envolvidos no processo e um mesmo estudo. Conseqüentemente, muitos trabalhos interpretam de forma errônea, ou limitada resultados experimentais obtidos em seus estudos. Assim sendo, faz-se necessário a sistematização do conhecimento existente a respeito do tema. Esta sistematização é imprescindível para a elaboração de modelos consistentes e realistas. Não efetuou-se neste trabalho uma simples revisão bibliográfica, uma descrição do Estado da Arte. Em face da deficiência acima abordada, se fez necessário, já no momento da revisão, analisar o conhecimento adquirido de forma crítica. Esta reconstrução (e não uma simples revisão) sistemática da literatura já por si é uma contribuição inédita. E foi utilizada como base para a construção do escopo central do presente trabalho que é a elaboração de modelos matemáticos que sejam úteis para a compreensão, descrição e previsão dos processos de nitretação. Por decorrência direta, o produto concreto da tese é a construção de um programa computacional para simulações de tratamentos de nitretação. Os resultados obtidos pelas simulações foram comparados com diversos trabalhos da literatura - constatando o grau de reprodutibilidade genérica do modelo - e provaram-se plenamente satisfatórios perante as limitações de qualquer abordagem teórica. Foi possível ser constatados os efeitos da maioria da variáveis de processo, microestruturais e físicas.

MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTING SIMULATION OF STEELS NITRIDING PROCESS

ABSTRACT

Few works dealing systematically with the nitriding process are found in the open literature. One of the few (but consecrated) exceptions is the much known work of K. H. Jack. This article, published in 1973, however does not comply with today's needs. The vast majority of the papers (almost all of them) approach the subject in an epistemological localised, or inadequate manner, regarding the thermodynamical, kinetical and surfaces phenomena. The proposal of this thesis, which was initially meant to produce a proper mathematical modelling to nitriding process of steels, by force of a methodological necessity, had its scope amplified. It was observed in the literature, the non-existence of systemised works that comprise all the involved aspects. Consequently, many works interpreted incorrectly their experimental results or in a limited way. Therefore, it was necessary a systemisation of the existing knowledge about the subject. This systemisation is indispensable for the elaboration of consistent and realistic models. In this work, a description of the state of the art on this subject was carried out. Under the deficiencies mentioned, it was unavoidable, already during the literature review, a criticism of the published works. This systematic reconstruction of the literature, and not a simple review, is by itself an unprecedented contribution. In addition, it was used as structure grounds for the central scope of the present work, which is the elaboration of a mathematical model, useful for the comprehension, description and prevision of steels nitriding process. A straightforward result of this thesis is the construction of a computational program for nitriding processes simulations. The obtained results were compared to those from published literature, checking the generic reproducibility of the model, and it was proved satisfactory in face of any theoretical approach. The effects of the majority of the process, microstructure and physical variables were checked.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MODELAMENTO TEÓRICO	04
2.1. Fenômenos de superfície	04
2.2. Formação da camada nitretada e solubilidades	11
2.3. Difusão	13
2.4. Da formação de precipitados	16
2.5. Integrando os fenômenos	18
2.6. Generalizando - transposição do modelo para ligas mais complexas	19
3. MODELAMENTO COMPUTACIONAL	20
4. RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	26
4.1. Resultado das simulações genéricas	29

4.2. Resultados comparativos	39
4.3. Discussões gerais	49
5. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXO I - LISTAGEM DO PROGRAMA	66

LISTA DE SÍMBOLOS

K_N	potencial de nitrogênio na nitreção gasosa
p_{H_2}	Pressão parcial de hidrogênio
p_{N_2}	Pressão parcial de nitrogênio
p_{NH_3}	Pressão parcial de amônia
J_N	fluxo de nitrogênio
C_{eq}	concentração de equilíbrio do nitrogênio em Fe- α com a atmosfera
C_s	concentração de nitrogênio na superfície
D	Coeficiente de difusão
R_{ads}	A taxa de adsorção química (quimissorção) por unidade de área de superfície
F	fluxo molecular incidente
S	probabilidade de choque e aprisionamento
D_o	constante de difusão
Q_A	Energia de ativação para difusão
v	velocidade de crescimento de grão
D_{ap}	coeficiente de difusão aparente
D_{cg}	coeficiente de difusão no contorno de grão
D_p	coeficiente de difusão nas discordâncias
f	fração de sítios cristalográficos pertencentes às discordâncias
K_e	constante de equilíbrio
k	constante de velocidade de reação na superfície
V_{cem}	fração volumétrica de cementita na matriz
δ	espessura do contorno de grão
$\Delta X, \Delta Y$	tamanho de malha nas direções x e y
$c_{i,k,k}$	concentração de nitrogênio no ponto i,j da malha no tempo k
C_N	concentração de nitrogênio

I. Introdução

Estudos sobre a nitretação dos aços vêm sendo desenvolvidos nos últimos cinquenta anos dada a sua importância tecnológica no campo dos tratamentos de endurecimento superficial. Inúmeras vantagens foram constatadas e procura-se estender o conjunto dos aços no qual o tratamento é aplicável. Entretanto, a principal dificuldade encontrada na praxis é a de um controle mais apurado do processo e sua previsibilidade. Ao se percorrer a literatura é possível entender esta dificuldade. São raros os trabalhos que apresentam uma abordagem completa do problema. Isto deve-se, em parte, à metodologia ortodoxa empregada - a da fragmentação do problema nas distintas disciplinas correlatas: termodinâmica, cinética, caracterização, etc.

O modelamento matemático associado à simulação computacional é ferramenta que possibilita a integração destes métodos estanques. Teleologicamente, para a elaboração do modelo matemático que integra o processo em todas as suas etapas - possibilitando assim a simulação computacional do mesmo, faz-se necessária justamente a integração entre os diversos campos do conhecimento envolvidos. Daí, o próprio processo de elaboração do modelo produz conhecimento e paralelamente obriga a elaboração de um método completo de abordagem.

O presente estudo, portanto, procura colaborar com o dois aspectos do conhecimento relacionados com o processo de tratamento superficial em questão - o metodológico e o teórico matemático:

- pela elaboração de um método de análise da formulação de hipóteses coerentes com o conhecimento existente,

- com este método integrar as possíveis etapas na forma de algoritmos e equações matemáticas que representem e integrem as etapas e processos concorrentes e paralelos (obedecendo as hipóteses),

- simulação computacional e confronto com resultados experimentais,

- realimentação da análise, procurando aprimorar as hipóteses até o estabelecimento de um modelo teórico-matemático que seja capaz de efetuar prognósticos para a execução operacional do processo em si.

Para que fosse possível concretizar esta metodologia, partiu-se de um tratamento matemático a partir das equações analíticas fenomenológicas para a montagem do problema e, a partir das mesmas, foram elaborados modelos matemáticos discretos para que fosse possível a abordagem sistêmica e assim a elaboração de algoritmos.

Especificamente falando do modelamento matemático, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho no qual o mesmo se desenvolvesse no espaço bidimensional e tridimensional. No entanto, em razão da especificidade do processo de nitretação, não é possível com modelos unidimensionais avaliar efeitos provenientes de elementos microestruturais e das condições da superfície. Portanto, adotou-se o modelamento bidimensional no qual, por um lado é possível inserir no modelo estes fatores sem no entanto onerar a ferramenta computacional - o que restringiria a utilização do programa apenas para máquinas robustas.

Quanto ao escopo da aplicação do processo - ou seja, a nitretação de aços em geral - deve-se não a um enfoque pretensioso, pois aparentemente amplia demasiadamente a abordagem, mas ao fato de que é possível encontrar um grande denominador comum em todos os processos - salvo algumas exceções. Justamente com base neste denominador é que se buscou um modelo "esqueleto" onde é possível inserir as especificidades de cada aço a ser nitretado assim como cada processo a ser utilizado.

Portanto este trabalho tem como principais objetivos:

- Uma abordagem sistêmica, e porque não didática, do processo de nitretação dos aços.

- A elaboração de uma metodologia sistêmica de estudo do problema.

- Consolidação dos modelos matemáticos necessários para a simulação dos processos.

- A elaboração de um programa computacional aberto no qual é possível realizar as simulações provenientes dos modelos propostos, visualizar os resultados de forma a facilitar a comparação com os resultados experimentais facilmente disponíveis (micrografias, perfis de dureza, etc.).

- O “esqueleto” do programa, no qual é possível, com relativa facilidade, adequar os parâmetros a cada caso específico - gerando uma ferramenta de estudo que poderá ser efetivamente utilizada por outros pesquisadores e em processos industriais.

2. Revisão bibliográfica - modelamento teórico

2.1.Fenômenos de superfície

De maneira geral, o processo de nitretação está inserido no contexto das reações entre gases e metais [1-11]. Este tipo de reação vem despertando interesse já há muito tempo em função de suas aplicações não só para tratamentos superficiais, mas também nos estudos referentes à oxidação e corrosão de metais.

Sob este enfoque genérico, encontra-se o trabalho de Fromm e Hörz [1], que divide esse tipo de reação nas seguintes etapas:

- I) Transporte das moléculas do gás para a superfície do metal.
- II) Dissociação das moléculas e a quimissorção das mesmas.
- III) Transferência dos átomos de gás, ou dos íons, através da superfície.
- IV) Difusão dos átomos, ou íons, pelo reticulado do metal.

Estas etapas estão esquematizadas na figura 2.1:

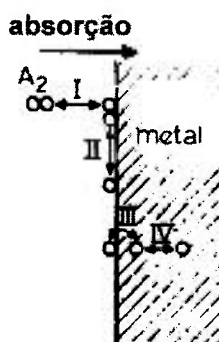


FIGURA 2.1: Representação esquemática do processo de absorção de uma molécula diatômica (N_2) [1].

Para cada uma destas etapas, existem barreiras energéticas a serem transpostas, representadas na figura 2.2. Na figura estão representadas duas condições: em *a*, grandes valores negativos de calor de dissolução; em *b*, sistemas onde estes valores são positivos. A figura representa claramente que as etapas para o processo como um todo possuem mecanismos próprios, que devem ser

analisados separadamente. Entretanto, variando-se as condições para cada uma dessas etapas, o efeito global será alterado.

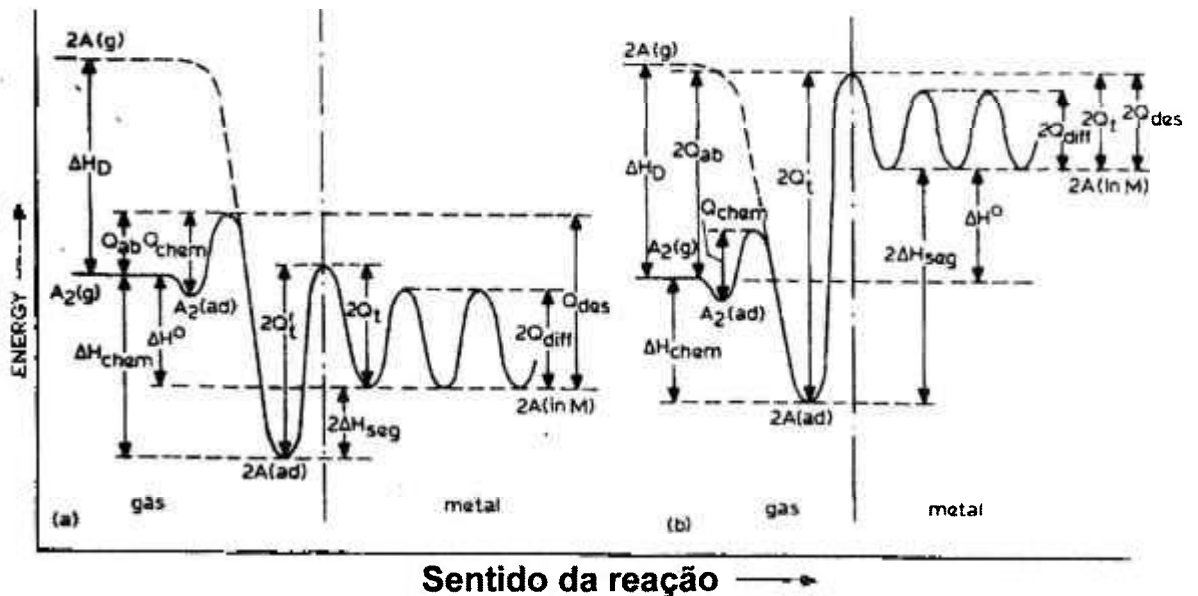


FIGURA 2.2: Diagramas de energia para absorção e dessorção de um gás diatômico (A_2): energia de dissociação (ΔH_D); ΔH_{chem} , ΔH° e ΔH_{seg} , calores de quimissorção, solução e segregação; Q_{ab} e Q_{des} valores experimentais para as energia de absorção e dessorção; Q_{chem} , Q_t e Q_{diff} : energias de ativação para quimissorção, transferência através da superfície do metal e da difusão [1].

Justamente por ser um modelo genérico, o esquema proposto não representa integralmente os mecanismos e fenômenos envolvidos no processo de nitretação de aços. Aplica-se muito bem este modelo quando não ocorre a formação de nitretos e quando a presença de nitrogênio em solução não acarreta transformações de fase, mesmo o nitrogênio mantendo-se em solução. Entretanto, a figura 2.2, novamente, é bastante ilustrativa como base para o entendimento do processo como um todo - apesar de não representar ainda todos os processos envolvidos. Sendo assim, o esquema proposto servirá como roteiro para o entendimento do processo.

Os estágios I e II (transporte e quimissorção das moléculas gasosas) é fortemente influenciado pelo tipo de processo empregado [13-19]. A nitretação gasosa [3,4], na qual na maioria dos casos se-utiliza misturas de N_2 , H_2 e NH_3

terá como variável importantíssima a pressão parcial dos mesmos [5], que influenciará na formação (ou não) da camada nitretada. Tal fato se deve ao mecanismo de interação entre a atmosfera gasosa e a superfície - o número de colisões entre as moléculas dos gases e a mesma.

A reação de absorção do nitrogênio pode ser escrita como:



O potencial de nitrogênio na nitretação gasosa é dado por:

$$K_N = p_{\text{NH}_3} / p_{(\text{H}_2)^{3/2}} \quad (2.2)$$

A formação da camada de nitreto dependerá do potencial de nitrogênio na superfície (eq. 2.2), conforme representado na figura 2.3. Os nitretos do sistema Fe-N são as fases γ' (Fe_4N) e ε ($\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$).

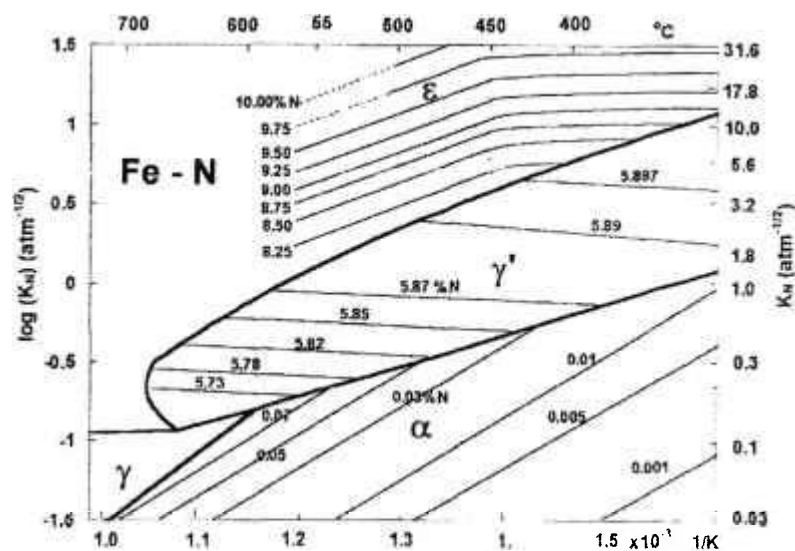


FIGURA 2.3: Diagrama de Lehrer no qual se correlaciona a presença dos nitretos em função da temperatura e do potencial de nitrogênio [12].

O diagrama de Lehrer informa, não só a formação (ou não) da camada de nitretos (e quais irão se formar), como também a concentração de equilíbrio na superfície e as concentrações nos limites dos campos de fases. Entretanto vale lembrar que este diagrama refere-se unicamente ao sistema Fe-N. Entretanto

é possível obter diagramas equivalentes para aços contendo maiores quantidades de elementos de liga, sendo sua utilização análoga.

A taxa de transferência correspondente à etapa III (descrita anteriormente) para a formação do nitreto correspondente é dada por [14,20-23]:

$$J_N = k(C_{eq} - C_s) \quad (2.3)$$

onde: J_N é o fluxo de nitrogênio proveniente da reação de dissociação da amônia por unidade de área, C_{eq} é a concentração de equilíbrio do nitrogênio no Fe- α com a atmosfera e C_s a concentração de nitrogênio na superfície.

De acordo com a 1ª Lei de Fick, a equação 2.3 fica:

$$-D \nabla_{x=0} c = k(C_{eq} - C_s) \quad (2.4)$$

Onde D é o coeficiente de difusão. Esta equação possibilita a determinação do tempo de formação do nitreto que deverá recobrir toda a superfície. Este tempo é determinado no momento em que C_s atinge o valor crítico correspondente à concentração de equilíbrio de Fe α com o nitreto em formação - valor dado pelo diagrama de fases, ou pelo diagrama de Lehrer.

Já no processo de nitretação a plasma e nitretação iônica [11,24-36], o número alto de colisões e a interação dos átomos dos gases já previamente dissociadas em função do próprio mecanismo do processo, alteram estas etapas no sentido de auxiliar a transposição da barreira energética mostrada na figura 2.2 [6-10] devido à energia cinética dos íons de nitrogênio. Em função das características de cada equipamento, para os mesmos existirão modelos apropriados para cada um destes.

Um possível modelo, de caráter mais genérico, foi apresentado por Sun e Bell [37], no qual a taxa de transferência (até à formação do nitreto recobrimdo toda a superfície) é dada por:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{A}{\rho} \quad (2.5)$$

Onde A é uma constante do processo e ρ é a densidade do material. Ao se aplicar a 1ª Lei de Fick:

$$-D \nabla_{x=0} C = \frac{dC_s}{dt} = \frac{A}{\rho} \quad (2.6)$$

Na associação das etapas II e III está um fator importantíssimo no processo de nitretação: os efeitos da superfície na quimissorção e na transposição dos átomos de nitrogênio da superfície para o interior do material. A importância desta etapa, já foi estudada por alguns autores [14,20-23,38,39]. Cabe destacar o trabalho de Mortensen e colaboradores[20], no qual são apresentados modelos teóricos que explicitam a importância do posicionamento dos átomos de nitrogênio dissociados em relação ao reticulado cristalino no ferro na superfície. Em função da estrutura eletrônica da superfície metálica, a reação do nitrogênio dissociado dependerá deste posicionamento para que o mesmo interaja quimicamente e com isso se integre ao material. Esta interação dependerá do plano cristalográfico exposto na superfície e das condições da mesma.

A importância, portanto, da superfície influirá na quantidade de nitrogênio que estará disponível para a etapa posterior de difusão [13-23, 38-45] e, ao mesmo tempo, de acordo com a termodinâmica da superfície, determinará a formação, ou não de uma camada de nitreto. As condições operacionais do processo, subtendendo-se o estado em que se encontra a superfície da peça a ser nitretada, como: rugosidade - que influirá na distribuição dos planos cristalográficos disponíveis para a referida interação, presença de óxidos estáveis - que perturbarão a interação entre os átomos de nitrogênio com a nuvem eletrônica do metal, ou mesmo o próprio processo de dissociação estará relacionado com a interação da superfície com as moléculas gasosas. Todos estes fatores estão ligados à quantidade de sítios cristalográficos na superfície favoráveis à ocorrência da dissociação e da quimissorção.

A quimissorção envolve um rearranjo substancial da densidade eletrônica quando é formada uma ligação química entre o adsorbato e o substrato. A natureza desta ligação química, conforme dito anteriormente, no caso

no nitrogênio tende para a covalente. A taxa de adsorção química (quimissorção) por unidade de área de superfície pode ser expressa pelo produto entre o fluxo molecular incidente (F) com a probabilidade de choque e aprisionamento (S):

$$R_{\text{ads}} = S F \quad [\text{moléculas m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (2.7)$$

onde o fluxo de moléculas incidentes é dado pela equação de Hertz-Knudsen:

$$\text{Fluxo, } F = P/(2\pi mkT)^{1/2} \quad [\text{moléculas m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (2.8)$$

onde:

P: pressão do gás [N m^{-2}]

m: massa de uma molécula [kg]

k: constante de Boltzman

T: temperatura [K]

A probabilidade de choque (S) é claramente uma propriedade do sistema adsorbato/substrato em consideração e dependerá de vários fatores - como a presença de outros adsorbatos, ou de alguma barreira de ativação para a adsorção. Ela é diretamente proporcional à concentração de sítios superficiais vagos para acolher o adsorbato.

Uma vez adsorvidos (quimicamente), tanto o nitrogênio quanto o oxigênio - que irão competir pelos sítios superficiais de maior número de coordenação- formarão ligações covalentes com os átomos do substrato metálico. A presença, portanto, do oxigênio representará uma barreira efetiva ao processo diminuindo drasticamente a probabilidade S descrita acima.

É interessante observar que o nitrogênio molecular ($\text{N}_2(\text{g})$) é de difícil adsorção química em virtude de sua ligação tripla: $\text{N}\equiv\text{N}$. Já a amônia possui três ligações fracas entre os átomos de hidrogênio com o de nitrogênio, podendo ser facilmente rompidas. Além disso, na presença da superfície metálica, a amônia comporta-se como uma base de Lewis (figura 2.4) :

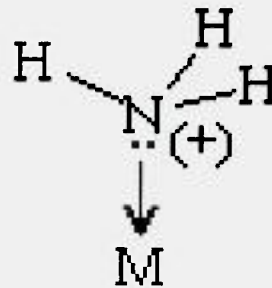


FIGURA 2.4: Representação esquemática da interação entre a molécula de amônia com um átomo da superfície metálica.

A progressiva dehidrogenação da molécula de amônia pode ser representada por:

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}(\text{ads}) + 2\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{N}(\text{ads}) + 3\text{H}(\text{ads})$, ou conforme pode ser visto esquematicamente na figura 2.5:

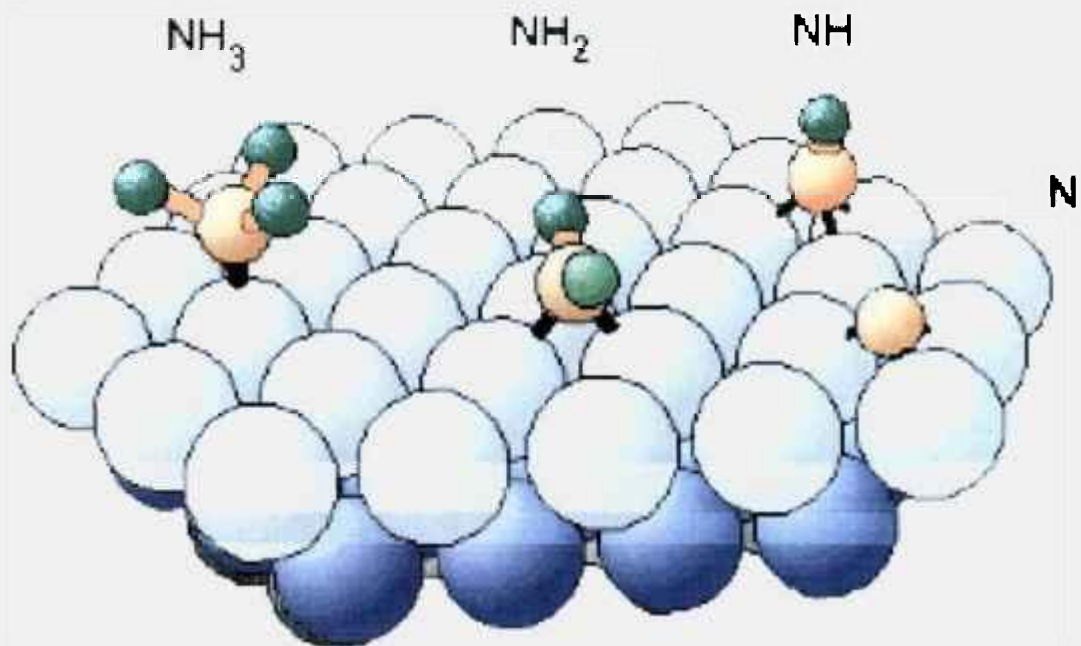


FIGURA 2.5: Decomposição da amônia em uma superfície CFC (111).

Em outros processos, como na nitretação a plasma, o nitrogênio já pode atingir a superfície ionizado, o que facilita a interação adsorbato/substrato já que o número de ligações a serem rompidas diminui drasticamente. Existem

processos nos quais o nitrogênio é praticamente arremessado para o interior do cristal sem que ocorra nenhuma destas etapas.

Os fenômenos descritos anteriormente servirão como condições de contorno para o processo como um todo. O efeito é evidente ao se analisar a microestrutura de um aço nitretado: é fácil observar que o processo não se dá de maneira uniforme para todos os grãos expostos na superfície. Isto se deve a flutuações nas condições superficiais da peça, que por sua vez irão intervir nos valores das constantes de reação. Estes efeitos podem ser simulados por variações cíclicas e controladas dos parâmetros de simulação.

A forma como as peças a serem nitretadas são manuseadas e manufaturadas antes do tratamento irá interferir na qualidade da superfície e na sua capacidade de reagir com o adsorbato. A presença de oxigênio, conforme visto, deletéria para o processo de adsorção, é praticamente inevitável. Mesmo em processos ditos "limpos" são encontradas concentrações importantes de óxidos na superfície (olhando sob o ponto de vista do recobrimento superficial com óxidos, mesmo que poucas camadas atômicas). Nos modelos encontrados na literatura não é levada em conta esta heterogeneidade.

Finalmente, o nitrogênio atômico passa a difundir para o interior do material - etapa IV. Entretanto, é nesta etapa que estão inseridos os questionamentos mais importantes do processo.

Primeiramente, algumas questões devem ser respondidas. A primeira delas refere-se à formação, ou não de uma camada de nitreto - e qual será o nitreto formado. Caso haja a formação de nitreto na superfície, a disponibilidade de átomos para a difusão será distinta da condição na qual ocorre sua ausência. A segunda questão a ser respondida refere-se à solubilidade de nitrogênio na(s) fase(s) por onde o mesmo se difunde. E a última pergunta relaciona-se à formação ou não de precipitados - em função da composição do aço a ser nitretado.

2.2. Formação da camada nitretada e solubilidades

Todas as questões levantadas, na verdade, estão relacionadas não somente ao processo de difusão, mas, principalmente, à influência da termodinâmica no sistema interfere com o mesmo.

As solubilidades do nitrogênio nas fases ferrita e austenita, em função inclusive da presença de elementos de liga, estão amplamente apresentadas na literatura [46-53]. No sistema Fe-N, o diagrama de equilíbrio [54] (figura 2.6) aponta a baixa solubilidade da ferrita (aprox. 0,1% massa).

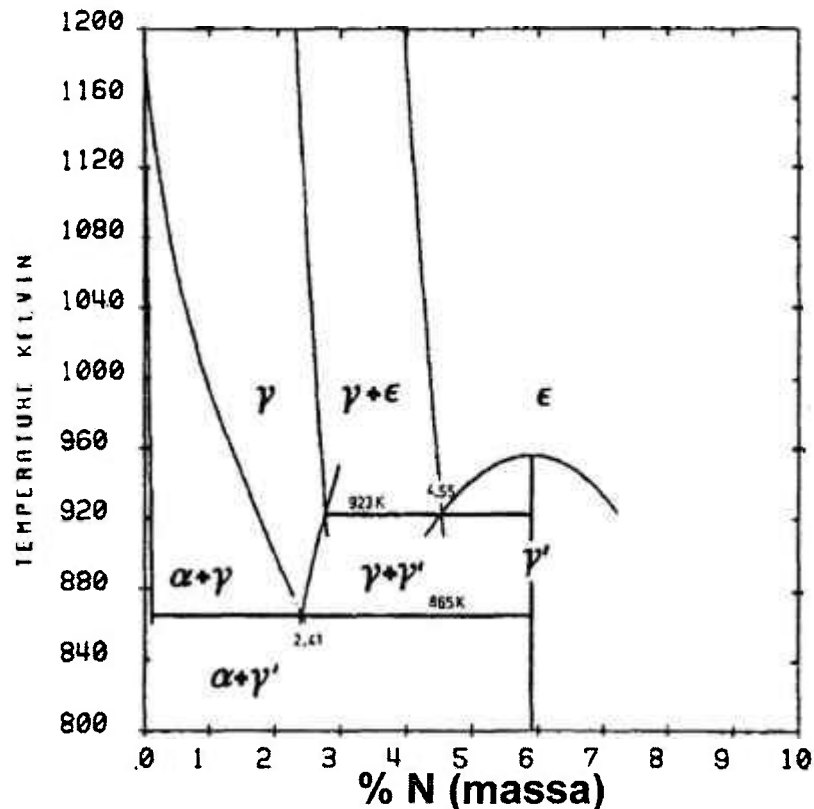


FIGURA 2.6: Diagrama Fe - N [54]

Estudos referentes à termodinâmica dos sistemas Fe-X-N estão apresentados na literatura [54-64], na qual é possível obter os diversos parâmetros necessários para o modelamento destes sistemas contendo nitrogênio. Cabe aqui uma observação importante quanto à utilização destes estudos para a elaboração de modelos referentes ao processo de nitretação. Os estudos termodinâmicos supracitados são efetuados sob condições de equilíbrio termodinâmico entre o gás e o material estudado. Estas condições não estão presentes no processo de nitretação - pois a situação de equilíbrio, em condições normais das aplicações, não é atingida. A situação presente é a de equilíbrio local

- condição esta freqüentemente considerada nos processos nos quais ocorre precipitação de nitretos. Assim sendo, os estudos termodinâmicos deverão servir de insumo para o modelamento do processo de precipitação, a ser tratado adiante.

2.3. Difusão

A relação entre o diagrama de fases apresentado na figura 2.6 e a difusão,

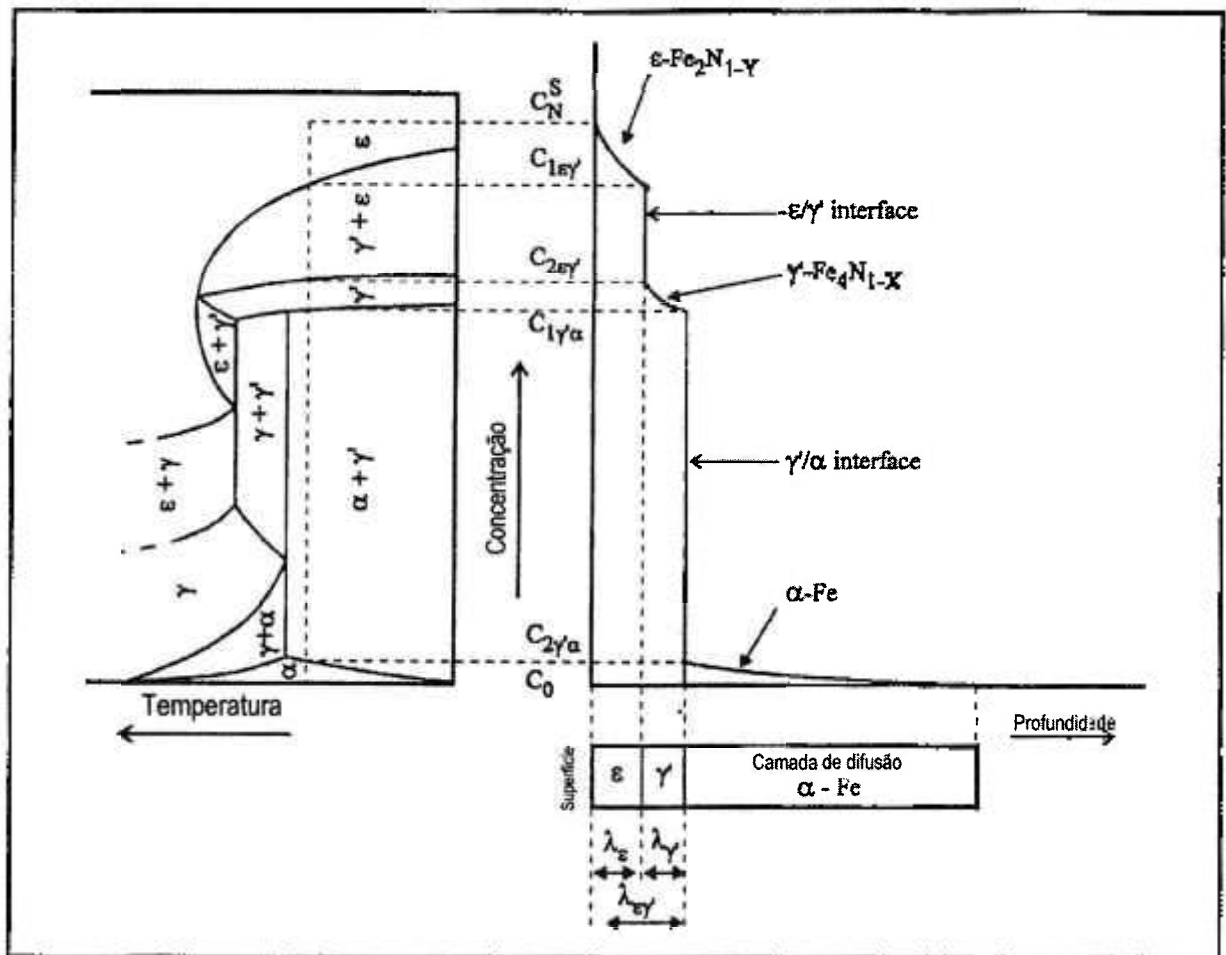


FIGURA 2.7: Relação entre o perfil de difusão e o diagrama de fases Fe-N [65]

formação de nitretos e seu respectivo crescimento é apresentado na figura 2.7.

Na figura 2.7 é possível observar os limites para as concentrações de cada fase e seus respectivos perfis. O avanço de cada camada dependerá do processo de difusão entre as mesmas. É possível determinar a velocidade com que cada uma destas camadas irá avançar [39,65-74]. Usando a simbologia da figura 2.7, tem-se que o avanço das camadas e respectivas interfaces é determinado pelo fluxo total de nitrogênio através das interfaces e pelo balanço de massa:

Interface ε/γ' :

$$(C_{1\varepsilon\gamma} - C_{2\varepsilon\gamma}) \frac{\partial \lambda_{\varepsilon}}{\partial t} = (-D^{\varepsilon} \nabla_{x=\lambda_{\varepsilon}} C_{\varepsilon}) - (-D^{\gamma'} \nabla_{x=\lambda_{\varepsilon}} C_{\gamma'}) \quad (2.9)$$

Interface γ'/α :

$$(C_{1\gamma'\alpha} - C_{2\gamma'\alpha}) \frac{\partial \lambda_{\gamma'}}{\partial t} = (-D^{\gamma'} \nabla_{x=\lambda_{\gamma'}} C_{\gamma'}) - (-D^{\alpha} \nabla_{x=\lambda_{\gamma'}} C_{\alpha}) \quad (2.10)$$

Por meio destas equações é possível determinar a velocidade de avanço das camadas e suas respectivas posições, por procedimentos numéricos que serão discutidos adiante. No caso da nitretação a plasma, a taxa de espalhamento deve ser levada em conta no termo referente à velocidade. A formulação já é apresentada visando o caso bidimensional. Os valores dos coeficientes de difusão efetivos e os dos limites de concentração das fases são mostrados nas tabelas 2.1 e 2.2 apresentadas a seguir:

TABELA 2.1: Valores de coeficientes de difusão [65]

D=D ₀ exp(-Q _A /RT)		
Fase	D ₀ (m ² /s)	Q _A (J)
ε	2,1x10 ⁻⁸	93517
γ'	1,675x10 ⁻⁹	64000
α	6,6x10 ⁻⁷	77900

A difusão em cada um dos referidos campos obedecerá à 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (2.11)$$

TABELA 2.2: Fronteiras do diagrama Fe-N [37]

$C_{2\gamma\alpha} = 12,3 \exp(-34720/RT)$	
$C_{1\gamma\alpha} = 25,08 / (4,25 + a^{-1})$	$\log a = (2341,67/T) - 1,925$
$C_{2\epsilon\gamma} = 25,08 / (4,25 + b^{-1})$	$\log b = (3476,67/T) - 2,455$

À temperaturas geralmente utilizadas para o processo em questão, a difusão pelos contornos de grão torna-se significativa [75-79]. A literatura apresenta para tanto a respectiva condição $T \leq 0,5T_f$ onde T_f é a temperatura de fusão. As equações da difusão que governam este sistema são dadas por:

No material:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) - V \frac{\partial c}{\partial x}, \quad |x| > \frac{\delta}{2} \quad (2.12)$$

No contorno de grão:

$$\frac{\partial c_{cg}}{\partial t} = D_{cg} \left(\frac{\partial^2 c_{cg}}{\partial y^2} \right) + \frac{D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=-\delta/2} - \frac{D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=-\delta/2}, \quad |x| < \frac{\delta}{2} \quad (2.13)$$

E na interface:

$$\frac{\partial c_{cg}}{\partial t} = D_{cg} \left(\frac{\partial^2 c_{cg}}{\partial y^2} \right) + \frac{D}{k\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=+\delta/2} - \frac{D}{k\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=-\delta/2}, \quad |x| = \frac{\delta}{2} \quad (2.14)$$

onde δ é a espessura do contorno de grão, L é espessura da amostra, V é a velocidade de migração do contorno de grão, D_{cg} é o coeficiente de difusão na região do contorno de grão e c_{cg} sua respectiva concentração.

Usando este modelamento é possível determinar qual será o efeito do contorno de grão na difusão global do nitrogênio assim como na disposição microestrutural dos precipitados.

A difusão via discordâncias também não pode ser negligenciada a estas temperaturas. Conhecido como "pipe diffusion", as linhas de discordância funcionam como escoadouros comparando-se com a difusão que ocorre no interior do cristal perfeito. O peso deste mecanismo na difusão aparente representada pelo respectivo coeficiente de difusão D_{ap} pode ser representado pela equação:

$$D_{ap} = D(1 + (D_p/D) f) \quad (2.15)$$

onde f é a função da fração de sítios pertencentes às discordâncias - e portanto diretamente proporcional à densidade das mesmas, orientação das discordâncias em relação ao gradiente de concentração - que dependerá da orientação dos planos cristalográficos do material, e da concentração de equilíbrio na discordância.

2.4. Da formação de precipitados

Considerar os aços, no modelamento, como sendo Fe puro fatalmente induzirá a erros grosseiros nas simulações. Tomando-se o caso mais simples - o aço carbono, a perlita e, mais propriamente, a cementita, irá formar uma barreira para a difusão do nitrogênio ao longo do aço. Entretanto é possível estimar o quanto a perlita irá influenciar no retardamento da difusão através de um fator de proporcionalidade - sua fração volumétrica. Em se tratando de aços contendo elementos de liga, os mesmos poderão influenciar o processo de três maneiras: alterando (em alguns casos radicalmente) as fronteiras dos diagramas de fase, alterando o coeficiente de difusão do nitrogênio nas fases presentes -

principalmente na ferrita ou reagindo com o nitrogênio para a formação dos respectivos nitretos. A última questão apresentada refere-se à presença ou não da precipitação de nitretos de elementos de liga (os formadores “fortes” de nitretos são: Al, Ti, V, Cr, Mo, Nb, W e Mn [3]. A formação destes precipitados influencia a difusão do nitrogênio ao longo da fase matriz, sendo o seu comportamento amplamente estudado por alguns autores [80-83], e analisadas as microestruturas resultantes [29,40,68,84-86], que demonstram a formação de precipitados coerentes e semi-coerentes finamente distribuídos pela matriz. São justamente estes precipitados que conferem os efeitos positivos do aumento da resistência mecânica decorrente do tratamento.

Esta precipitação ocorre já no estágio inicial do processo. Mesmo quando está prevista a formação da camada de nitreto, antes da formação contínua da mesma já é possível a formação destes nitretos, retardando, assim, a cinética do processo.

A formação dos nitretos obedece a seguinte reação:



cuja constante de equilíbrio é dada por:

$$K_e = 1/[\text{a}_\text{N}]^y[\text{a}_\text{M}]^x \quad (2.17)$$

Admitindo-se que a Lei de Henry é obedecida, e utilizando o produto de solubilidade K_{MN} , tem-se que:

$$K_{\text{MN}} = 1/K_e = [\text{N}]^y[\text{M}]^x \quad (2.18)$$

sendo M e N as concentrações dos elementos de liga e do nitrogênio em solução, respectivamente.

Ocorrerá a precipitação quando em uma dada região e em um dado momento:

$$[\text{N}]^y[\text{M}]^x > K_{\text{MN}} \quad (2.19)$$

A tabela 2.3 fornece alguns produtos de solubilidade:

TABELA2.3: Produtos de solubilidade de alguns nitretos

nitreto	K_{MN}
CrN	$6,75 \times 10^3 \exp(-126847,9/RT)$
VN	$3,57 \times 10^4 \exp(-193825,9/RT)$
AlN	$1,24 \times 10^5 \exp(-322234,2/RT)$
TiN	$1.03 \times 10^5 \exp(-355299,4/RT)$

A aproximação recém proposta demonstra-se eficaz uma vez que a morfologia dos precipitados permite que os elementos de liga interajam quimicamente com o nitrogênio em solução sem que haja a necessidade de distâncias de difusão que inviabilizem o modelo. Neste caso, seria necessário calcular também a difusão dos elementos de liga até às regiões onde os nitretos nuclearam. Entretanto, ainda assim o crescimento destes nitretos dependeria da mobilidade do nitrogênio em solução.

2.5. Integrando os fenômenos

Os fenômenos que atuam no processo podem ser sintetizados pela "seqüência" em que os mesmos ocorrem e dos fatores que influenciam os mesmos. Esta sistematização é de suma importância para o método computacional pois é requisito essencial para a elaboração de algoritmos que integrem matematicamente estes fenômenos. A seguir é possível visualizar como os processos ocorrem de maneira sistematizada:

Fenômeno		Fatores
Quimissorção		Condições superficiais: rugosidade, presença de impurezas ou óxidos bloqueando o processo, processo utilizado
(Formação da camada de nitretos	Potencial de nitretação, termodinâmica: concentrações de equilíbrio
	Precipitação	Composição, produtos de solubilidade
DIFUSÃO		Presença de "barreiras" microestruturais, contornos de grão, discordâncias e diferentes difusividades

FIGURA 2.8: Esquema conceitual para a simulação da nitretação

2.6. Generalizando - Transposição do modelo para ligas mais complexas

Como foi dito anteriormente, é possível generalizar o método de análise para aços mais complexos, nos quais não é possível considerá-los como um sistema Fe-N. Para tanto basta ter-se em mãos os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e microestruturais para que seja possível esta análise. O programa computacional efetuado permite este tipo de ajuste facilmente, bastando que os parâmetros sejam ajustados corretamente. Na verdade, todas as etapas apresentadas acima generalizam-se, podendo-se com isso ampliar a aplicação do método.

3. Modelamento computacional

Estabelecido o modelo teórico, se faz necessária a implantação do programa computacional. Faz-se uso da matemática discreta e do método das diferenças finitas para a manipulação das variáveis e resolução das equações diferenciais, respectivamente, presentes no modelo teórico [37, 87-98].

Como a abordagem matemática se fará em um espaço de três dimensões - x, y e t, discretiza-se o mesmo utilizando a notação já consagrada:

$$x = i \Delta x ; y = j \Delta y \text{ e } t = k \Delta t$$

Portanto fica o espaço (x,y) discreto pela malha MxN, onde M e N são os números totais de pontos em x e y, respectivamente.

As concentrações são representadas por:

$C_N^f(i, j, k)$: concentração de nitrogênio na fase f

$C_M(i, j, k)$: concentração do elemento de liga M

$l_f(i, j, k)$: posição da interface do nitreto f

D_f : coeficiente de difusão do nitrogênio na fase f

Os operadores referentes ao método das diferenças finitas são definidos a partir das diferenciais utilizadas no processo de difusão [88,89, 94,95,99,100]:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j,k} = \frac{C_{i,j,k+1} - C_{i,j,k}}{\Delta t} \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i,j,k} = \frac{c_{i+1,j,k} - c_{i-1,j,k}}{2\Delta x} \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{i,j,k} = \frac{c_{i,j+1,k} - c_{i,j-1,k}}{2\Delta y} \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{i,j,k} = \frac{c_{i+1,j,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} \quad (3.4)$$

A solução da equação 2.11 fica, para o caso bidimensional:

$$\frac{c_{i,j,k+1} - c_{i,j,k}}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta x)^2} (c_{i-1,j,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i+1,j,k}) + \frac{D}{(\Delta y)^2} (c_{i,j-1,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i,j+1,k}) \quad (3.5)$$

Onde a condição de estabilidade para a solução é:

$$D \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right) \Delta t \leq \frac{1}{2} \quad (3.6)$$

As condições de contorno podem ser expressas da mesma forma:

Para a nitretação a plasma (eq. 2.6), para $C_N^\alpha(0,j,k) < C_{2\gamma^\alpha}$:

(C_N^α representado por c)

$$c_{0,j,k+1} = \frac{2\Delta t}{\Delta x^2} \left[\frac{A\Delta x}{\rho} + D c_{1,j,k} \right] + \left[1 - \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \right] c_{0,i,k} \quad (3.7)$$

Para a nitretação gasosa (eq.2.4):

$$c_{0,j,k+1} = c_{0,j,k} + \frac{2\Delta t}{(\Delta x)^2} D (c_{1,j,k} - c_{0,j,k} - k\Delta x (c_{0,j,k} - c_{eq})) \quad (3.8)$$

onde C_{eq} é indicado pelo diagrama de Lehrer para o respectivo potencial de nitretação, e k é dado por:

$$k = 9 \times 10^{-4} p_{H_2} \exp(-64220/RT) \quad (3.9)$$

Na extremidade oposta à superfície, o gradiente de concentrações deverá ser nulo. Daí decorre a condição de contorno para $j = N$:

$$c_{i,N,k} - c_{i,N,k} + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2} (c_{i,N-1,k} - c_{i,N,k}) \quad (3.10)$$

Para o caso das fronteiras entre as fases (λ_f), que podem ser consideradas como condições de contorno internas, é necessária uma adaptação na transposição das equações analíticas para as discretas. Esta adaptação é necessária pois o resultado das interações que resultam nos valores de λ é um número real que refere-se ao espaço discreto. Entretanto é possível adaptar estes dois espaços (o discreto e o contínuo) por meio das interpolações de Lagrange.

O cálculo dos incrementos em λ nas direções x e y , no ponto m fronteiro à interface, fornece por:

$$\Delta \lambda_c^q = \frac{\Delta t}{\delta_{\gamma\alpha}} \left\{ D^{\gamma\alpha} \left(\frac{1}{\Delta q} \left(\left(\frac{2p-3}{(1-p)(2-p)} \right) c_{2\gamma\alpha} + \frac{2-p}{1-p} c_{m+1} - \frac{1-p}{2-p} c_{m-2} \right) \right) - D^{\gamma\alpha} \left(\frac{1}{\Delta q} \left(\frac{p}{p+1} c_{m-1} - \frac{p+1}{p} c_m + \frac{2p+1}{p(p+1)} c_{1\gamma\alpha} \right) \right) \right\} \quad (3.11)$$

onde $q=x,y$ e $p=\delta m/\Delta q$, onde δm é a diferença entre o ponto onde se encontra a fronteira e o ponto mais próximo da malha e $\delta_{\epsilon\gamma} = C_{1\epsilon\gamma} - C_{2\epsilon\gamma}$.

Da mesma forma

$$\Delta \lambda_{\gamma\alpha}^q = \frac{\Delta t}{\delta_{\gamma\alpha}} \left\{ D^{\gamma\alpha} \left(\frac{1}{\Delta q} \left(\left(\frac{2p-3}{(1-p)(2-p)} \right) c_{2\gamma\alpha} + \frac{2-p}{1-p} c_{m+1} - \frac{1-p}{2-p} c_{m+2} \right) \right) - D^{\gamma\alpha} \left(\frac{1}{\Delta q} \left(\frac{p}{p+1} c_{m-1} - \frac{p+1}{p} c_m + \frac{2p+1}{p(p+1)} c_{1\gamma\alpha} \right) \right) \right\}$$

(3.12)

onde $\delta_{\gamma\alpha} = C_{1\gamma\alpha} - C_{2\gamma\alpha}$.

Para a formação dos precipitados, calcula-se, na região de difusão (fase α), para cada elemento de liga formador de nitretos:

$$u_M = C_M(i,j,k) c_N(i,j,k) / K_{MN} \quad (3.13)$$

Com base neste valor é possível determinar a seqüência de precipitação pelos valores mais altos de $u_M > 1$. Caso seja afirmativa a desigualdade, calcula-se a quantidade de nitrogênio precipitado:

$$c_{NP} = \frac{1}{2} \left[C_N + \frac{C_M}{\beta} - \sqrt{\left(C_N + \frac{C_M}{\beta} \right)^2 - 4 \left(\frac{C_N C_M}{\beta} - K_{MN} \right)} \right] \quad (3.14)$$

Onde β é a razão entre as massas atômicas do elemento de liga e o nitrogênio. Para se determinar a quantidade de elemento de liga precipitado:

$$C_{MP} = \beta C_{NP} \quad (3.15)$$

E a quantidade resultante de nitrogênio para a difusão subsequente é dada pela diferença:

$$C_N = C_N - C_{NP} \quad (3.16)$$

O elemento de liga ainda em solução sólida:

$$C_M = C_M - C_{MP} \quad (3.17)$$

Finalmente, os tamanhos de malha normalmente utilizados para a simulação numérica são maiores que as dimensões dos precipitados formados durante o processo [97,101,102].

Para simulações que pretendem avaliar o efeito da difusão nos contornos de grão deve-se levar em conta as seguintes equações discretizadas:

Para o interior do cristal:

$$\frac{c_{i,j,k+1} - c_{i,j,k}}{\Delta t} = D \frac{c_{i-1,j,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i+1,j,k}}{(\Delta x)^2} + D \frac{c_{i,j-1,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i,j+1,k}}{(\Delta y)^2} + V \frac{c_{i+1,j,k} - c_{i-1,j,k}}{2\Delta x} \quad (3.18)$$

Onde v é a velocidade de crescimento do contorno de grão.

Para a região de contorno de grão:

$$\begin{aligned} \frac{c_{i,j,k+1} - c_{i,j,k}}{\Delta t} = & D_{cg} \frac{c_{i,j-1,k} - 2c_{i,j,k} + c_{i,j+1,k}}{(\Delta y)^2} + \frac{D}{\delta} \left(\frac{-3c_{i,j,k} + 4c_{i+1,j,k} - c_{i+2,j,k}}{2\Delta x} \right) \\ & - \frac{D}{\delta} \left(\frac{3c_{i,j,k} - 4c_{i-1,j,k} + c_{i-2,j,k}}{2\Delta x} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Para a avaliação do efeito das discordâncias na difusão é possível multiplicar um fator de conversão no coeficiente de difusão:

$$D_{ap} = \zeta D^i \quad (3.20)$$

E substituir nos coeficientes utilizados nas equações acima.

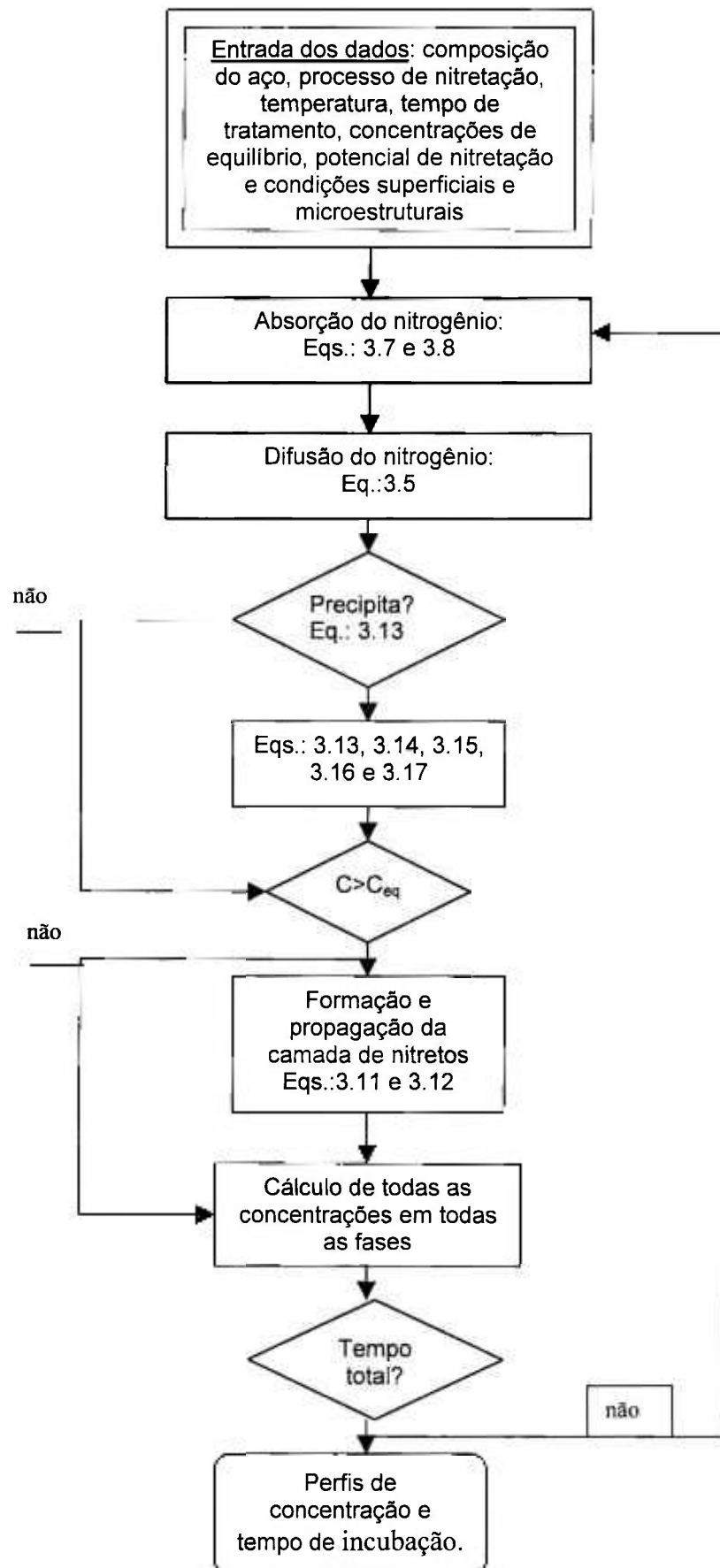
É possível utilizar a equação 3.20 para determinar o efeito do teor de carbono na difusividade volumétrica do nitrogênio em uma matriz perlítica. Considerando-se a cementita (Fe_3C) como barreira para a difusão de nitrogênio, calculou-se ζ utilizando-se a seguinte equação:

$$\zeta = (1 - V_{cem}) \quad (3.21)$$

onde V_{cem} é a fração volumétrica de cementita na matriz, calculada com base no diagrama de fases Fe-C.

Com base no equacionamento apresentado até agora é possível elaborar computacionalmente um programa que execute os referidos cálculos utilizando-se o modelo teórico elaborado. O algoritmo para o modelamento é dado pela figura 3.1.

Figura 3.1: algoritmo usado nas simulações computacionais.



4. Resultados das simulações e comparação com a literatura

O programa computacional foi elaborado com a intenção de atender aos seguintes requisitos: compacto, fácil utilização, fácil posterior edição, portabilidade e facilidade de sua integração com outros programas. É possível salvar a imagem gerada pela simulação assim como todos os resultados numéricos obtidos. Uma listagem do programa está no Anexo 1 e na figura a 3.1 é apresentada a tela principal do programa:

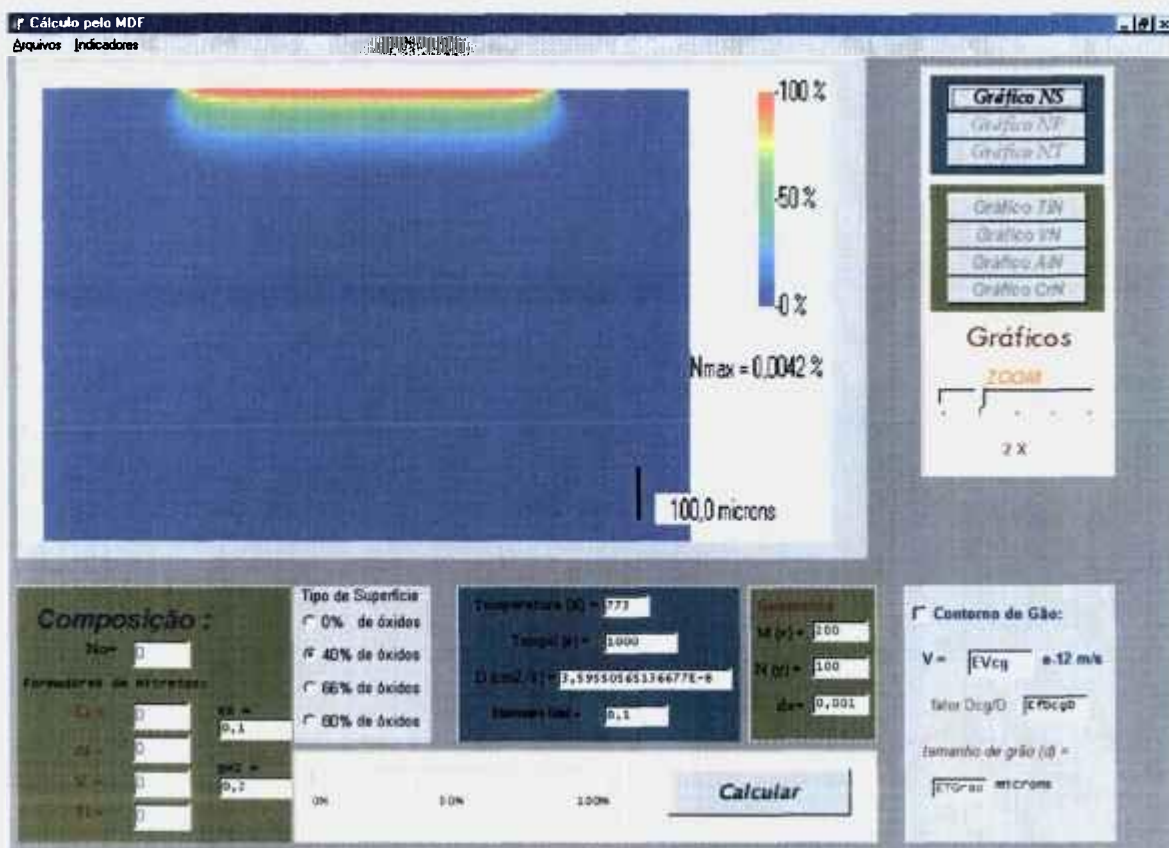


FIGURA 3.1: Tela principal do programa desenvolvido para as simulações.

O programa necessita dos seguintes dados de entrada:

- Composição do aço no que se refere a elementos de liga formadores de nitretos (Al, Cr, Ti, V) mais comuns, teor de carbono e concentração inicial de nitrogênio.

- Potencial de nitretação e pressão parcial de hidrogênio para a nitretação gasosa.
- Tipo de superfície: se a mesma contém ou não camada de óxidos, sua fração total e sua fragmentação.
- Temperatura (em graus Kelvin), tempo de tratamento (em segundos) e espessura total da amostra (em cm).
- Tamanho de grão e velocidade a que o grão se desloca, além do fator de multiplicação entre o coeficiente de difusão na região de contorno de grão e o coeficiente da difusão volumétrica.
- Fatores geométricos da simulação: número de pontos na horizontal (M) e seu respectivo correspondente dx , número de pontos na vertical (N) (o dy é calculado com base na espessura da amostra dividido por N). O incremento temporal dt é calculado com base em dx e dy obedecendo o critério de estabilidade da solução numérica.

A saída do programa possui as seguintes opções:

- Gráfico bidimensional da concentração de nitrogênio total ao longo do espaço simulado (NT), concentração de nitrogênio em solução sólida (NS), concentração de nitrogênio na forma de precipitados (NP), e em cada tipo de precipitado. No gráfico é apresentada a concentração máxima obtida na simulação (N_{max}) e, visualmente, é utilizada uma escala de cores que representa de 0 a 100% deste valor. É apresentado também uma pequena régua de forma a possibilitar a visualização da escala da figura. Estes gráficos podem ser gravados no formato JPEG para posterior utilização ou armazenamento em uma forma compacta.
- Saída numérica dos resultados acima no formato ASCII para posterior tratamento ou apresentação em programas apropriados. Os resultados numéricos são apresentados na forma de médias em função da profundidade de amostra, posto que esta forma de apresentação possibilita a comparação com dados experimentais.

Optou-se por apresentar os resultados das simulações comparando-os com dados da literatura. Esta comparação é feita utilizando-se os parâmetros fornecidos pelos respectivos trabalhos, inserindo-os no programa e analisando as similaridades e diferenças. Neste momento cabem algumas considerações. A

primeira delas refere-se ao tipo de dado que a literatura apresenta. São raros os casos nos quais é apresentado o perfil de concentração de nitrogênio. Isto deve-se à grande dificuldade em se obter experimentalmente tal curva e quando obtida, sua precisão é discutível. O que se observa são medidas indiretas - microdureza, por exemplo [66,67,103-113]. Outra consideração importante reporta-se ao que já foi discutido anteriormente. Cada processo, e porque não, cada equipamento apresenta características peculiares que irão influenciar nas condições de contorno do sistema. As condições da amostra também influenciam, conforme já mencionado, assim como as condições de contorno. Não são raras as curvas experimentais encontradas na literatura que espelham um comportamento anômalo nitidamente correlacionado à presença de impurezas na superfície da amostra - apesar dos autores reiterarem a qualidade da mesma.

Algumas simulações surpreenderam nas suas não-convergências, o que na verdade espelha um comportamento instável, e porque não caótico do próprio fenômeno simulado.

Buscou-se nos resultados obtidos a similaridade muito mais que a exata reprodução numérica dos resultados experimentais. Não se deve ignorar que o programa foi elaborado à luz de uma tradução da linguagem conceitual para a linguagem matemática e computacional. A reprodução dos conceitos nos resultados obtidos já é satisfatória.

Inicialmente serão apresentados alguns resultados genéricos nos quais poderão ser avaliadas as tendências apresentadas nas curvas obtidas nas simulações variando-se cada tipo de parâmetro - presença ou não de barreiras superficiais, presença de formadores de nitretos, efeito da temperatura e do tempo nos parâmetros supra mencionados. Feito isso, serão apresentados os resultados comparativos com a literatura.

4.1. Resultados das simulações genéricas

A figura 4.1 apresenta o efeito da presença de óxidos (leia-se barreiras) na superfície. Observou-se que o óxido possui dois efeitos principais - a diminuição de nitrogênio disponível para a difusão - que equivale à diminuição da concentração de nitrogênio enquanto condição de contorno, e a perturbação no fluxo de nitrogênio ao longo da amostra, conforme pode ser observado na figura 4.2. Esta perturbação irá alterar a forma das interfaces - que deixarão de ser planas por definição. Os valores para a concentração em função da profundidade foram calculados utilizando-se a média dos pontos equidistantes da superfície. Não foram apresentadas as unidades em gráficos nos quais foram utilizados parâmetros de processos arbitrários.

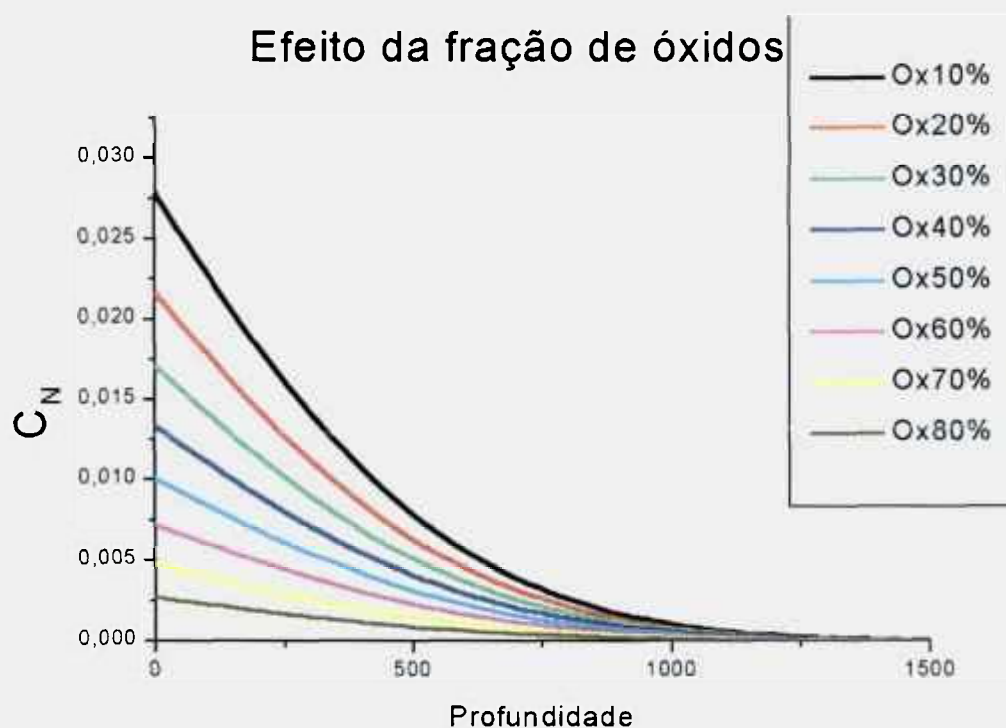


FIGURA 4.1.: Resultados de simulações de 10% a 80% de camada oxidada comparando-se com o processo sem barreiras superficiais, para temperatura de 450° C e tempo de nitratação de 2 horas fixados arbitrariamente para Fe puro.

A figura 4.3 apresenta o efeito do grau de fragmentação do óxido, ou seja - para dada fração de óxido o quanto o mesmo é particionado. Foi observado que numericamente a concentração máxima (equivalente à concentração na superfície) é influenciado pelo fracionamento das barreiras - fixando-se a fração das mesmas. Portanto a concentração máxima será determinada pela quantidade

total de barreiras existentes na superfície e na sua respectiva fragmentação - o que traz a primeira evidência do quanto o processo de nitretação é sensível às condições superficiais sob o ponto de vista quantitativo.

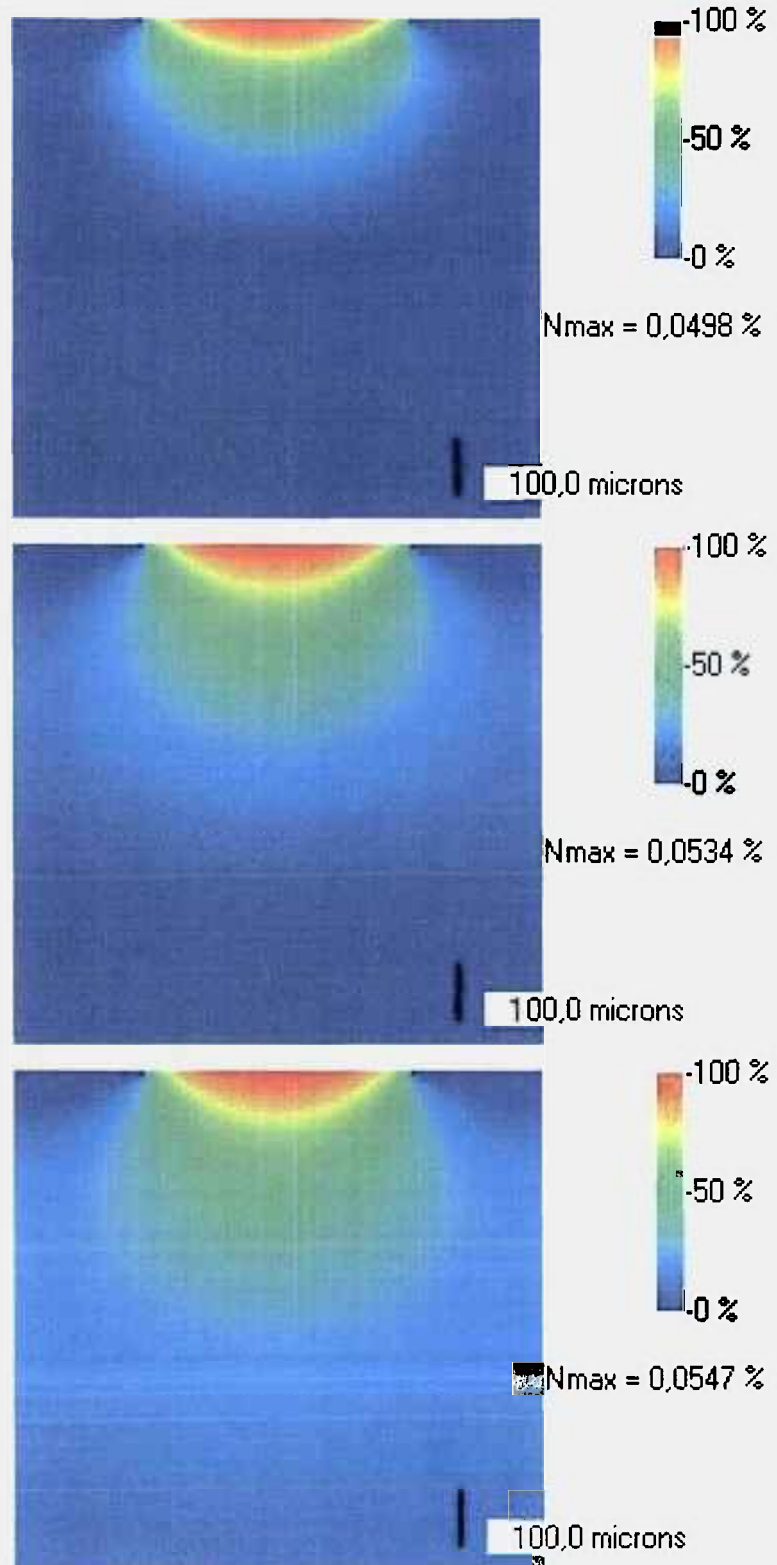


FIGURA 4.2. Resultados de simulações nas quais é possível avaliar o efeito do tempo na perturbação causada pela presença de barreiras superficiais.

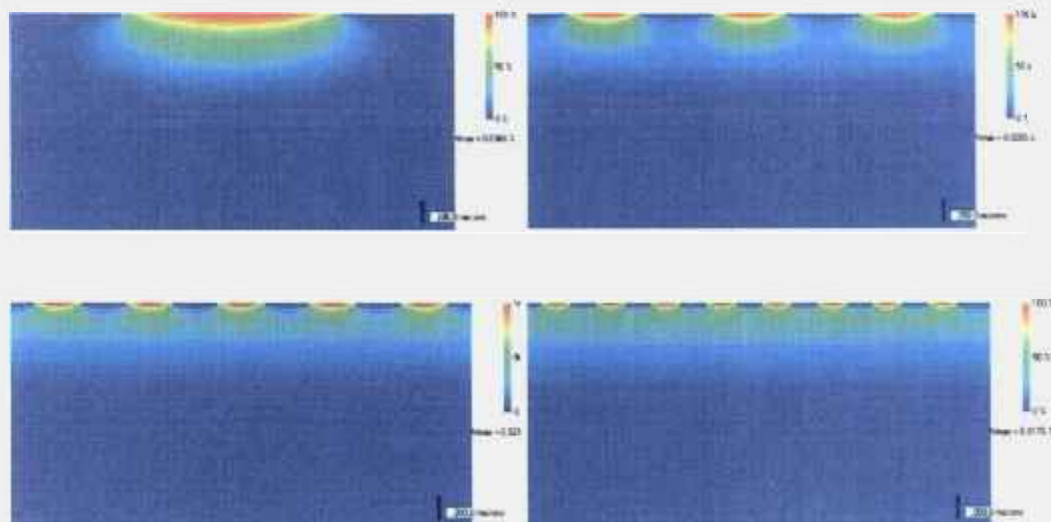
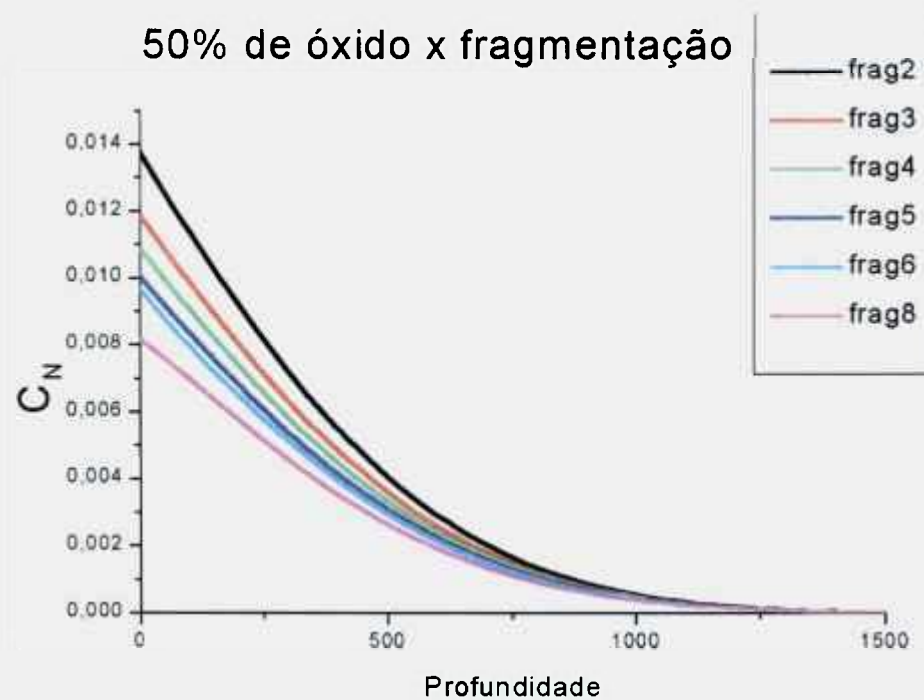


FIGURA 4.3. Efeito do particionamento da camada de óxidos (ou barreiras) para 50% da superfície recoberta de óxidos. A legenda "frag2" equivale a "50% da superfície recoberta de óxidos sendo que os mesmos estão subdivididos em 2 partes (fragmentos) iguais", respectivamente. Temperatura igual à 450° C e tempo de 2 horas. Abaixo do gráfico, a visualização bidimensional resultante das simulações.

A fragmentação não irá apenas alterar a concentração inicial. A figura 4.4 apresenta a simulação numérica de um aço contendo 1% de cromo nitretado nas mesmas condições, diferindo nas formas das barreiras superficiais. Observou-se uma alteração qualitativa e quantitativa no perfil de concentrações apresentado em função do grau de fragmentação dos óxidos. Adiante, ao se analisar resultados encontrados na literatura, foi possível identificar estes padrões. Cabe salientar que estes resultados são inerentes à solução da equação da difusão para as condições apresentadas - sendo o efeito, portanto matemático e fenomenológico.

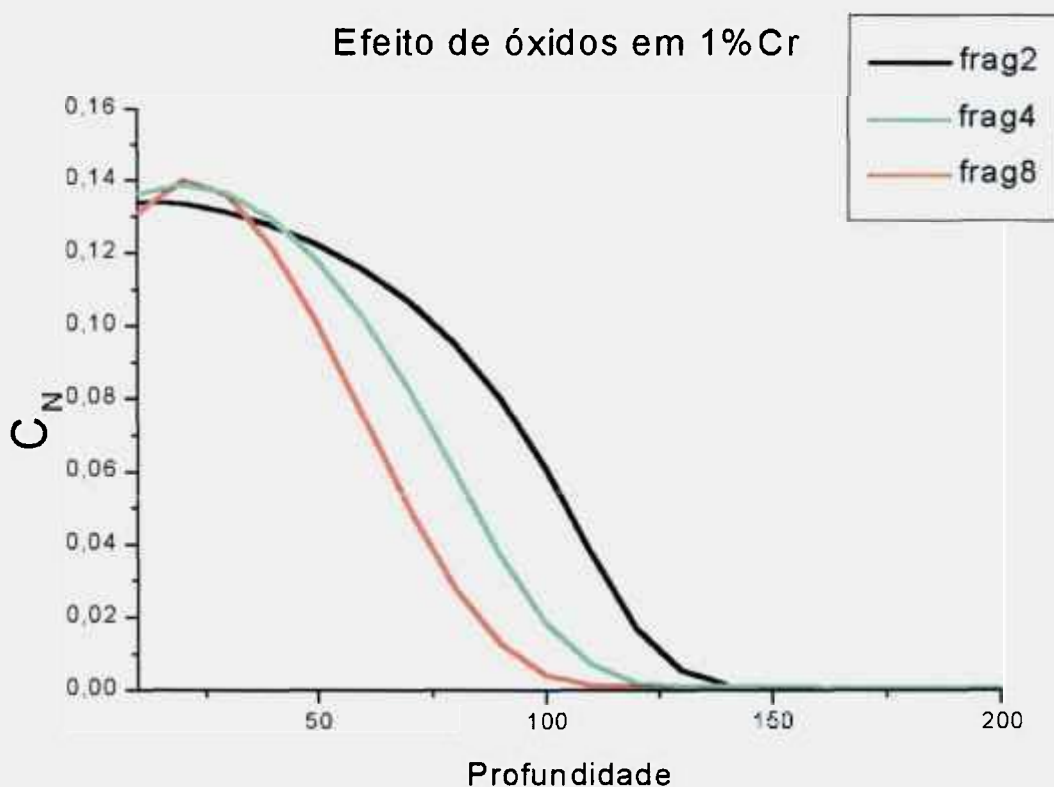


FIGURA 4.4. Simulação de aço contendo 1% Cr nitretado na mesmas condições de tratamento, variando-se a fragmentação do óxido superficial. Temperatura de simulação - 450° C, tempo de tratamento igual a 2 horas.

A figura 4.5 apresenta simulações nas quais foram fixadas as condições de nitretação e de amostra variando-se o elemento de liga. Nesta figura é possível visualizar os conceitos desenvolvidos por Lightfoot e Jack [8] - neste trabalho da literatura foram lançados os primeiros esboços para o entendimento e

para a previsão do formato dos perfis de concentração, muito embora não tenham sido comparados explicitamente o efeito de cada elemento de liga.

Em seguida é apresentada a figura 4.6 onde se avalia o efeito do tempo de tratamento na simulação do perfil de concentração de uma amostra contendo 1% de Ti sem a presença de óxidos. O resultado obtido evidencia a diferença de forma da curva de uma simulação que leve em conta a presença de barreiras daquela em que elas não são consideradas. Além, é claro, do já esperado resultado do crescimento da região que contém maiores teores de nitrogênio com o tempo. Na figura 4.7 observou-se o efeito do tempo no resultado da simulação com a presença de óxido na superfície. A diferença da forma supracitada é bastante evidente comparando-se esta figura com a figura 4.6. O aumento da concentração máxima - que está no interior da amostra e não na região da superfície, com o tempo é a diferença mais característica, além da morfologia em si.

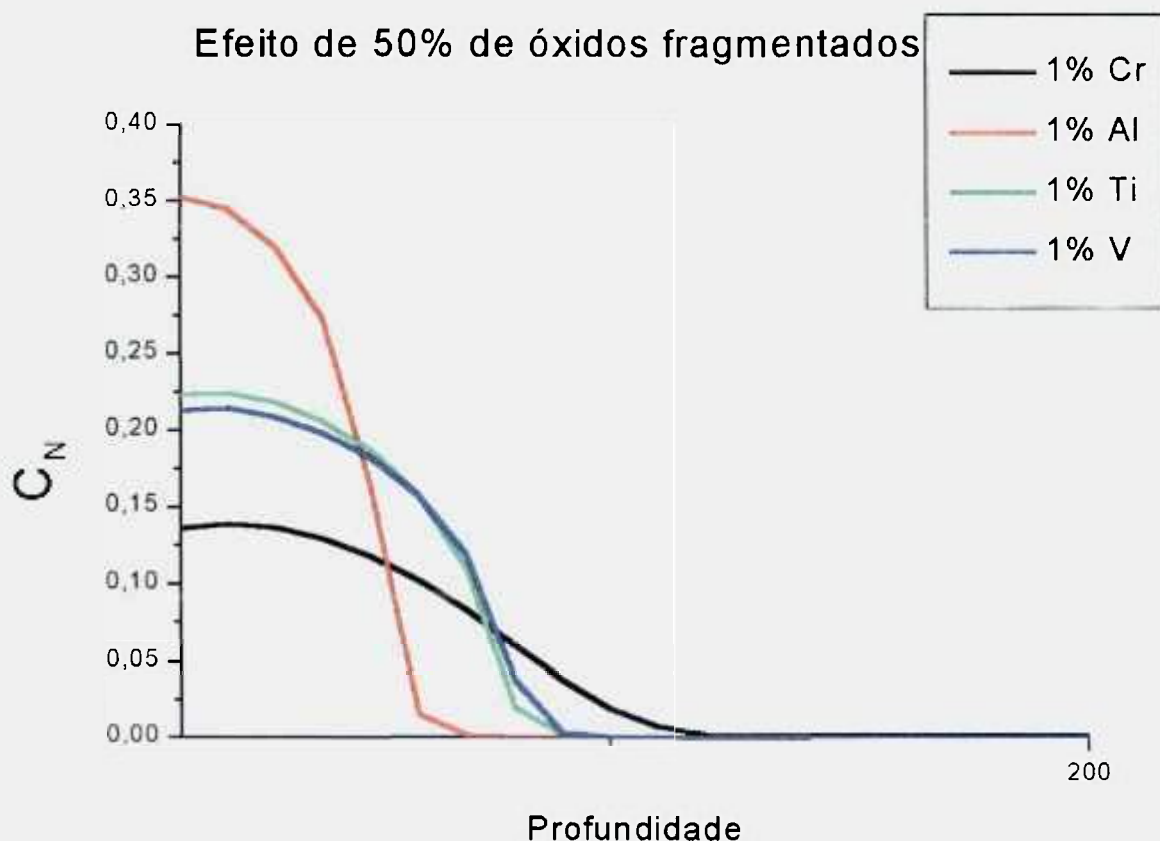


FIGURA 4.5. Resultados de simulações de aços contendo elementos de liga formadores de nitreto e o efeito das respectivas concentrações (1%Cr, 1%Al, 1%V, 1%Ti).

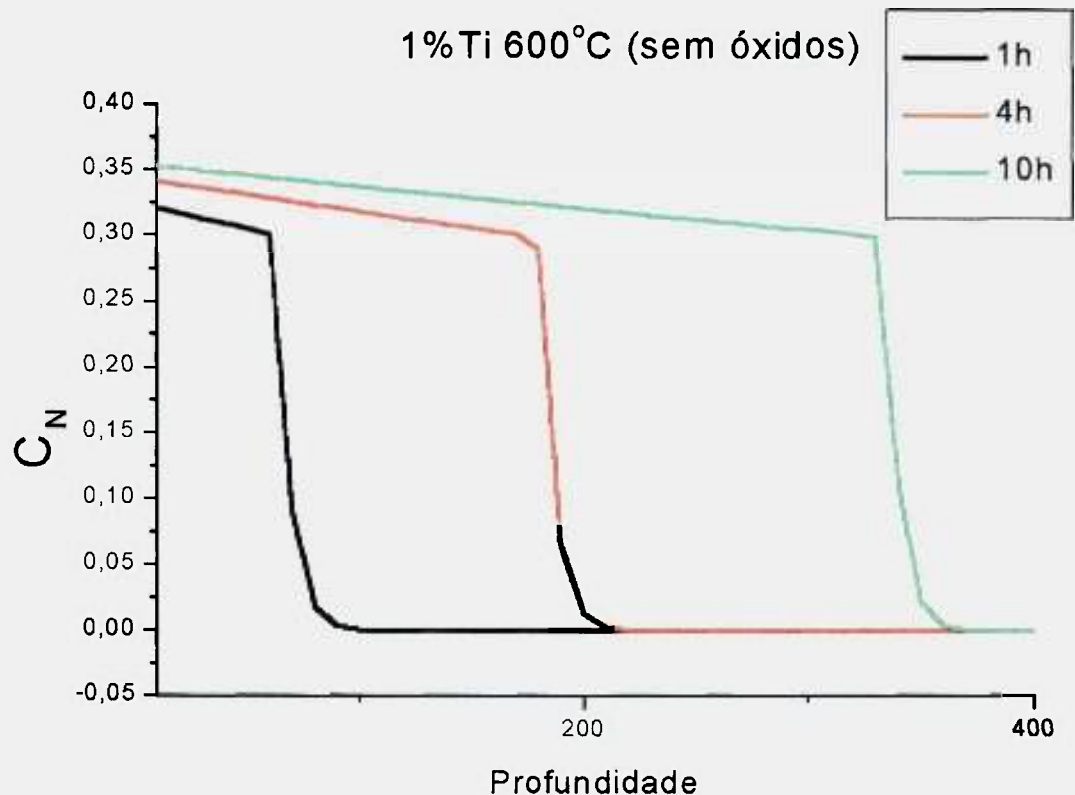


Figura 4.6: Resultados da simulação para a nitretação de uma liga Fe-1%Ti (% massa) sem a presença de óxidos para tempos de tratamento: 1, 4 e 10 horas.

A figura 4.8 apresenta os resultados das simulações para várias concentrações de um mesmo elemento de liga - no caso Cr - para as mesmas condições de tratamento. Novamente o resultado foi conceitualmente concordante com o trabalho de Lightfoot - o aumento do teor do elemento de liga resulta em um maior valor de máximo na concentração e uma diminuição na profundidade da região contendo nitrogênio. Este é um índice de que o modelo teórico está de acordo com as observações experimentais no que tange ao processo conjunto difusão/precipitação.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são indicadores dos efeitos nas simulações relacionados também ao processo de precipitação durante o tratamento.

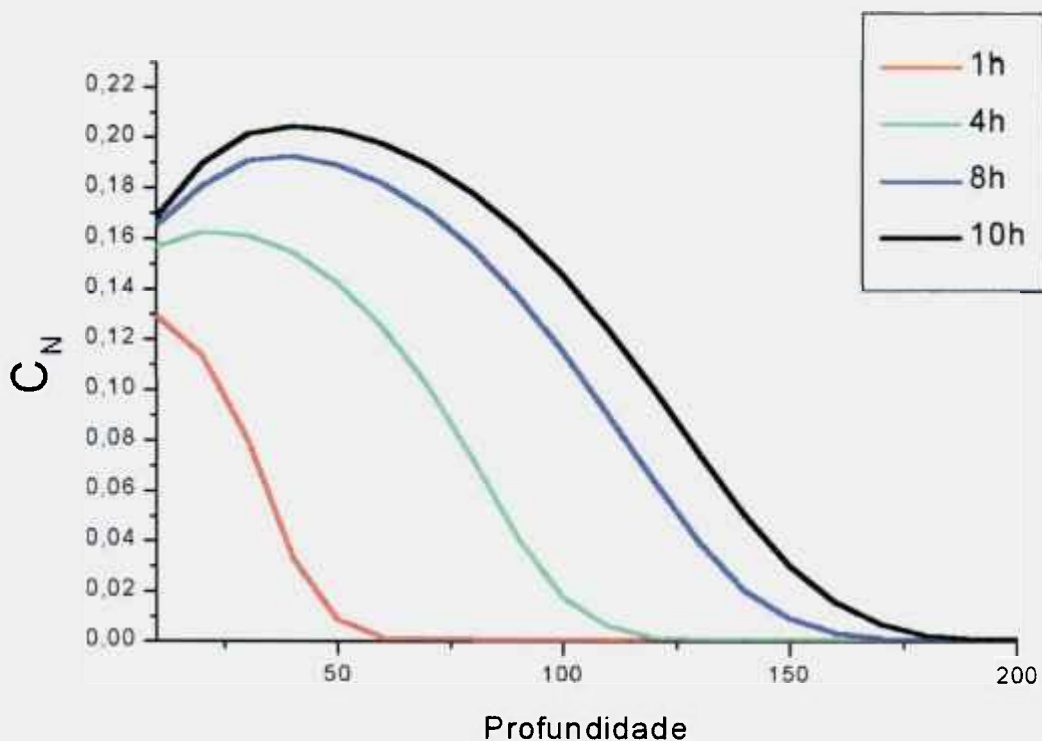


FIGURA 4.7 Efeito do tempo de tratamento nos resultados das simulações de uma liga contendo 1%Cr, tratada nas mesmas condições de temperatura e atmosfera de nitretação por 1, 4, 8 e 10 horas.

O efeito da temperatura nos resultados das simulações pôde ser observado na figura 4.9. A temperatura afeta diretamente todos os parâmetros termodinâmicos e cinéticos - interferindo nos valores de concentração de equilíbrio, constantes de reação (e , conseqüentemente, no produto de solubilidade), coeficiente cinético da reação na superfície e no coeficiente de difusão. Na referida figura usou-se como parâmetros de simulação a presença de óxidos, e a mesma liga da figura 4.7. Observou-se o aumento da profundidade afetada pelo nitrogênio em função da temperatura - devido em grande parte pela elevação do coeficiente de difusão do nitrogênio. Entretanto não se pode desprezar o efeito da temperatura na cinética da reação superficial.

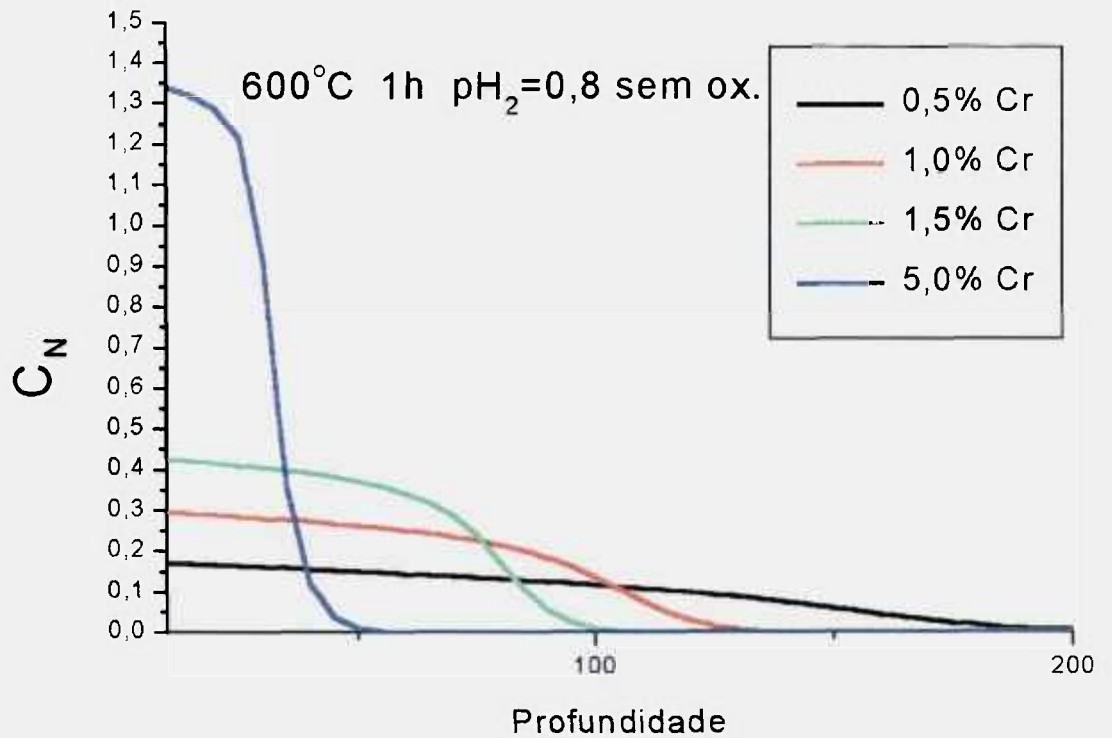


Figura 4.8 Resultados das simulações da nitretação de aços contendo 0,5, 1,0, 1,5 e 5% de Cr para as mesmas condições de tempo, temperatura e atmosfera de forno para amostras isentas de óxidos.

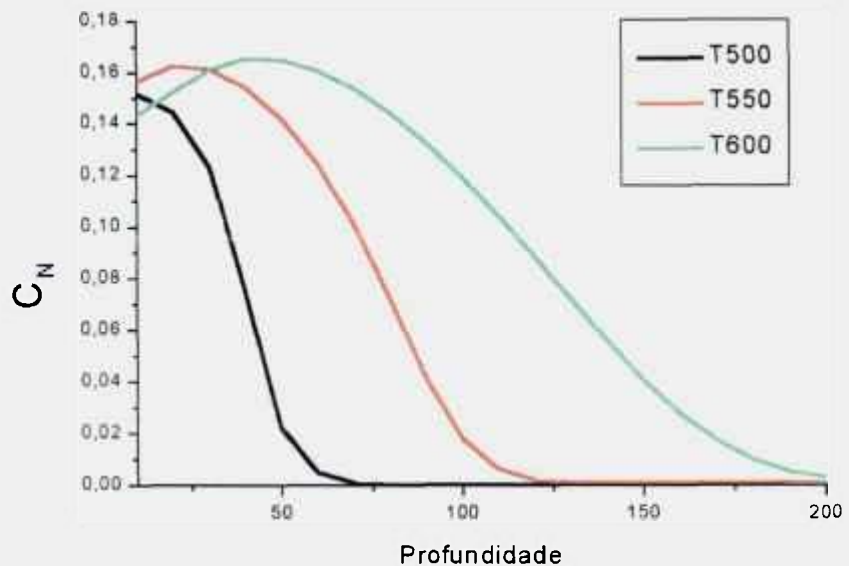


Figura 4.9 Efeito da temperatura nos resultados das simulações.

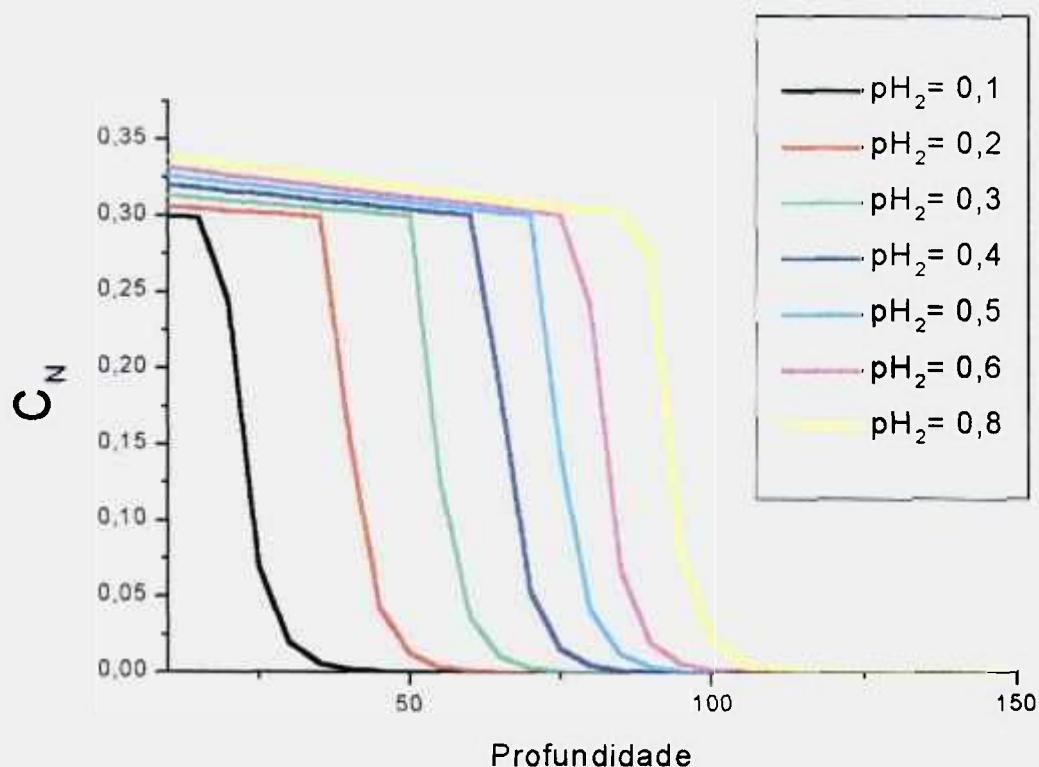


FIGURA 4.10. Resultados de simulações para diversos valores de pH_2 . em uma amostra não contendo óxidos superficiais.

A figura 4.10 demonstrou o efeito da variação na pressão parcial de hidrogênio que é variável apenas no coeficiente cinético da velocidade da reação na superfície. Em outras palavras, nesta figura fica claro a importância do tipo de processo no resultado final da nitretação. No programa desenvolvido foi implantado apenas a simulação para a nitretação a gás - o que interfere diretamente nas condições de contorno. A pressão parcial de hidrogênio, de todas as variáveis é a única, conforme já dito, que atua apenas na condição de contorno da superfície. E seu efeito no aumento da camada afetada pelo nitrogênio numericamente está demonstrado na figura 4.10. Para outro processo de nitretação - a plasma, por exemplo - seria necessário o equacionamento das reações de superfície e seus respectivos parâmetros experimentais - o que não está ainda estabelecido pela literatura, como no caso da nitretação gasosa. Entretanto, para efeito de comparação, levando-se em conta a figura citada, é

possível comparar os resultados das simulações produzidas pelo programa, com os dados experimentais referentes a outros tipos de tratamento.

A seguir, portanto, serão apresentados alguns resultados comparativos entre simulações efetuadas com base em experimentos apresentados na literatura (e seus respectivos parâmetros) e as curvas obtidas experimentalmente nos referidos trabalhos.

4.2. Resultados comparativos

Na figura 4.11 são apresentados os resultados obtidos por Hovorka e colaboradores [103] no processo de nitretação em plasma de microondas para um aço de baixa liga cuja especificação segue uma norma checoslovaca. No processo foi utilizado uma atmosfera de 0,15 Pa e a amostra foi nitretada por 2 horas a várias temperaturas. Estes resultados foram escolhidos por não apresentarem todos os parâmetros necessários para uma simulação. Junto à figura, são apresentados os resultados das respectivas simulações onde foram adotadas as seguintes premissas: composição da liga contendo 0,1% de cada formador de nitretos, presença de 40% de óxidos, já que a curva experimental para nitretação efetuada a 550 °C nitidamente apresenta um comportamento típico encontrado quando da presença de barreiras superficiais.

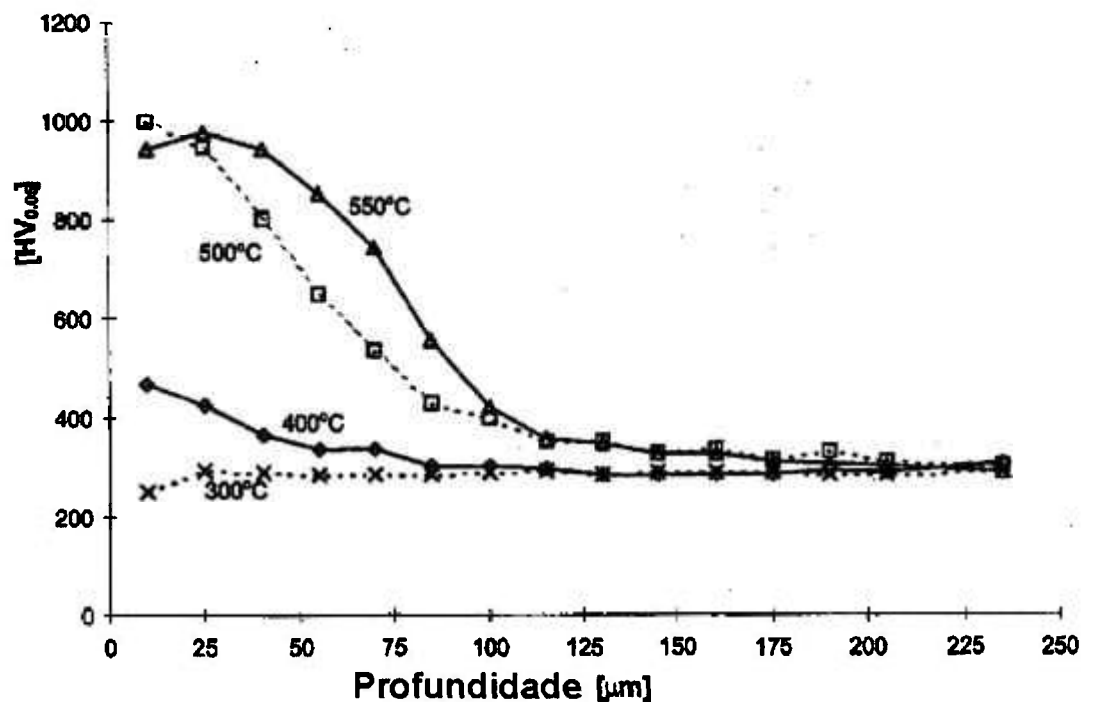


FIGURA 4.11 Perfis de microdureza para diferentes temperaturas de nitretação, segundo a referência [103].

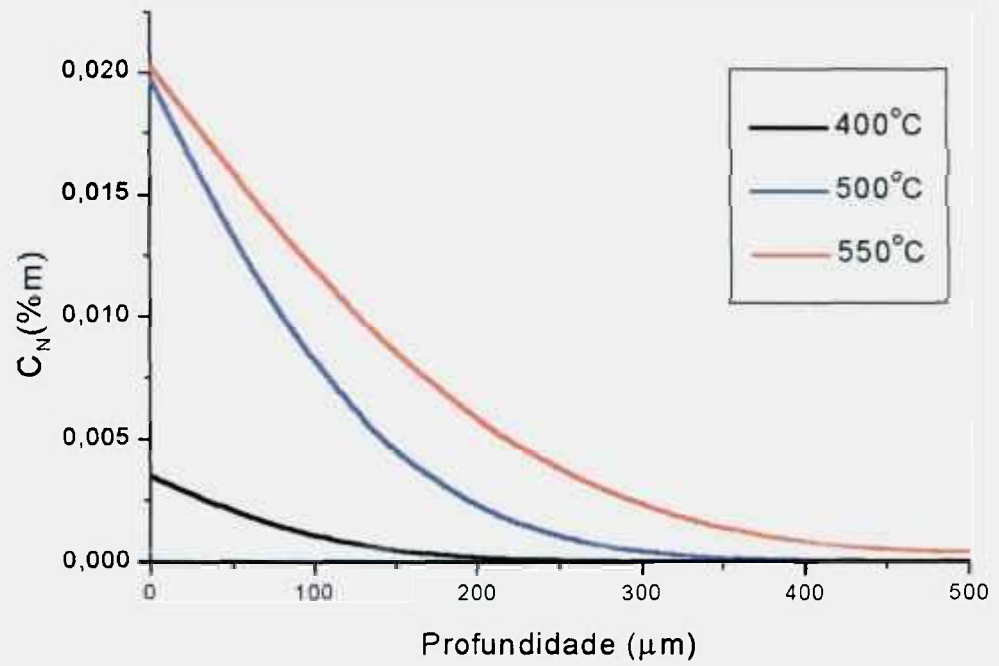
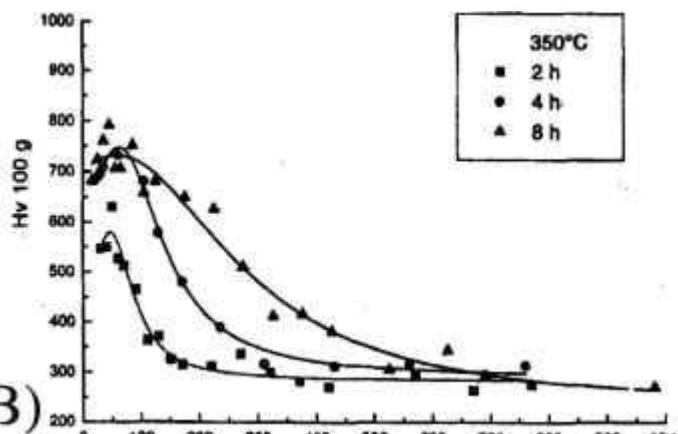
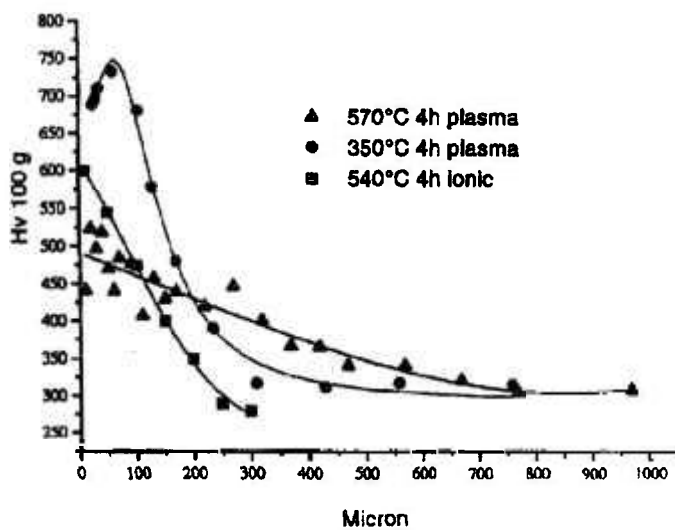


FIGURA 4.12 Resultados da simulação seguidos os parâmetros que resultaram na figura 4.11.

A)



B)



C)

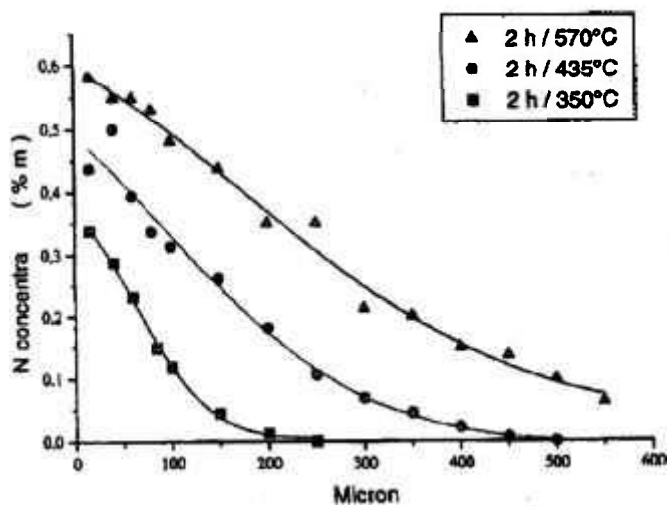


FIGURA 4.13: Resultados experimentais para nitretação a plasma apresentados por Marot e colaboradores [104] variando-se o tempo (A), o tipo de processo (B) e a temperatura.

Na figura 4.13 são apresentados os resultados de nitretações a plasma em atmosfera de amônia em um aço contendo 0,35% Cr, 0,15%V, 0,01% Ti, 0,03%Al fornecidas pela referência [104]. Conforme é possível observar na figura 4.14 - que contém os resultados das respectivas simulações, as diferenças de comportamento apresentadas entre as curvas da figura 4.13 são reproduzidas. Comparando-se quantitativamente (em termos de distâncias de penetração) os resultados experimentais com as simulações notam-se discrepâncias que caracterizam diferenças de difusividade. Entretanto, os próprios autores comentaram este comportamento ao analisarem os resultados experimentais obtidos. Esta diferença de difusividade pode estar relacionada ao efeito da difusão pelas discordâncias e pelos contornos de grão que a baixas temperaturas - o caso dos tratamentos utilizados - torna-se significativa.

A)

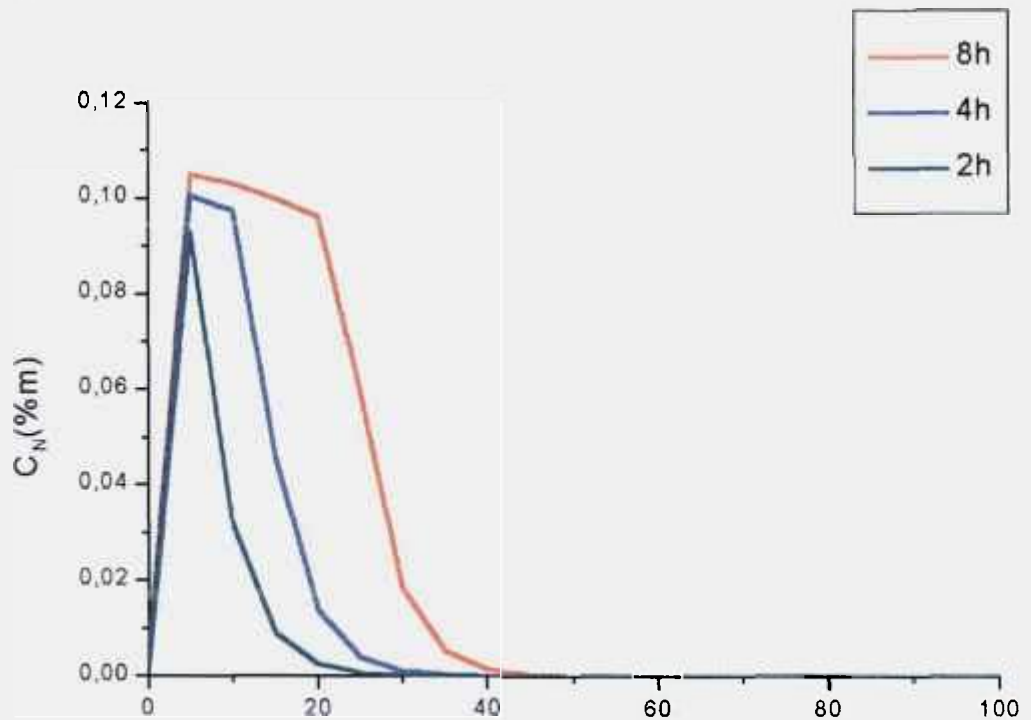
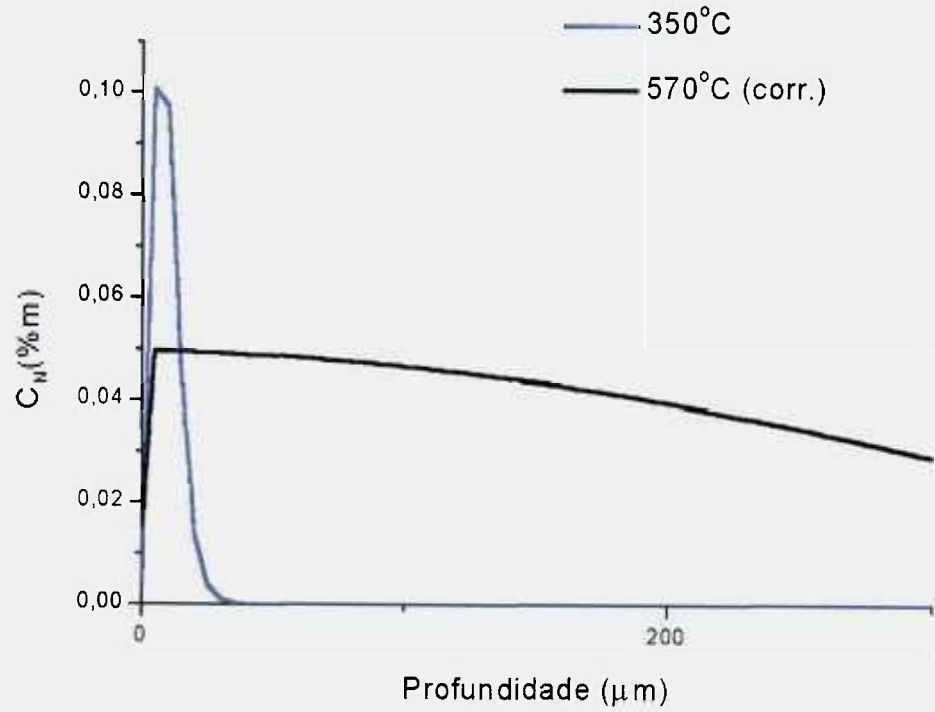


FIGURA 4.14.A Resultados das simulações referentes à figura 4.8.

B)



C)

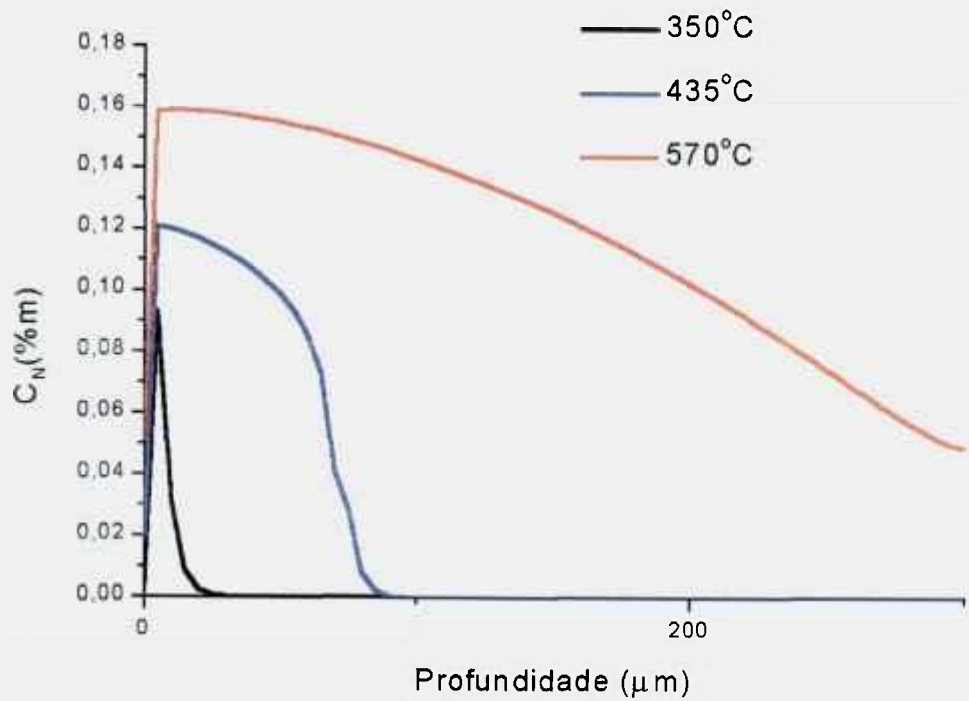


FIGURA 4.14.B e C Resultados das simulações referentes à figura 4.8.

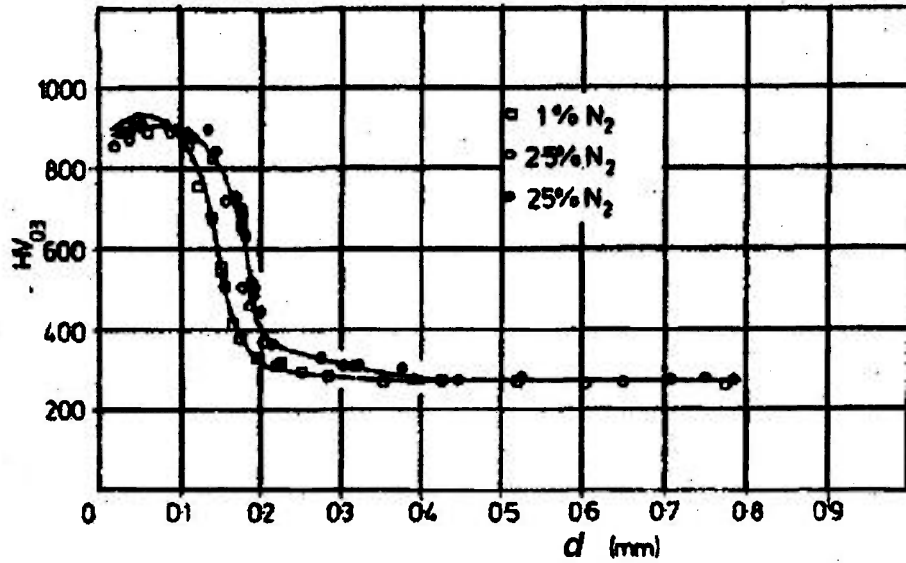


FIGURA 4.15 Perfil de dureza de uma aço contendo 3,12%Cr nitretado a 480°C por 40h em uma atmosfera contendo 25%N₂/H₂ [106].

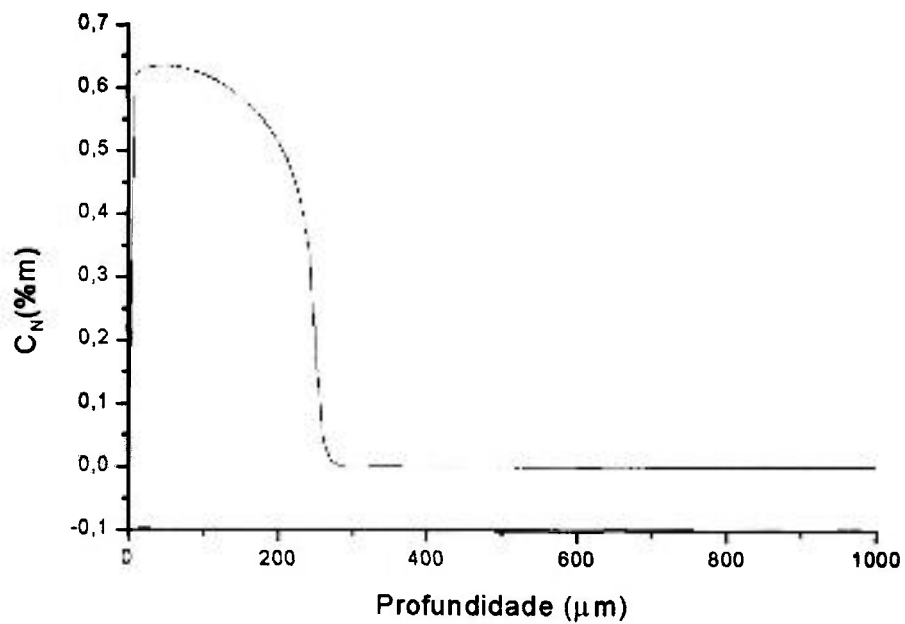
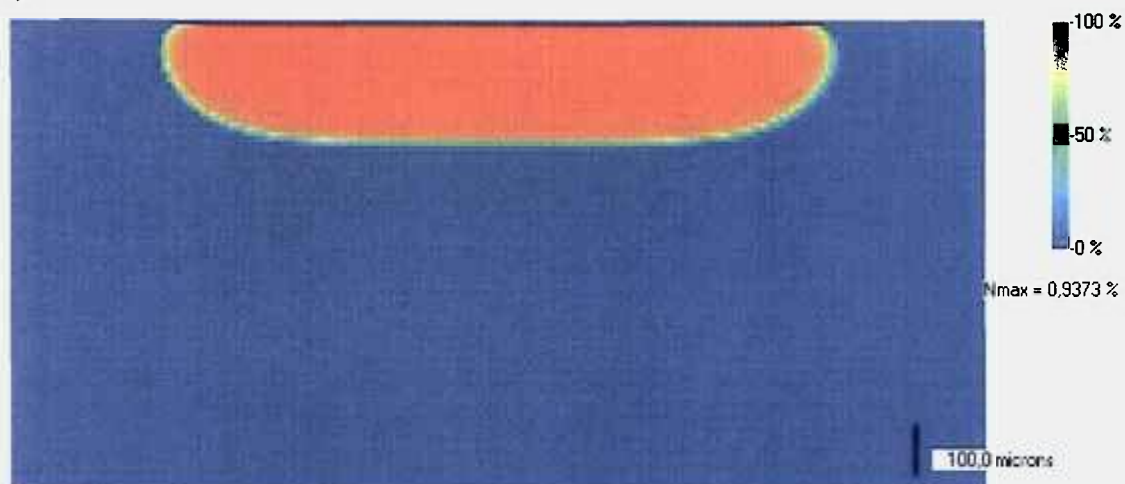


FIGURA 4.16 Resultado da simulação referente à figura 4.15 contendo 40% de óxidos.

Na figura 4.15 é apresentado o resultado experimental para a nitretação a plasma de um aço contendo 3,12%Cr nitretado a 480° C por 40 h em uma atmosfera contendo 25%N₂/H₂ [106]. Na figura seguinte (4.16) se observa que o resultado da simulação é bastante satisfatório, reproduzindo a curva experimental. Nesta simulação foi utilizado 40% de óxidos já que a curva experimental apresenta a respectiva tipicidade. A figura 4.17 refere-se ao resultado visual da simulação.

A)



B)

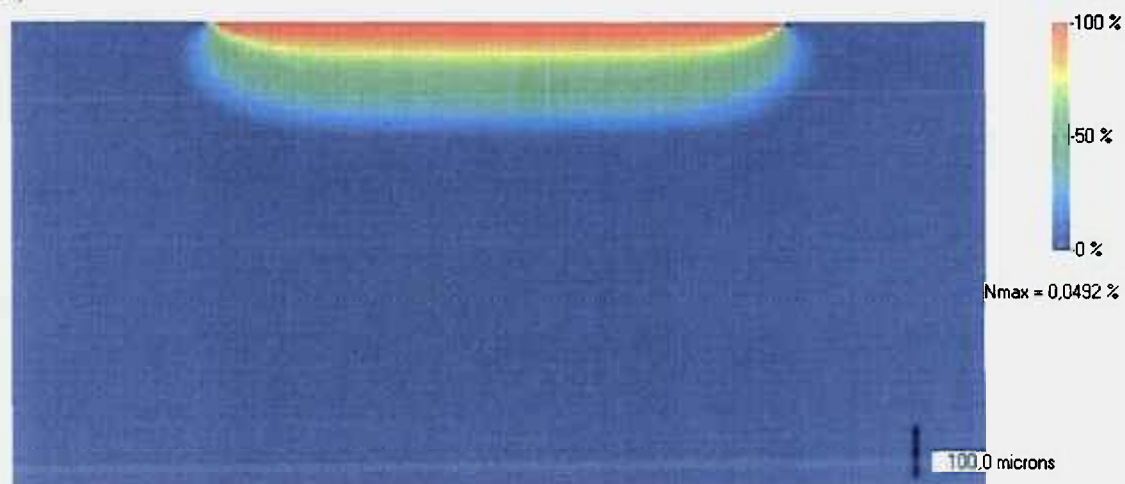


FIGURA 4.17. Representação visual da simulação apresentada na figura 4.11: A) quantidade total de nitrogênio; B) nitrogênio em solução sólida.

Na figura 4.18 são apresentados os perfis de dureza experimentais para as mesmas condições de tratamento e mesmo material que o apresentado na figura 4.15, para várias temperaturas. Na figura 4.19 estão os respectivos resultados numéricos das simulações.

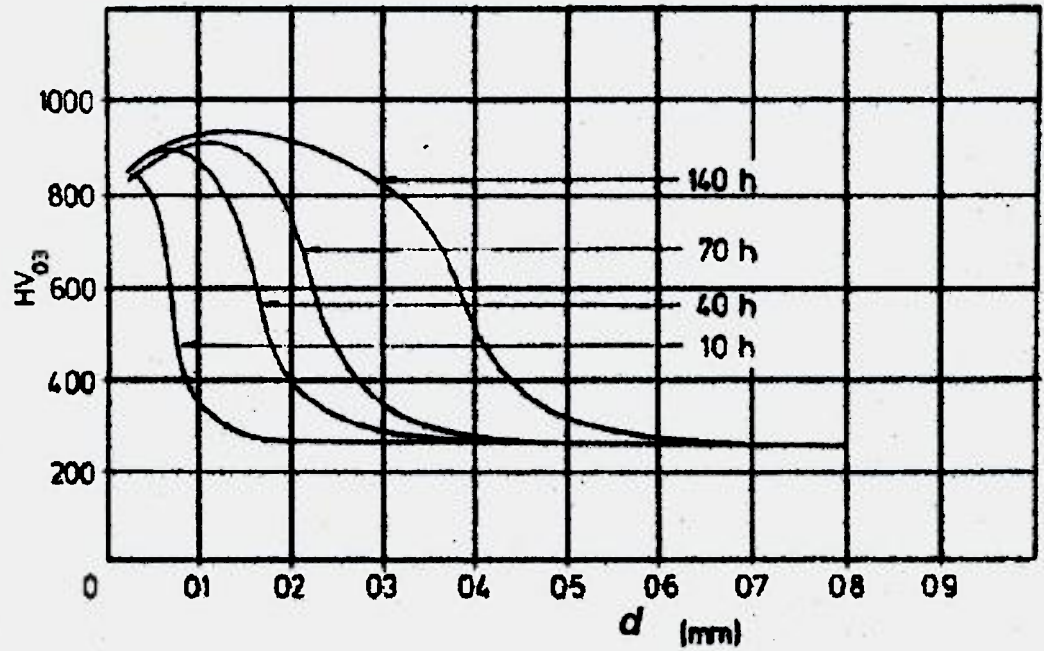


FIGURA 4.18 Perfis de dureza de uma aço contendo 3,12%Cr nitretado a 480° C por 10, 40, 70 e 140 horas, em atmosfera contendo 25%N₂/H₂ [106].

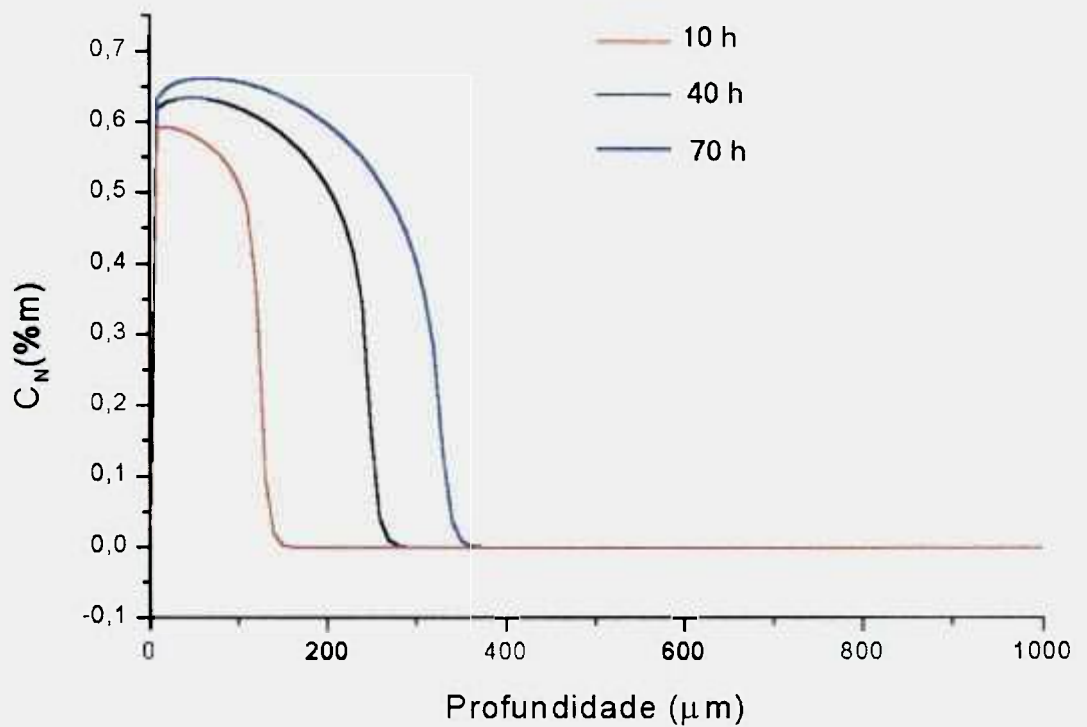


FIGURA 4.19 Resultados das simulações referentes à figura 4.13.

Nos resultados anteriores (figuras 4.15 a 4.19) é possível observar que a simulação reproduz os dados experimentais, levando-se em conta as limitações ao se comparar concentrações com microdurezas. Nota-se o papel da precipitação na variação da microdureza - reproduzida na simulação quando a mesma é levada em conta. As figuras a seguir demonstram claramente este efeito. A figura 4.20. apresenta os dados experimentais de dois aços nitretados: o Nitalloy (1,6%Cr, 1,0Al) , nitretado a 550° C por 22,2 h e $p_{H_2}=0,9$ e o 4340 (0,8%Cr) nitretado a 538° C por 24 h e $p_{H_2}=0,8$ [107].

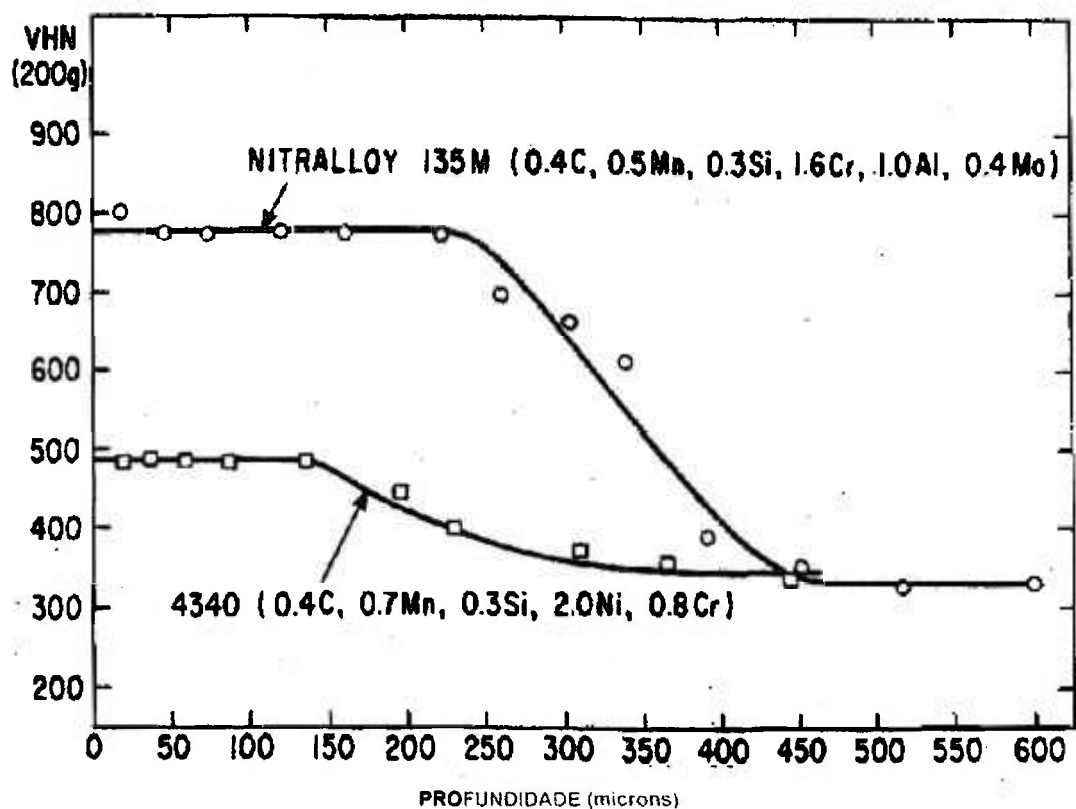


FIGURA 4.20: Perfis de microdureza dos aços **Nitalloy** (1,6%Cr, 1,0Al) , nitretado a 550 ° C por 22,2 h e $p_{H_2}=0,9$ e **4340** (0,8%Cr) nitretado a 538° C por 24 h e $p_{H_2}=0,8$ [107].

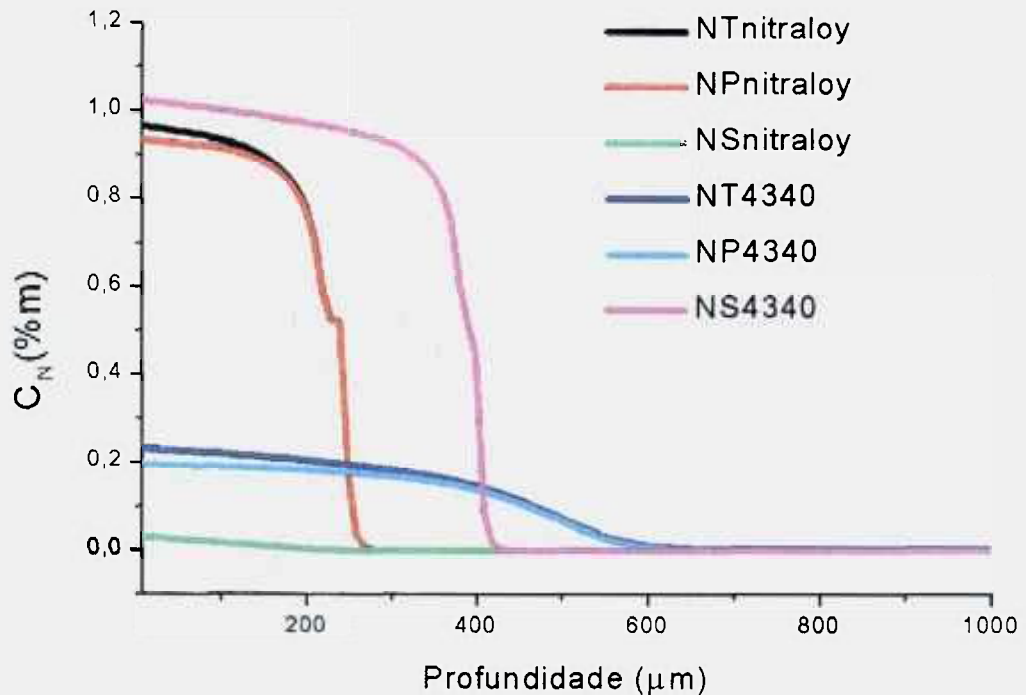


FIGURA 4.21: Resultados das simulações correlatas à figura 4.15. **NT**: concentração total de nitrogênio; **NS**: concentração de nitrogênio em solução sólida; **NP**: concentração de nitrogênio na forma de precipitados.

A figura 4.21 é um exemplo de como as simulações podem auxiliar no entendimento das variáveis de processos e também na inferência das propriedades resultantes. É possível notar, pela referida figura, que no aço Nitraloy a precipitação é o principal determinante no comportamento da microdureza ao longo da amostra. Nota-se que a simulação reproduz os pontos experimentais em detalhes que os próprios autores da figura 4.20 desprezaram (vide as descontinuidades das curvas). Já no aço 4340, é nítido que a microdureza é influenciada pela concentração do nitrogênio em solução sólida, comparando-se o patamar da figura 4.20 com a curva da referida concentração simulada. Provavelmente o cromo, formador de nitretos, encontra-se na forma de carbonetos estáveis, não estando totalmente disponível para a formação de nitretos.

Os resultados analisados na literatura [30,32,36,66,67,103-117] direta ou indiretamente comparados com os resultados obtidos nas simulações indicam uma coerência entre ambos.

4.3. Discussões gerais

A aplicação genérica dos resultados obtidos na simulação, evidenciada pela constatação quase que aleatória junto à literatura representa uma inovação importante em relação ao que foi desenvolvido até agora no campo do modelamento dos processos de nitretação. A maioria dos modelos encontrados na literatura tinha como objetivo auxiliar na obtenção de ajustes de curvas experimentais, ou se aplicava a situações específicas. Portanto se ajustam a inferências a posteriori. O modelo desenvolvido no presente projeto comprovou ser confiável para inferências a priori em relação a determinada prática ou mudança em processo. Na medida em que novos dados experimentais (e respectivos tratamentos fenomenológicos) sobre reações de superfície forem surgindo, e inseridos no programa, este poderá atender com maior acuidade as necessidades de projeto em situações práticas como forma de prever resultados decorrentes de um conjunto de variáveis de processo.

Uma inovação a ser salientada é referente à utilização de um espaço bi-dimensional para as simulações - algo não encontrado na literatura correlata. Os resultados das simulações provaram que inferências apenas possíveis de serem verificadas em cálculos bi ou tridimensionais afetam de forma significativa o resultado da simulação - aproximando-o do resultado prático.

A apresentação dos resultados das simulações em formato gráfico muito próximo do encontrado em metalografias também é outro diferencial importante pois facilita, na prática, a constatação ou inferência de resultados. Como foi observado, nem sempre as medidas indiretas para a avaliação da penetração do nitrogênio comportam-se de maneira linear. Entretanto, comparando-se a simulação gráfica com imagens metalográficas torna este processo de avaliação, apesar de qualitativo, mais confiável.

Comparando-se o método numérico empregado com alguns disponíveis na literatura [88,89,90,92,94,95,96,98,99,100,118] salienta-se a facilidade em utilizar módulos nos quais novos procedimentos numéricos, equações ou parâmetros sejam inseridos (no caso das reações de superfície [42], por exemplo), por não terem sido utilizados métodos implícitos ou analíticos.

Os efeitos indiretos das precipitações, assim como a aproximação dos resultados mesmo não se levando em conta o crescimento dos precipitados [34,

35,97,101,102,119-121] provaram-se satisfatórios principalmente na reprodução de algumas perturbações nas curvas.

As deficiências nas correlações entre concentração de nitrogênio e microdureza [32,33,116,117,122,123] apenas serão supridas quando os métodos analíticos venham a adquirir maior sensibilidade para elementos como o nitrogênio.

É importante destacar a importância das barreiras superficiais nos resultados das simulações. Admitindo-se que poucas camadas atômicas de óxidos ou impurezas sejam capazes de produzir este efeito [13,15,44,45,124-128], sua influência não pode ser negligenciada, mesmo tratando-se de amostras ditas limpas.

Não foram apresentados resultados de simulações da formação e crescimento dos nitretos do sistema Fe-N, apesar de seus modelos terem sido apresentados no trabalho. O motivo para esta omissão deveu-se à constatação de um comportamento anômalo durante as simulações numéricas - pontos nos quais os requisitos para a estabilidade da solução numérica das equações governantes estavam matematicamente atendidos apresentaram divergência. Este fenômeno pode estar relacionado à incapacidade dos modelos determinísticos de representarem o processo de formação e crescimento dos referidos nitretos. Cabem duas hipóteses: ou apenas um modelo probabilístico será capaz de descrevê-lo, ou existe um comportamento caótico inerente ao sistema. Estas hipóteses poderão ser verificadas no futuro.

Apesar do programa ser capaz de efetuar cálculos levando-se em conta a difusão em contorno de grão - o resultado dos mesmos não foi apresentado em função da onerosidade computacional em frente a necessidade de uma malha de cálculo muito mais fina. Para que estes (longos) cálculos compensem seria necessário de antemão saber qual o tamanho de grão médio de uma amostra a ser simulada - poucas vezes encontrado na literatura. Nas amostras comparadas, outros fatores possíveis estariam associados a efeitos equivalentes relacionados ao efeito da difusão em contornos - efeitos associados a um coeficiente de difusão aparente. Qualquer afirmação utilizando-se parâmetros de simulação de contornos de grão (tamanho de grão, velocidade de crescimento de grão durante o processo) escolhidos de forma arbitrária seria um mero "ajuste de curvas experimentais".

O efeito do carbono - na forma de carbonetos ou cementita - igualmente afeta no resultado do coeficiente de difusão aparente. Neste caso de forma menos sensível que a resultante de difusão em contornos de grão. Isto é explicado devido à baixa fração volumétrica destes microconstituintes e na solubilidade relativamente alta que em geral os carbonetos apresentam em relação ao nitrogênio.

Finalmente, os resultados de simulações para o tempo de incubação foram da ordem de, no máximo, poucos minutos - o que não interfere nos resultados finais da simulação como esperado.

5. Conclusões

O modelamento matemático e o programa computacional desenvolvido para sua implantação provaram ser plenamente satisfatórios enquanto ferramenta para o estudo e o desenvolvimento dos processos de nitretação para aços de baixa liga. As limitações encontradas estão dentro dos limites inerentes a qualquer tratamento teórico no qual algumas simplificações são necessárias para a viabilidade tanto computacional quanto matemática.

Os resultados computacionais encontrados permitiram a reprodução de efeitos que a própria literatura considerou como sendo inerentes ao erro experimental. O oposto é verdade - alguns erros experimentais, como impurezas superficiais e óxidos e controle inadequado da temperatura, foram detectados ao se introduzir na simulação estas fontes de erro.

Um dos maiores diferenciais entre este trabalho e os demais encontrados na literatura está no uso de simulações bidimensionais. Estas simulações, conforme observado, permitiram o estudo detalhado do efeito da superfície no resultado final do tratamento - algo totalmente inédito. Simulações bidimensionais permitem também outros estudos que são inviáveis em simulações unidimensionais. O caráter preditivo das simulações é outro fator importante a ser realçado. A grande maioria dos modelos encontrados na literatura servem como ferramenta para análise de dados experimentais, e não como preditores. O programa apresentado neste trabalho - e sua respectiva metodologia e modelamento - possibilita uma relativa previsibilidade, desde que conhecidas as condições iniciais das amostras e do processo.

As simulações evidenciaram algumas necessidades experimentais como - determinação acurada de coeficientes de difusão volumétrica, em contornos de grão e por discordâncias; determinação de velocidades de crescimento de grão durante o tratamento, e, principalmente, algo pouco encontrado na literatura: análises quantitativas da cinética e da termodinâmica das superfícies em questão. Portanto o programa desenvolvido servirá como

ferramenta para auxiliar a verificação teórica destas pesquisas além de incentivar novas abordagens fenomenológicas.

O fato do programa rodar em plataformas PC, ocupar pouco espaço em disco e ser de fácil operação o tornam bastante vantajoso em relação aos consagrados programas de elementos finitos. Isto origina-se da sua elaboração ter sido voltada exclusivamente para a implantação dos modelos matemáticos específicos do processo de nitretação.

Um programa como o apresentado não encerra seu desenvolvimento com a apresentação dos seus resultados neste projeto. Inúmeras melhorias podem ainda ser feitas na medida em que os recursos computacionais tornam-se mais poderosos. Algumas idéias já vão se constelando:

- Utilização de metalografias digitalizadas como dado adicional de entrada.
- Animações a serem apresentadas ao longo da simulação.
- Possibilidade da implantação deste programa para rodar via internet - possibilitando que muitos usuários tenham acesso a ele.
- Emprego do programa em automação de processos.
- Associar este modelamento com o de crescimento de grão, aniquilação de discordâncias e demais fenômenos microestruturais dinâmicos.

O trabalho de desenvolvimento de programas computacionais e de modelamento matemático é interminável.

Referências Bibliográficas

1. FROMM, E., HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen and carbon in metals. *Int. Met. Rev.* 5/6 ,1980, p. 269-311.
2. FROMM, E.K., GEBHARDT, E. Gase und Kohlenstoff on Metallen. Berlin: Springer, 1976.
3. JACK, K.H., Nitriding, *Heat Treat.* ,1973, p. 39-50
4. KESSLER, O.H., HOFFMAN, F.T., MAYR, P. Combinations of coating and heat treating processes: establishing a system for combined processes and examples. *Surf. Coat. Technol.* V.108-109 ,1998, p. 211-216.
5. MOHAMMED,F., HENDRY, A. Development of Industrial NH₃:N₂ nitriding treatment. *High Nitrogen Steels.*,1988, p. 438-443.
6. DASHFIELD, D. A. Nitriding: some problems and their solutions. *Heat Treat.*,1973.p. 67-70.
7. DRĂGAN, I., VERMESAN G., KOLOZSVÁRY, Z. Effect of plastic deformation on nitriding. *Heat Treat.*, 1973, p.79-82.
8. LIGHTFOOT, B.J., JACK D. H., Kinetics of nitriding with and without white-layer formation. *Heat Treat.*, 1973, p. 59-65.
9. FAST J.D. **Gases in Metals**. Philip technical Library. First published, 1976.
10. FAST.D. J. **Interaction of Metals and Gases**. Academic Press Inc. 1965. V. 1.
11. KLIAUGA, MADEIRA ANDRÉA. **Randschichtbeeinflussung von ferritisch-austenitischen Chrom-Nickl-Stählen durch Stickstoffeinsatz**. Bochum, 1997.
12. MALDZINSKI, L., LILIENTAL, W., TYMOWSKI, G., TACIKOWSKI, J. New possibilities of controlling the gas nitriding process by utilizing simulation growth kinetics of nitride layers. *Nitrex Metal Inc.* 1998.
13. GRABKE, H. J. Adsorption, segregation and reactions of non-metal atoms on iron surfaces. *Mat. Sc. Eng.*,1980, v. 42 p. 91-99.

14. BARANOWSKA, J., WYSIECKI, M. Influence of surface pretreatment on case formation during gaseous nitriding. **Surf. Coat. Technol.** V.125 ,2000, p. 30-34.
15. DAVIS, J. E., MULLINS C. B. Adsorption mechanisms of translationally-energetic O₂ and N₂: direct dissociation versus direct molecular chemisorption. **Surface Science.**, 1997, V. 380. P. L513-L520.
16. PICK, S.; DREYSSÉ, H. Model of gas adsorption on magnetic surfaces. **Surface Science.** 1997, V.394, p. 192-200.
17. NAKATSUJI, HIROSHI, Dipped adcluster model for chemisorption and catalytic reactions. **Prog. Surf. Science.** 1997, V. 54, p. 1-68.
18. UEBING, CHRISTIAN. Two-dimensional transition metal compounds with carbon, nitrogen and oxygen on BCC (100) metal and alloy surfaces. **Prog. Solid St. Chem.** 1998, V.26, p. 155-240.
19. OVER, HERBER. Crystallographic study of interactions between adspecies on metal surfaces. **Prog. Surf. Science.** 1998, V.58, p. 249-376.
20. MORTENSEN, J.J., PIROVANO, M.V., HANSEN, L.B., HAMMER, B., STOLTZE, P., NORSKOV, J.K. Nitrogen adsorption on Fe(111), (100), and (110) surfaces. **Surf. Sci.** V. 422 ,1999, p. 8-16.
21. SOMERS, M.A., J., PERS, N.M., SCHLKOORD, D., MITTEMEIJER, E.J. Dependence of the lattice parameter of gamma prime iron nitride, Fe₄N_{1-x} on nitrogen content; accuracy of the nitrogen absorption data. **Metall. Trans. A** V. 20A. August ,1989, p. 1533-1539.
22. KIUCHI, K., MCLELLAN, R.B. Surface interactions in the iron-nitrogen system. **Metall. Trans. A.** V.15A. January ,1984, p. 199-202.
23. BELMONTE, T., BOCKEL, S., BORDOT, C., ABLITZER, D., MICHEL, H. Measurement of the loss probability of nitrogen atoms at 823K on iron nitride Fe₂N_{1-x}. **Appl. Surf. Science** .V.135 ,1998, p. 259-268.
24. BELMONTE, T., BOCKEL, S., MICHEL, H., ABLITZER, D. Study of transport phenomena by 3D modeling of microwave post-discharge nitriding reactor. **Surf. Coat. Technol.** V. 112 ,1999, p. 5-9.
25. MÄNDL, S., GÜNZEL, R., RICHER, E., MÖLLER, W. Nitriding of austenitic stainless steels using plasma immersion ion implantation. **Surf. Coat. Technol.** V. 100-101 ,1998, p. 372-376.

26. PRIEST, J.M., BALDWIN, M.J., FEWELL, M.P., HAYDON, S.C., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., TENDYS, J. Low pressure r.f. nitriding of austenitic stainless steel in an industrial-style heat-treatment furnace. ***Thin Solid Films*** V. 345 ,1999, p. 113-118.
27. LEIGH, S., SAMANDI, M., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., MARTIN, P., WIELUNSKI, L. The influence of ion energy on nitriding behaviour of austenitic stainless steel. ***Surf. Coat. Technol.*** V.85 ,1996, p. 37-43.
28. BALDWIN, M.J., FEWELL, M.P., HAYDON, S.C., KUMAR, S., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., TENDYS, J. Rf-plasma nitriding of stainless steel. ***Surf. Coat. Technol.*** V. 98 ,1998, p. 1187-1191.
29. BELL, T., KUMAR, D. Thermochemical production of nitrogen stainless steels. ***Metals Techn.***V. 9 1978, p. 293-301.
30. RIE, T.K. Recent advances in plasma diffusion processes. ***Surface and Coat. Technol.***, 1999, V. 112. P. 56-62.
31. BELL, T., LEE, S. Y. Gaseous atmospheric nitrocarburizing. ***Heat. Treat.***, 1973. P. 99-107.
32. LIANG WANG, JUNCAI SUN, XIAOLEI XU. Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel. ***Surface and Coatings Technolog.***, 2001, V. 145. P. 31-37.
33. MISHRA S.C, NAYAK B.B., MOHANTY, B. C. Arc plasma nitriding of low carbon steel. ***Surface and Coatings Technology***, 2001, V. 145. P. 24-30.
34. BERNS HANS,. Martensitic high-nitrogen steels. ***Steel Research***, 1992, V. 63.
35. CHENG LIU, BÖTTGER A., KEIJSER, DE H.TH.,METTEMEIJER E. J. Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. ***Script. Met. Et Materialia***, 1990, V. 24. P. 509-514.
36. SAKAMOTO YUKIHIRO, TAKAYA MATSUFUMI, ISHII YOSHIRO, IGARASHI SHIGERU. Surface modified tool fabricated by radical nitriding. ***Surface and Coatings Technol.***, 2001, p. 152-155.
37. SUN, Y., BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. ***Mater. Aci. Eng, A*** A224 ,1997, p. 33-47.

38. LEFÈVRE, L., BELMONTE, T., CZERWIEC, T., RICARD, A., MICHEL, H. Measurements of nitrogen atom loss probability versus temperature on iron surfaces. **Surf. Coat. Technol.** V.116-119 ,1999, p. 1244-1248.
39. WIERZCHON, T., ULBIN-POKORSKA, I., SIKORSKI, K., TROJANOWSKI, J. Properties of multicomponent surface layers produced on steels by modified plasma nitriding processes. **Vacuum** .V.53 ,1999, p. 473-479.
40. KAZIOR, J., MOLINARI, A., JANCZUR, C., PIECZONKA, T. Microstructural characterisation and properties of thermochemically treated iron-based alloys **Surf. Coat. Technol.** V. 125 ,2000, p. 1-8.
41. PULKKINEN, E. E.R, Kinetics of nitrogenatio of α -irons containing chromium, molybdenum, and silicon in ammonia-hydrogen mixtures. **Metal Science**, January 1982, V.16. p.37-40.
42. GRABKE, H. J. Kinetics and Mechanisms of Gas-Metal Interactions. **Ann. Ver. Mater. Sci.**, 1997, V. 7. P.155-179.
43. PARASCANDOLA, S., KRUSE, O., RICHTER, E., MOELLER, W. Nitriding stainless at moderate temperature; Time-and depth-resolved characterization of the near surface composition during the nitriding process. **J. Vac. Sci. Technol. B** 17(2). Mar/Apr 1999. P. 855-858.
44. MÖLLER, W., PARASCANDOLA S., TELBIZOVA T., GÜNZEL R., RICHTER, E. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. **Surf. Coast. Tech.**, 2001, V. 136. P. 73-79.
45. ANDERSON, J., R., **Chemisorption and reactions on metallic films**, Academic Press, London, 1971.
46. FEICHTINGER, H., SATIR-KOLORZ, A., XIAO-HONG, Z. Solubility of nitrogen in solid and liquid iron alloys with special regard to the melting range. **High Nitrogen Steels** 1988. p.75-80.
47. DARKEN, L.S., SMITH, R.P., FILER, E.W. Solubility of gaseous nitrogen in gamma iron and the effect of alloying constituents - aluminum nitride precipitation. **Journ. Metals**. December , 1951, p. 1174-1179.
48. GRABKE, H.J., IYER, S.K., SRINIVASAN, S.R. The Solubility of nitrogen in austenitic iron-manganese and iron-chromium alloys. **Z. Metallkde** V. 66.5, 1975, p. 286.
49. TURKDOGAN, B.T., IGNATOWICZ, S. The Solubility of nitrogen in iron-chromium alloys. **J.I.S.I.**. March , 1958, p. 242-247.

50. FOUNTAIN, R.W., CHIPMAN, J. Solubility and precipitation of vanadium nitride in alpha and gamma iron. *Trans. Metall. AIME* . V.212. December, 1958, p. 737-748.
51. KASHYAP, V.C., PARLEE, N. Solubility of nitrogen in liquid iron and iron alloys. *Trans. AIME*. February ,1958, p. 86-91.
52. KUMAR,D., KING, A.D., BELL, T. Mass transfer of nitrogen from N₂-H₂ atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn alloys. *Metal Science* .V.17.1 ,1983, p. 32-40.
53. RAWERS,J.C., GOKCEN,N.A., PEHLKE,R.D. High nitrogen concentration in Fe-Cr-Ni alloys. *Metall. Trans. A* . V. 24A.January ,1993, p. 73-82.
54. AGREN, J. A Thermodynamic analysis of the Fe-C and Fe-N phase diagrams *Metall. Trans. A* . V. 10A.December ,1979, p. 1847-1852.
55. QIU, C. A Thermodynamic evaluation of the Fe-Mn-N system. *Metall. Trans. A* V. 24^A.March ,1993, p. 629-645.
56. MCLELLAN, R.B., FARRARO, R.J. Thermodynamics of the Iron-Nitrogen system. *Acta Metall.* V. 28 ,1980, p. 417-422.
57. SOPOUSEK, J., VRESTAL, J., KUNZE, J., BEYER,B., BÄCHER, I. Nitride phase equilibria in the Fe-Cr-Mn-N system at 1273 and 1073K. *Z. Metallkd.* V. 89.3 ,1998, p. 192-198.
58. KOOI, B.J., SOMERS,A.J., MITTEMEIJER,E.J. Thermodynamics and long-range order of nitrogen in Fe₄N_{1-x}. *Metall. Mater. Trans. A* ,V. 27A. April,1996, p. 1055-1061.
59. KODENTSOV, A.A., GÜLPEN,J.H., CSERHÁTI,C., KIVILAHTI,J.K., LOO, F.J.J. High-temperature nitridation of Ni-Cr alloys. *Metall. Mater. Trans. A* V. 27A.January ,1996.: 59-69.
60. FRISK,K. Thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system. *Metall. Trans. A* 21A.September, 1990. P. 2477-2488.
61. HERTZMAN, S., JARL, J. A Thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. *Metall. Trans. A* V. 18A.October, 1987. p. 1745-1752.
62. CORTIE,M.B., POTGIETER,J.H. The effect of temperature and nitrogen content on the partitioning of alloy element in duplex stainless steels. *Metall. Trans. A* V. 22A.October,1991, p. 2173-2179.

63. WRIEDT, H.A. Thermodynamics of gamma prime iron nitride at 500C. **Trans. AIME** . V.245.January, 1969, p. 43-46.
64. KOOI, B.,J., SOMERS,M.A.J., MITTEMEIJER,E.J. An evaluation of the Fe-N phase diagram considering long-range order of N atoms in Fe₄N_{1-x} and Fe₂N_{1-z}. **Metall. Mater. Trans. A** . V. 27A.April, 1996, p. 1063-1071.
65. TORCHANE, L., BILGER, P., DULCY, J., GANTOIS, M. Control of Iron nitride layers grow kinetics in the binary Fe-N system. **Metall. Mater. Trans. A** V. 27A.July,1996, p. 1823-1835.
66. SOMERS, J. A. MARCEL, MITTEMEIJER, J. ERIC, Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. **Metall. Material Trans. A** . V. 26.A ,1995, p.-74.
67. QUEBEC, ST. LAURENT. New possibilities of controlling the gas nitriding process by utilizing simulation of growth kinetics of nitride layers. **Nitrex Metal Inc.**, 1998, p.1-19.
68. MARCHEV, K., COOPER, C.V., BLUCHER, J.T., GIESSEN, B.C. Conditions for reformation of martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. **Surf. Coat. Technol.** V. 99 ,1998, p. 225-228.
69. TSUJI,S. Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part II. On the numerical calculation of the rate for formation of product phases. **Met. Mat. Trans. A** , 1994, V.25A. p. 753-760.
70. TSUJI,S. Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part I. On the determination of interdiffusion coefficients. **Met. Mat. Trans. A** , 1994, V.25A. p. 741-752.
71. SIMMICH, O. Diffusion - controlled phase transformations in finite regions. **Phys. Stat. Sol. (a)**. 1986, V. 93, p. 105-112.
72. TANZILLI, R.A.; HECKEL,R.W. Numerical solutions to the finite, diffusion-controlled, two-phase, moving-interface problem (with planar, cylindrical, and spherical interfaces). **Trans. AIME**. 1968, V. 242, p. 2313 - 2321.
73. RAFAJA, D.; LENGAUER,W. Simulation of diffusion-controlled layer growth using the FFD method. **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.** 1998, V.6, p. 141-152.
74. ZHOU, Y.; NORTH, T.H. Kinetic modelling of diffusion - controlled , two - phase moving interface problems. **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.** 1993, V.1, p.505-516.

75. ZHOU, Y.;NORTH,T.H.; Numerical model for the effect of grain boundaries on the total amount diffused. **Acta metall. mater.** V. 42, 1994, p. 1025-1029.
76. KACZMARSKI, K., ANTOS D. Fast finite difference method for solving multicomponent adsorption-chromatography models. **Computers chem. Engng.** V. 20, 1996. p.1271-1276.
77. GLEITER H. Diffusion in nanostructured metals. **phys. stat. sol. (b)**, 1992, V. 41.
78. KONDRATEV, V. V., TRACHTENBERG SH. I. Intergranular diffusion in real polycrystals. **Phys. Sta. Sol. (b)**. 1992, p. 302-315.
79. KAUR INDERJEET, MISHIN YURI, GUST WOLFGANG. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. 3ª Edição. 1995, John Wiley 7 Songs Ltd.
80. BIGLARI, M.H., BRAKMAN, C.M., MITTEMEIJER, E.J., VAN DER ZWAAG, S., The Kinetics of internal nitriding of Fe-2 At. Pct Al alloy. **Metall. Mater. Trans. A** V. 26A.April,1995, p. 765-776.
81. BORGES, C.F.M., HENNECKE, S., PFENDER, E. Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. **Surf. Coat. Technol.** V. 123 ,2000, p. 112-121.
82. STRAVER, W.T.M., ROZENDAAL, H.C. F, MITTEMEIJER, E.J. Consequences of the heterogeneous nitriding of alfa-Iron: dislocation production and oriented precipitation. **Metall. Trans.A** V.15.April ,1984, p. 627-637.
83. DAHMEN, U., FERGUSON, P., WESTMACOTT, K. H. A Tem study of Fe-16N2 and Fe4N precipitation in iron-nitrogen. **Acta Metall.** V. 35.5 ,1987, p. 1037-1046.
84. HAN, K.H., SONG, Y.K. Structure of freshly formed and low-temperature aged Fe-N austenites. **Mater. Sci. Eng. A** V.260 ,1999, p. 246-251.
85. MARCHEV, K., HIDALGO, R., LANDIS, M. VALLERIO, R., COOPER, C.V., GIESSEN, B.C. The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientation anisotropy. **Surf. Coat. Technol.** V.112 ,1999, p. 67-70.
86. USTINOVSHIKOV,Y., RUTS, A., BANNYYKH, O., BLIKOV, V. The microstructure of Fe-18%Cr alloys with high N contents. **Acta Mater.** V. 44.3 1996, p. 1119-1125.

87. CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2^a Edição, 1973, Oxford Science Publications, Oxford, pp.137 ss
88. ALI RIAHI, M., JUHLIN CHRISTOPHER. 3-D interpretation of reflected arrival times by finite-difference techniques. **Geophysics**. V. 59, MAY, 1994, p. 844-847.
89. K. KACZMARSKI, ANTOS D. Fast Finite Difference Method for Solving Multicomponent Adsorption-Chromatography models. **Computers chem. Eng.** V. 20, 1996, p.1271-1276.
90. BONGARTZ, K, QUADAKKERS, W.J, SCHULTEN, R, NICKEL H. A Mathematical Model Describing Carburization in Multielement Alloy Systems. **Met. Trans. A**, 1989, V. 20A. p. 1021-1028.
91. BONGARTZ, K., LUPTON, D. F., SCHUSTER, H. A Model to predict carburization profiles in high temperature alloys. **Met. Trans. A**, November 1980, V.11A. p. 1883-1893.
92. ARAD, M, SEGEV, R., BEN-DOR, G. Accuracy increase of finite difference calculations on arbitrary meshes by means of differentiation of the partial differential equations and their boundary conditions. **Computers & Structures**, 1997, V. 64. P. 541-552.
93. ÖZISIK, M. NECATI. *Boundary value problems of heat conduction*. Dover, NY, 1989.
94. BELMONTE, T., GOUNÉ, M., MICHEL H., Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. **Materials Science & Engineering A** 302, 2001, p. 246-257.
95. AGREN, J., DU HONG. Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of Iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**. April 1996, V. 27A. p. 1073-1080.
96. ROZENDAAL, H. C. F., MITTEMEIJER, E. J., COLIJN, P.F., VAN DER SCHAAF, P.J. The Development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. **Met. Trans A**. March 1983, V. 14A.p. 395-400.
97. DIMITROV, V. I., D'HAEN, J., KNUYT, C., QUAHEYHAEGENS, C. STALS, L.M. A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment. **Surface and Coatings technology**. 1998, p.234-241.

98. PIETRZYK, M., KRYZHANOVSKI, M., OKARA, S., PARCHOMENKO, V. Thermal-diffusion finite element analysis of nitriding process for arc plasma surface hardening of steel, 1996, **Journal of Materials Technology**, 1996, V. 56. P.412-421.
99. DEHGHAN MEHDI. Fully implicit finite differences methods for two-dimensional diffusion with a non-local boundary condition. **Journal of Computational and Applied mathematics** 106.,1999, P.255-269.
100. SELVERIAN, J. H. Finite difference model of thorium transport in tungsten. **Acta Mater.** ,1997,V. 45. P.5099-5110.
101. ROZENDAAL, H. C. F., MITTMEIJER, E. J., COLIJN, P.F., SCHAAF, P.J. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. **Met. Trans A**. March 1983, V. 14A.p. 395-400.
102. PRIKRYL, M., KROUPA, A., WEATHERLY, G. C., SUBRAMANIAN, S. V. Precipitation behavior in a medium carbon, Ti-V-N microalloyed steel. **Met. Mat. Trans. A**. May 1996, V. 27A. p. 1149-1165.
103. HOVORKA,D; CERSTVY,R.;MUSIL,J.;VLCEK,J. Microwave plasma nitriding of a low-alloy steel.In: 1998 ICPP&25TH EPS CONF. ON CONTR. FUSION AND PLASMA PHYSICS, Praga, 29 Jun - 3 July. ECA Vol.22C(1998) .
104. MAROT, L.; PICHON,L.; DROUET,M.; STRABONI,A. Improved nitrogen transport in Fe-C alloys during NH₃ plasma nitridation. **Materials Letters** V. 44, 2000, p.35-38.
105. HIDEKAZU,S.;HAMAISHI,K;SHIOMIZU,T. W. Effect of processing conditions on gas nitriding of austenitic stainless steels. **Mat. Trans. JIM**, V. 40, 1999, p. 13-19.
106. BELL.,T.;LOH,N.L. The fatigue characteristics of plasma nitrided 3%Cr-Mo Steel. **J. Heat Treating**. V.2, 1982, p. 232-237.
107. SEYBOLT, A.U. Some observations on the metallurgy of ion nitriding. **Trans. AIME**, V. 245, 1969, p. 769-778.
108. BACCI, T.; BORGIOLO,F.; GALVANETTO, E.; PRADELLI,G. Glow discharge nitriding of sintered stainless steels. **Surf. and Coating. Tech.** V. 139, 2001, p.251-256.
109. BERG,M.; JORGENSEN, C.V.B.; REITZ, H.; SCHWEITZ, K., O.; CHEVALLIER, J.; KRINGHOJ,P.; BOTTIGER, J. On plasma nitriding of steels. **Surf. and Coating. Tech.** V.124, 2000, p. 25-31.

110. MRIDHA, S.; JACK, D.H. Characterization of nitrided 3% chromium steel. ***Metal Science***. V. 16, 1982, p.398-404.
111. STRAVER, W.T.M.; ROZENDAAL, H.C.F.; MITTEMEJER, E.J. Consequences of the heterogeneous nitriding of alpha-iron: dislocation production and oriented precipitation. ***Metall. Trans. A*** V. 15 A, 1984, p. 627-637.
112. BROKMAN; DOTHAN, F. Nitriding of stainless steel in a glow discharge in closed electric and magnetic fields. ***Mater. Sci. Eng.*** V. 40, 1979, p. 261-263.
113. PARK, J.S.; LEE, S.Z.; KIM, J.H.; LEE, K.N. Tribological characteristics of ion nitrided sintered steels. ***Surf. and Coating. Tech.*** V. 114, 1999, p. 169-173.
114. USTINOVSHIKOV, Y., RUTS, A., BANNYKH, O., BLINOV, V. The Microstructure of Fe- 18% Cr Alloys with High N Contents. ***Acta Mater***, 1996, V.44 p. 1119-1125.
115. CHANG, G.S, SON, J.H., KIM, S.H, CHAE, K. H., WHANG, C.N., MENTHE, E., RIE K.-T. Electronic structures and nitride formation on ion-implanted AISI 304L austenitic stainless steel. ***Surface and Coatings Technology***, 1999, V. 112.p. 291-294.
116. HUDSON R. M., PERRY, P. E. Kinetics of nitriding low-carbon steel in atmospheres containing ammonia. ***Transactions of the Metallurgical Society of AIME***, January 1969, V. 245. P.161-163.
117. BADER, M., SPIES, H.J., HÖCK, K., BROSZEIT, E., SCHRÖDER, H. J. Properties of duplex treated (gas-nitriding and PVD-TiN, - Cr₂N) low alloy steel. ***Surface & Coatings Technology***, 1998, V. 98. P. 891-896.
118. LEVY, S. A, LIBSCH, J. F. WOOD, D. J. A Study of Fe-C-N Alloys. ***Trans. Met. Soc. AIME***. April 1969, V. 245, 753-758.
119. HILLERT MATS, JARL MAGNUS. A regular-solution model for interstitial solutions in HCP metals. ***Acta Metallurgica***, 1977, V. 25. P. 1-9.
120. LUPIS, C.H.P. Effects of constant pressure and constant volume conditions on the composition dependence of chemical potentials and activity coefficients. ***Acta Metall***, 1977, V. 25. P. 751-757.
121. BERNS, H, DUZ, V.A., EHRHARDT, R., GAVRILJUK. V.G., PETROV YU.N., TARASENKO A. V. Precipitation during tempering of chromium-rich Iron-based martensite alloyed with carbon and nitrogen. ***Z. Metallkd***, 1997, V. 88. P.109-116.

122. SCHAAF PETER, ILLGNER CHRISTOF, LANDRY FELIX, LIEB KLAUS-PETER, Correlation of the microhardness with the nitrogen profiles and the phase composition in the surface of laser-nitrided steel. **Surface and Coatings Technology**, 1998, V.100-101.p. 404-407.
123. PARASCANDOLA, S., KRUSE, O., RICHTER, E., MOELLER, W. Nitriding stainless steel at moderate temperature: Time-and depth-resolved characterization of the near surface composition during the nitriding process. **J. Vac. Sci. Technol. B** 17 (2). Mar/Apr 1999, p.855-858.
124. DAHL SOREN, TÖRNQVIST ERIC, JACOBSEN H. J. CLAUS. Dissociative Adsorption of Dinitrogen on a Multipromoted Iron-Based Ammonia Synthesis Catalyst: Linking Properties of Catalysts and Single-Crystal Surfaces. **J. Catalysis**, 2001, V. 198. P. 97-102.
125. MORTENSEN J.J., PIROVANO-GANDUGLIA, M.V., HANSEN, L.B., HAMMER. B., STOLTZE, P., NORSKOV, J. K, Nitrogen adsorption on fe (111), (100),and (110) surfaces. **Surface Science**, 1999, V. 422.p. 8-16.
126. BELMONTE T., BOCHEL S., BORDOT C., ABLITZER D., MICHEL H. Measurement of the loss probability of nitrogen atoms at 823 K on iron nitride ϵ -Fe₂N_{1-x}. **Appl. Surf. Sci.**, 1998, V. 135.p.259-268.
127. KIUCHI K., McLLAN REX. B. Surface interactions in the Iron-Nitrogen system. **Met. Trans. A.**,1984, v. 15A.p. 199-202.
128. SOMERS M.A.J., VAN DER PERS N.M., SCHALKOORD D., MITTEMEIJER E.J. Dependence of the lattice parameter of iron nitride, Fe₄N_{1-x}, on nitrogen content; accuracy of the nitrogen absorption. **Met. Trans. A.**,1989, V. 20A.p.1533-1539.
129. QUEBEC ST. LAURENT. Controled gas nitriding the modern surface treatment for the automotive industry. **Nitrex Metal Inc.**,1999, p.1-9.
130. CHENG LIU, BÖTTGER A., KEIJSER, DE H.TH.,METTEMEIJER E. J. Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensits and austenites. **Script. Met. Et Materialia**, 1990, V. 24. P. 509-514.
131. AARONSON, I. HUBERT. **Lectures on the theory of Phase Transformations**. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., 1977, p.111-178.
132. SCHMALZRIED HERMANN. **Solid State Reactions**. Academic Press, INC., 1974.

133. NISHIMAKI, K., OHMAE, S., YAMAMOTO, A. T., KATSURA, M. Formation of iron-nitrides by the reaction of iron nanoparticles with a stream of ammonia. **NanoStructured Materials**, 1999, V. 12. P. 527-530.

ANEXO I - Listagem do Programa desenvolvido neste projeto.

```

unit dfprecipita2;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ComCtrls, ExtCtrls, {GRAF,} Math, Menus, JPEG;

type
  Bi = array[0..200,0..200] of double;
  BiMe= array[1..10,0..200,0..200] of double;
  TDados= array [0..50000] of double;
  TDF = class(TForm)
    TipSup: TRadioGroup;
    Panel1: TPanel;
    Panel2: TPanel;
    Panel3: TPanel;
    BCrN: TButton;
    BA1N: TButton;
    BVN: TButton;
    BTin: TButton;
    BNT: TButton;
    BNP: TButton;
    BNS: TButton;
    Panel4: TPanel;
    Label3: TLabel;
    TM: TEdit;
    TN: TEdit;
    Label4: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Tdx: TEdit;
    Label17: TLabel;
    Panel5: TPanel;
    Label16: TLabel;
    Ttemp: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Ttempo: TEdit;
    Label1: TLabel;
    TD: TEdit;
    Label7: TLabel;
    TY: TEdit;
    Panel6: TPanel;
    ProgressBar1: TProgressBar;
    Button1: TButton;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Panel7: TPanel;
    Label15: TLabel;
    Label5: TLabel;
    TCo: TEdit;
    TTi: TEdit;
    Label11: TLabel;
    Label12: TLabel;
    TV: TEdit;
    Label13: TLabel;
    TAl: TEdit;
    Label14: TLabel;
    TCr: TEdit;
    Panel8: TPanel;
    IMain: TImage;
    Label18: TLabel;
    MainMenu1: TMainMenu;
    Arquivos1: TMenuItem;
    Indicadores1: TMenuItem;
    Precipita01: TMenuItem;
    EpH2: TEdit;
    EKn: TEdit;
    Label19: TLabel;
    Label20: TLabel;
    IncumbaonaSuperf1: TMenuItem;
  end;

```

```

SalvaImagem1: TMenuItem;
SalvaDados1: TMenuItem;
NS1: TMenuItem;
NP1: TMenuItem;
NT1: TMenuItem;
N1: TMenuItem;
NTiN1: TMenuItem;
NVN1: TMenuItem;
NAlN1: TMenuItem;
NCrN1: TMenuItem;
SaveDialog1: TSaveDialog;
Panel9: TPanel;
Label22: TLabel;
EVcg: TEdit;
Label23: TLabel;
Label24: TLabel;
EfDcgD: TEdit;
Label25: TLabel;
ETGrao: TEdit;
Label26: TLabel;
CheckBox1: TCheckBox;
TBZoom: TTrackBar;
Label21: TLabel;
Splitter1: TSplitter;
LZoom: TLabel;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure BNSClick(Sender: TObject);
procedure BNPClick(Sender: TObject);
procedure BNTClick(Sender: TObject);
procedure BTinClick(Sender: TObject);
procedure BVNClick(Sender: TObject);
procedure BALNClick(Sender: TObject);
procedure BCrNClick(Sender: TObject);
procedure Precipita1Click(Sender: TObject);
procedure IncumbaonaSuperf1Click(Sender: TObject);
procedure NS1Click(Sender: TObject);
procedure NP1Click(Sender: TObject);
procedure NT1Click(Sender: TObject);
procedure NTiN1Click(Sender: TObject);
procedure NVN1Click(Sender: TObject);
procedure NAlN1Click(Sender: TObject);
procedure NCrN1Click(Sender: TObject);
procedure SalvaImagem1Click(Sender: TObject);
procedure TBZoomChange(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
  procedure FazGraficoDados(imagem:Timage; x,y: TDados;NDados:integer;var RR,GG,BB:
integer);
  end;
Const
R=8.3143;
var
  DF: TDF;
  dx,dy,yt:double;
  D: array[1..5] of double;
  No,Temp {temperatura},
  Nag,Nga,Neg, {fronteiras do diagrama Fe-N }
  KN, {potencial de nitretação pNH/PH}
  Ceq, {concentração de equilíbrio na superfície}
  Keq, {constante de equilíbrio na superfície}
  pH2:real;
  MI,KMN,u,B: array [1..10] of real;
  NE, {concentração em epsilon}
  NG, {concentração em gama linha}
  NS, {concentração em alfa}
  NP,NT: {array[0..10000,0..10000] of single;}Bi;
  MS,MP: BiMe;
  M,N,tempo,
  tinc,ntinc {tempo de incubação} :integer;
  ind:array [1..5] of real;
  indsuperc, indsupert: TDados;// array [1..50000] of real;
  zoom:integer;
implementation
uses Indicador1,USuper;
{$R *.DFM}

```

```

function fdt(dxx,dyy,L:double):double;
var dxy:double;
begin
dxy:=sqr(1/dxx)+sqr(1/dyy);
fdt:=1/(3*L*dxy);

end;

procedure TDF.FazGraficoDados(imagem:Timage; x,y: TDados;NDados:integer;var
RR,GG,BB:integer);
var
FExmax:double;
FExmin:double;
FEymin:double;
FEymax:double;
Ex:double;
Ey:double;
Xi,Yi,i,FNd :integer; //coordenadas em pixels
Xr,Yr,aux1,aux2:double; // coordenadas fornecidas
IEx,IEy:integer; //dimensões convertidas
//RR,GG,BB:integer;

begin
imagem.invalidate;
FExmax:=x[1];
FExmin:=x[1];
FEymin:=y[1];
FEymax:=y[1];
//Ex:= FExmax-FExmin;
with imagem do begin
  FNd:=NDados;
  For i:=1 to FNd do
    begin
      aux2:=x[i];
      aux1:=y[i];
      if aux1 > FEymax then FEymax:=aux1;
      if aux1 < FEymin then FEymin:=aux1;
      if aux2 > FExmax then FExmax:=aux2;
      if aux2 < FExmin then FExmin:=aux2;
    end;
  // inserir visualizadores de valores, p. exp:
  //fGraf.LYmin.caption:=floattostr(FEymin);
  //fGraf.LYmax.caption:=floattostr(FEymax);
  Ex:=FExmax-FExmin;
  Ey:=FEymax-FEymin;

  If Abs(FExmax + FExmin) <> (Abs(FExmax) +Abs(FExmin)) then
  with canvas do begin
    pen.width:=2;
    IEx:=round(abs(FExmin)*(width/Ex));
    MoveTo(IEx,Height);
    LineTo(IEx,0);
  end;

  If Abs(FEymax + FEymin) <> (Abs(FEymax) +Abs(FEymin)) then
  with canvas do begin
    pen.width:=2;
    IEy:=round(FEymax*(Height/Ey));
    MoveTo(0,IEy);
    LineTo(Width,IEy);
  end;

  end;

  for i:=1 to FNd do
    begin
      xi:=round((x[i]-FExmin)*(Width/Ex));
      yi:=round((FEymax-y[i])*(Height/Ey));
      //fgraf.COOrante((Y[i]/FEymax),RR,GG,BB);
      canvas.Pixels[xi,yi]:=RGB(RR,GG,BB);
    end;
  end;
end;

procedure inil(Co:single;var cxy:Bi);

```

```

var i,j:integer;
begin
  For i:=0 to M do cxy[i,0]:=Co;//Nag;
      (Condição inicial:)
  For i:=0 to M do
    For j:=1 to N do cxy[i,j]:=Co;
  end;

procedure ini2(Co:single;var cxy:Bi);
var i,j:integer;
begin
  For i:=0 to trunc(2*M/5) do cxy[i,0]:=Co;
  For i:=trunc(2*M/5) to trunc(3*M/5) do cxy[i,0]:= Co; //Nag;
  For i:=trunc(3*M/5) to M do cxy[i,0]:=Co;

  For i:=0 to M do
    For j:=1 to N do cxy[i,j]:=Co;
  end;

procedure ini3(Co:single;var cxy:Bi);
var i,j:integer;
begin
  For i:=0 to trunc(M/5) do cxy[i,0]:=Co;
  For i:=trunc(M/5) to trunc(4*M/5) do cxy[i,0]:=Co; //Nag;
  For i:=trunc(4*M/5) to M do cxy[i,0]:=Co;

  For i:=0 to M do
    For j:=1 to N do cxy[i,j]:=Co;
  end;

procedure ini4(Co:single; var cxy:Bi);
var i,j:integer;
begin
  For i:=0 to trunc(M/3) do cxy[i,0]:=Co;
  For i:=trunc(M/3) to trunc(2*M/3) do cxy[i,0]:=Co;//Nag;
  For i:=trunc(2*M/3) to M do cxy[i,0]:=Co;

  For i:=0 to M do
    For j:=1 to N do cxy[i,j]:=Co;
  end;

Procedure inicElementos;
var i,j,k:integer;
begin
  For i:=0 to M do
    begin
    for j:= 0 to N do
      begin
        NS[i,j]:=No;
        NP[i,j]:=0;
        For k:=1 to 4 do
          begin
            MS[k,i,j]:=MI[k];
            MP[k,i,j]:=0;
          end;
        end;
    end;

// inicializa indicador de precipitação:

  for i:= 1 to 4 do ind[i]:=0;
end;

procedure precipita(xr,s:integer);
var Al:boolean;

  k,l,AP:shortint;
  uaux,NPP,MPP:double;
  ut:array[1..10] of boolean;
  u: array[1..10] of real;
begin
  Al:=true;
  for k:=1 to 4 do

```

```

begin
  ut[k]:= false;
  u[k]:=0;
  end;
{while A1 do begin}
  A1:=false;
  for k:=1 to 4 do
    if (MS[k,xr,s] > 0) and (NS[xr,s]>0) then
      begin
        u[k]:= (MS[k,xr,s]*NS[xr,s])/KMN[k];
        if u[k]>1 then begin
          ut[k]:=true;
          A1:=true;
          end;
        end;
      end;
  if A1 then
    begin
      AP:=0;
      uaux:=1;
      For l:=1 to 4 do
        begin
          if u[l]>uaux then
            begin
              uaux:=u[l];
              AP:=l;
            end;
          end;
        end;
      MPP:=B[AP]*NPP;
      NS[xr,s]:=NS[xr,s]-NPP;
      MP[AP,xr,s]:=MP[AP,xr,s]+MPP;
      NP[xr,s]:=NP[xr,s]+NPP;
      ind[ap]:=ind[ap] +1; //indica o número de precipitações
      end;
    { end;}
  end;

procedure diffinbi;
var i,j,k,z,s,auxinc:integer;
  TT: longint;
  auxdt,dt:double;
  testeincub,jafezgrafinc:boolean;
  aux1,aux2,aux3,aux4:double;
  auxr, Auxg,auxb:integer;//cores do gráfico
begin

  auxdt:= fdt(dx,dy,D[1]);
  if auxdt<100 then dt:=auxdt
    else dt:=100;
//dt:= 0.01;
  TT:=trunc(tempo/dt);
  DF.ProgressBar1.Max:=TT;
  DF.ProgressBar1.Step:=1;
  testeincub:=false;
  jafezgrafinc:=false;
  // parâmetros para a superfície:
  aux1:=(D[1]*dt)/sqr(dx); //r do Crank
  aux2:=keq/D[1]; //alfa do Crank

  For k:=1 to TT do
    Begin
      {superfície}
      If testeincub = false then
        with DF do
          begin
            If TipSup.ItemIndex=0 then begin
              For i:=0 to M do
                NS[i,0]:=NS[i,0] + 2*aux1*(NS[i,1] - NS[i,0] +
aux2*dx*(Ceq-NS[i,0]));
              indsuperc[k]:=NS[trunc(M/2),0];
              if NS[trunc(M/2),0] >= Nag then begin
                testeincub:=true;
                tinc:=k;
                end;
            end;
          end;
        end;
    end;
end;

```



```

end
else If TipSup.ItemIndex=3 then begin
  For i:=0 to trunc(2*M/5) do NS[i,0]:=0;
  indsuperc[i]:=NS[trunc(M/2),0];
  For i:=trunc(3*M/5) to M do NS[i,0]:=0;
  if NS[M div 2,0] >= Nag then begin
    testeincub:=true;
    tinc:=k;
  end;
end
else If TipSup.ItemIndex=2 then begin
  For i:=0 to trunc(M/3) do NS[i,0]:=0;
  For i:=trunc(M/3) to trunc(2*M/3) do NS[i,0]:=NS[i,0] +
2*aux1*(NS[i,1] - NS[i,0] + aux*dx*(Ceq-NS[i,0]));
  indsuperc[i]:=NS[trunc(M/2),0];
  For i:=trunc(2*M/3) to M do NS[i,0]:=0;
  if NS[M div 2,0] >= Nag then begin
    testeincub:=true;
    tinc:=k;
  end;
end
else If TipSup.ItemIndex=1 then begin
  For i:=0 to trunc(M/5) do NS[i,0]:=0;
  For i:=trunc(M/5) to trunc(4*M/5) do NS[i,0]:=NS[i,0] +
2*aux1*(NS[i,1] - NS[i,0] + aux2*dx*(Ceq-NS[i,0]));
  indsuperc[i]:=NS[trunc(M/2),0];
  For i:=trunc(4*M/5) to M do NS[i,0]:=0;
  if NS[M div 2,0] >= Nag then begin
    testeincub:=true;
    tinc:=i;
  end;
end;
If testeincub and (jafezgrafinc = false) then begin
  if tinc < 500 then
    for z:=1 to tinc do
      indsupert[z]:= z*dt
    else
      begin
        auxinc:=(tinc div 500)+1;
        s:=1;
        z:=1;
        while z <= tinc do
          begin
            indsuperc[s]:=indsuperc[z];
            indsupert[s]:=z*dt;
            s:=s+1;
            z:=z+auxinc;
          end;
          ntinc:=s-1;
        end;
        jafezgrafinc:=true;
      end;
end;

(difusão)

For i:= 1 to M-1 do
  For j:=1 to N-1 do
    NS[i,j]:=NS[i,j]+ (dt*D[1]/sqr(dx))*(NS[i-1,j] - 2*NS[i,j]+ NS[i+1,j])+
      (dt*D[1]/sqr(dy))*(NS[i,j-1] - 2*NS[i,j] + NS[i,j+1]);

  For j:=1 to N-1 do
    NS[0,j]:=NS[0,j]+ (dt*D[1]/sqr(x))*(NS[M,j] - 2*NS[0,j]+ NS[1,j])+
      (dt*D[1]/sqr(y))*(NS[0,j-1] - 2*NS[0,j] + NS[0,j+1]);
  For j:=1 to N-1 do
    NS[M,j]:=NS[0,j];

  For i:=0 to M do NS[i,N]:=NS[i,N] + ((2*D[1]*dt)/sqr(dy))*(NS[i,N-1] -
NS[i,N]);
  {fluxo zero no fim da amostra}
  {precipita?}
  For i:= 0 to M do
    For j:=1 to N do precipita(i,j);

DF.ProgressBar1.StepIt;
end;

```

```

DF.ProgressBar1.Position:=0;
For i:=0 to M do
  for j:=0 to N do NT[i,j]:=NS[i,j]+NP[i,j];
with FIndicador1 do begin
Lind1.caption:= 'Cr = '+ floattostr(ind[4])+ '      Kmn=' + floattostr(Kmn[4]);
Lind2.caption:= 'Al = '+ floattostr(ind[3])+ '      Kmn=' + floattostr(Kmn[3]);
Lind3.caption:= 'V = '+ floattostr(ind[2])+ '      Kmn=' + floattostr(Kmn[2]);
Lind4.caption:= 'Ti = '+ floattostr(ind[1])+ '      Kmn=' + floattostr(Kmn[1]);
Linc.caption:= 'Tempo de incubação = '+ Floattostr(tinc*dt)+' '+ inttostr(tinc);
LNag.caption:= 'Nag = '+floattostr(Nag);
LCeq.caption:= 'Ceq = '+floattostr(Ceq);
LNmax.caption:= 'Ns = '+floattostr(NS[M div 2,0]);
end;
with DF do
begin
BCrN.Enabled:=(ind[4] > 0);
BALN.Enabled:=(ind[3]>0);
BVN.Enabled:=(ind[2]>0);
BTiN.Enabled:=(ind[1]>0);
BNT.Enabled:=((ind[1]>0) OR (ind[2]>0) OR (ind[3]>0) OR (ind[4]>0));
BNP.Enabled:=BNT.Enabled;
end;

If testeincub and (jafezgrafinc = false) then {cria dados para gráfico de
concentração da superfície}
begin
  if tinc < 500 then
    for z:=1 to tinc do
      indsupert[z]:= z*dt
    else
      begin
        auxinc:=(tinc div 500)+1;
        s:=1;
        z:=1;
        while z <= tinc do
          begin
            indsuperc[s]:=indsuperc[z];
            indsupert[s]:=z*dt;
            s:=s+1;
            z:=z+auxinc;
          end;
          ntinc:=s-1;
        end;
        jafezgrafinc:=true;
      end
    else {caso não tenha chagado à Nag}
      begin
        auxinc:=(TT div 500)+1;
        s:=1;
        z:=1;
        while z <= TT do
          begin
            indsuperc[s]:=indsuperc[z];
            indsupert[s]:=z*dt;
            s:=s+1;
            z:=z+auxinc;
          end;
          ntinc:=s-1;
        end;

        auxr:=FSuper.SBRR.position;
        auxg:=FSuper.SBGG.position;
        auxb:=FSuper.SBBB.position;

        DF.FazGráficoDados(FSuper.ISuper,indsuperc,indsupert,ntinc,auxr,auxg, auxb);
        ShowMessage('Calculado!');
      end;
end;

```

```

function Cym(c:Bi;s:integer):double;
var r:integer;
    soma:double;

begin
soma:=0;
For r:=0 to M do

```

```

        soma:=soma+c[r,s];
Cym:=soma/M;
end;

procedure Corante (valor:double; var R,G,B:integer);
begin
    if ( valor>=0) and (valor <0.25) then
    begin
        R:=0;
        G:=trunc(1020*valor);
        B:=255;
    end
    else if (valor>=0.25) and (valor<0.5) then
    begin
        R:=0;
        G:=255;
        B:=round(510-1020*valor);
    end
    else if (valor >=0.5) and (valor <0.75) then
    begin
        R:=round(1020*valor - 510);
        G:=255;
        B:=0;
    end
    else
        if (valor >=0.75) and (valor <=1)
        then
            begin
                R:=255;
                G:=round(1020-1020*valor);
                B:=0;
            end
        else
            begin
                R:=255;
                G:=255;
                B:=255;
            end;
    end;
end;

procedure escalas(imagem:TBitmap);
var i,j,aux1,aux2,aux3,largura, W,posicaoixi,posicaoixf,posicaoyi,posicaoyf:integer;
cor:real;
begin
    with {DF.IMain}imagem do
    begin
        posicaoixi:= width - 45;
        posicaoyi:= 10;
        posicaoixf:= width - 35;
        posicaoyf:=height div 2;
        W:=posicaoyf-posicaoyi;
        For i:=1 to W do
            with canvas do
            begin
                corante (1- (i/W),aux1,aux2,aux3);
                pen.color:=rgb(aux1,aux2,aux3);
                moveto(posicaoixi,posicaoyi+i);
                lineto(posicaoixf,posicaoyi+i);
            end;
            canvas.pen.color:=clblack;
            canvas.TextOut(posicaoixf,posicaoyi-6,'-100 %');
            canvas.TextOut(posicaoixf,posicaoyi+((posicaoyf-posicaoyi) div 2)-6,'-50 %');
            canvas.TextOut(posicaoixf,posicaoyf-6,'-0 %');
            canvas.moveto(zoom*(M-10),zoom*(N-(N div 10))- 10);
            canvas.pen.Width:=2;
            canvas.lineto(zoom*(M-10), (zoom*N)-10);
            canvas.TextOut(zoom*(M-10)+10, zoom*(N - ((N div 10) div 2))-10, Format('%8.1f',
[yt*1000])+' microns');
            end;
        end;
end;

procedure grafico3X(c:Bi;Co:single);
var i,j,k,kz,lz,l,R,G,B:integer;
Cmo:double;
BMP:TBitmap;

```

```

Begin
Cmo:=0;
For i:=0 to M do
  for j:=0 to N do
    if Cmo < c[i,j] then Cmo :=c[i,j];
ZOOM:=DF.TBZoom.position;
BMP:=Tbitmap.create;
try
with BMP do
begin
bmp.Width := zoom*M+100;
bmp.Height :=zoom*N;
  For j:=0 to N do
    Begin
      For i:=0 to M do
        Begin
          k:=i*zoom+10;
          l:=j*zoom+10;
          try
            corante((C[i,j]/Cmo),R,G,B);
          except
            on E: Exception do ShowMessage('erro no corante');
          end;
          for kz:= 0 to zoom -1 do
            for lz:=0 to zoom-1 do
              canvas.pixels[k+kz,l+lz]:= RGB(R,G,B);
            end;
          end;
          canvas.TextOut(zoom*M + 12, zoom*(N - (N div 2))+20, 'Nmax = '+Format('%5.4f', [Cmo])+
%');
          escalas(BMP);
          DF.Imain.Picture.Assign(BMP);
        end;
      finally
        BMP.Free;
      end;
    end;
End;

```

```

=====
Gráficos para os nitretos
=====

```

```

function MCym(KK,j:integer):double;
var i:integer;
    soma:double;

```

```

begin
soma:=0;
For i:=0 to M do
  soma:=soma+MP[KK,i,j];
MCym:=soma/M;
end;

```

```

procedure Mgrafico3X(Co:double;KK:integer);
var i,j,k,kz,lz,l,R,G,B:integer;
    Cmo:double;
    BMP:TBitmap;

```

```

Begin
Cmo:=0;
For i:=0 to M do
  for j:=0 to N do
    if Cmo < MP[KK,i,j] then Cmo :=MP[KK,i,j];
ZOOM:=DF.TBZoom.position;
BMP:=Tbitmap.create;
try
with BMP do
begin
bmp.Width := zoom*M+100;
bmp.Height :=zoom*N;
  For j:=0 to N do
    Begin
      For i:=0 to M do
        Begin
          k:=i*zoom+10;

```

```

l:=j*zoom+10;
try
  corante((MP[KK,i,j]/Cmo),R,G,B);
except
  on E: Exception do ShowMessage('erro no corante');
end;

//with DF.Imain do
//begin {do with}
for kz:= 0 to zoom -1 do
  for lz:=0 to zoom-1 do
    canvas.pixels[k+kz,l+lz]:= RGB(R,G,B);
  end;
end;

canvas.TextOut(zoom*M + 12, zoom*(N - (N div 2))+20, 'Nmax = '+Format('%5.4f', [Cmo])+
%');
escalas(BMP);
DF.Imain.Picture.Assign(BMP);
end;
finally
  BMP.Free;
end;
End;

procedure TDF.Button1Click(Sender: TObject); {Inicialização}
begin
B[1]:=3.42;
B[2]:=3.64;
b[3]:=1.93;
b[4]:=3.71;
M:=StrToInt(TM.text);
N:=StrToInt(TN.text);
tempo:=StrToInt(Ttempo.text);
No:=StrtoFloat(TCo.text);
dx:=StrtoFloat(Tdx.text);
yt:=StrtoFloat(TY.text);
dy:=yt/N;
MI[1]:=StrtoFloat(TTi.text);
MI[2]:=StrtoFloat(TV.text);
MI[3]:=StrtoFloat(TAl.text);
MI[4]:=StrtoFloat(TCr.text);
Temp:=StrtoFloat(TTemp.text);
KN:=strtoFloat(EKn.text);
pH2:=strtoFloat(EPh2.text);

{=====}
  Cálculo das concentrações de equilíbrião no sistema Fe-N
{=====}
Nga := 25.08/(4.25 + Power(10,-((2341.67/Temp)-1.925)));
Neg := 25.08/(4.25 + Power(10,-((3476.67/Temp)- 2.455)));
Nag:=12.3*exp(-4176/Temp); //exp(-34720/(R*Temp));
Ceq:=28000*KN*exp(-8966/Temp);
Keq:=0.09*pH2*exp(-7724/Temp);{cuidado, na literatura está em metros, estamos trabalhando
em cm!}
{=====}

{Coeficientes de difusão:}

D[1]:=6.6e-3*exp(-9369/Temp); //exp(-77900/(R*Temp)); {alfa}
D[2]:=1.675e-5*exp(-7697/Temp); //exp(-64000/(R*Temp)); {gama linha}
D[3]:=2.1e-8*exp(-11248/Temp); //exp(-93517/(R*Temp)); {epsilon}

TD.text:=floattostr(D[1]);
KMN[1]:=1.03e5*exp(-41223/Temp); //exp(-342741/(R*Temp)); {Ti}
KMN[2]:=3.57e4*exp(-20039/Temp); //exp(-166617/(R*Temp)); {V}
KMN[3]:=1.24e5*exp(-35484/Temp); //exp(-295025/(R*Temp)); {Al}
KMN[4]:=6.75e3*exp(-11983/Temp); //exp(-99638/(R*Temp)); {Cr}
inicElementos;

If TipSup.ItemIndex=0 then inil(No,NS)
  else If TipSup.ItemIndex=1 then ini3(No,NS)
    else If TipSup.ItemIndex=2 then ini4(No,NS)
      else If TipSup.ItemIndex=3 then ini2(No,NS);

{ini3(Co,M,N,c);}

```

```

diffinbi;

end;

procedure TDF.BNSClick(Sender: TObject);
begin
grafico3X(NS,NS[M div 2,0]);
end;

procedure TDF.BNPClick(Sender: TObject);
begin
grafico3X(NP,NP[M div 2,1{0}]);
end;

end;

procedure TDF.BNTClick(Sender: TObject);
begin
grafico3X(NT,NT[M div 2,0]);
end;

end;

procedure TDF.BTinClick(Sender: TObject);
begin
Mgrafico3X(MI[1],1);
end;

end;

procedure TDF.BVNCClick(Sender: TObject);
begin
Mgrafico3X(MI[2],2);
end;

end;

procedure TDF.BAlNClick(Sender: TObject);
begin
Mgrafico3X(MI[3],3);
end;

end;

procedure TDF.BCrNClick(Sender: TObject);
begin
Mgrafico3X(MI[4],4);
end;

end;

procedure TDF.PrecipitaolClick(Sender: TObject);
begin
FIndicador1.show;
end;

end;

procedure TDF.IncumbaonaSuperf1Click(Sender: TObject);
begin
FSuper.show;
end;

end;

procedure TDF.NS1Click(Sender: TObject);
var
nomearq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;
begin
If savedialog1.execute then
begin
nomearq:=savedialog1.FileName;
assignfile(outfile,nomearq);
rewrite(outfile);
for i:= 0 to N do
writeIn(outfile, format('%10.8f',[cym(NS,i)]),' ',format('%10.8f',[i*dy]));
closefile(outfile);
end;
end;

end;

procedure TDF.NP1Click(Sender: TObject);
var
nomearq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;

```

```

begin
If savedialog1.execute then
begin
nometarq:=savedialog1.FileName;
assignfile(outfile,nometarq);
rewrite(outfile);
for i:= 0 to N do
writeln(outfile, format('%10.8f',[cym(NP,i)]), ' ',format('%10.8f',[i*dy]));
closefile(outfile);
end;
end;

procedure TDF.NT1Click(Sender: TObject);
var
nometarq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;

begin
If savedialog1.execute then
begin
nometarq:=savedialog1.FileName;
assignfile(outfile,nometarq);
rewrite(outfile);
for i:= 0 to N do
writeln(outfile, format('%10.8f',[cym(NT,i)]), ' ',format('%10.8f',[i*dy]));
closefile(outfile);
end;
end;

procedure TDF.NTiN1Click(Sender: TObject);

var
nometarq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;

begin
If savedialog1.execute then
begin
nometarq:=savedialog1.FileName;
assignfile(outfile,nometarq);
rewrite(outfile);
for i:= 0 to N do
writeln(outfile, format('%11.8f',[Mcym(1,i)]), ' ',format('%10.8f',[i*dy]));
closefile(outfile);
end;
end;

procedure TDF.NVN1Click(Sender: TObject);
var
nometarq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;

begin
If savedialog1.execute then
begin
nometarq:=savedialog1.FileName;
assignfile(outfile,nometarq);
rewrite(outfile);
for i:= 0 to N do
writeln(outfile, format('%11.8f',[Mcym(2,i)]), ' ',format('%10.8f',[i*dy]));
closefile(outfile);
end;
end;

procedure TDF.NA1N1Click(Sender: TObject);
var
nometarq: string;
outfile: textfile;
i,j:integer;

begin

```

```

If savedialog1.execute then
  begin
    nomearq:=savedialog1.FileName;
    assignfile(outfile,nomearq);
    rewrite(outfile);
    for i:= 0 to N do
      writeln(outfile, format('%11.8f',[Mcy(3,i)]), ' ', format('%10.8f',[i*dy]));
    closefile(outfile);
  end;

end;

procedure TDF.NCrN1Click(Sender: TObject);
var
  nomearq: string;
  outfile: textfile;
  i,j:integer;

begin
  If savedialog1.execute then
    begin
      nomearq:=savedialog1.FileName;
      assignfile(outfile,nomearq);
      rewrite(outfile);
      for i:= 0 to N do
        writeln(outfile, format('%11.8f',[Mcy(4,i)]), ' ', format('%10.8f',[i*dy]));
      closefile(outfile);
    end;

end;

procedure TDF.SalvaImagem1Click(Sender: TObject);
var
  nomearq: string;
  outfile: textfile;
  i,j:integer;
  Bitmap: TBitmap;
  Jpg: TJPEGImage;
begin
  jpg:=TJPEGImage.Create;
  If savedialog1.execute then
    begin
      nomearq:=savedialog1.FileName;
      try
        JPG.CompressionQuality:=80;
        JPG.Assign(Imain.Picture.Graphic);
        JPG.SaveToFile(nomearq);
      Finally
        JPG.Free;
      end;
    end;

end;

procedure TDF.TBZoomChange(Sender: TObject);
begin
  LZoom.caption:=inttostr(TBzoom.position)+' X';
end;

end.

```