UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

NITRETAÇÃO POR PLASMA CONTÍNUO E PULSADO DOS AÇOS DIN X50 CrVMo 51 E DIN 34 CrAlNi 7

NERY EUGENIO CHAVEZ BERMUDEZ

Eng^o Industrial – Mecânico

ORIENTADOR: Prof. Assoc. Dr. LUIZ CARLOS CASTELETTI

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da E.E.S.C., I.F.S.C. e I.Q.S.C., Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

SÃO CARLOS
Estado de São Paulo – Brasil
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
NERY EUGÊNIO CHAVEZ BERMUDEZ, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16/9/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Luiz Carlos Casteletti

Prof. Dr. *Luiz Carlos Casteletti* (Orientador) (EESC-USP)

Regina Helena Porto Francisco

Profa. Dra. *Regina Helena Porto Francisco* (IQSC-USP)

Tomaz Toshimi Ishikawa

Prof. Dr. *Tomaz Toshimi Ishikawa* (UFSCar)

***A minha Esposa e Filhas
Maria, Karen e Bruna***

***Aos meus Pais e Irmãos
Eugenio e Blanca, Estelita e
Lito.***

REFLEXÃO

**É fácil dizer não,
é fácil fechar a porta, negar apoio
a quem precisa,
é fácil criticar quem erra,
é fácil condenar quem já
está condenado,
É fácil se esconder
de quem necessita...**

**Difícil mesmo é ajudar,
apoiar,
incentivar,
acreditar,
absolver,
proteger,
acolher,
amar,**

**abrir a porta e dizer sim a quem te busca na esperança de um afeto e
um abrigo.**

Hélio Marcos

AGRADECIMENTOS

Diversas pessoas e instituições contribuíram significativamente para que esta Dissertação se tornasse possível. Enfatizo aqui meus melhores agradecimentos a todas, principalmente:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento – CNPq, pela oferta da bolsa e apoio à pesquisa;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo financiamento do Projeto do Equipamento Experimental de Nitretação por Plasma;

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), na figura do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – SMM, pela oferta do curso;

Aos docentes de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais do IFSC, IQSC, e em especial aos da EESC, pelo muito que me acrescentaram em termos de conhecimento;

À Universidade Metodista de Piracicaba, na figura dos seus professores:

- Prof. Dr. Rodolfo Libardi
- Prof. Dr. Marcos A. de Lima
- Prof. Dr. Honório Alberto Cancilieri

pela confiança depositada e suas recomendações para o curso;

Aos Funcionários da Secretaria do SMM, Eliete, Regina e Alexandre, pela atenção e cordialidade;

Aos Técnicos dos Laboratórios do SMM:

- Eliezer Dias Francisco;
- José Silvano Cerqueira Lima;
- Pedro Luiz Di Lorenzo;

pelo auxílio prestado em suas respectivas áreas de trabalho;

À Profª Drª Maria Cecília Amélia C. Zavaglia, do Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP, pelo uso do equipamento de microdureza;

Ao Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr. do DFTE da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por sua valiosa colaboração durante todas as etapas do projeto, pelos seus esclarecimentos e críticas construtivas;

Aos meus sogros Thomé e Cecilia, pela assistência e dedicação constante as minhas filhas, na minha ausência;

Ao prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti (EESC/USP), pelo seu profissionalismo na condução do projeto, pela orientação segura e objetiva.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
II.1 – PLASMA - DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES.....	6
II.1.1 – Plasma como o quarto estado da matéria.....	7
II.1.2 – Produção de um plasma.....	8
II.1.3 – Critério para definição de um plasma.....	9
II.1.3.1 – Blindagem de Debye.....	10
II.1.3.2 – A frequência do plasma.....	11
II.2 – DIFERENÇA DE POTENCIAL DAS DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES.....	11
II.2.1 – Aspectos físicos da descarga luminescente.....	15
II.2.2 – Principais reações envolvidas dentro de um plasma de N ₂ + H ₂	20
II.2.3 – Colisões na bainha catódica.....	23
II.3 – INTERAÇÕES DAS PARTÍCULAS DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE CATÓDICA.....	26
II.3.1 – Emissão de elétrons secundários.....	27
II.3.2 – Sputtering.....	30

II.3.3 – Dissipação de Calor.....	35
III – NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	38
III.1 – EQUIPAMENTO INDUSTRIAL.....	40
III.1.1 – Câmaras para plasma com temperatura de parede controlada e não controlada.....	45
III.1.1.1 – Câmaras para plasma com temperatura de parede útil não controlada.....	45
III.1.1.2 – Câmaras para plasma com temperatura de parede útil controlada.....	46
III.1.2 – Influência do projeto da câmara.....	49
III.1.3 – Gerador de Potência.....	50
III.1.3.1 – Influência da densidade de potência.....	51
III.1.4 – Sistemas de transmissão de calor e aquecimento.....	53
III.1.5 – Influência da composição do gás e pressão.....	55
III.1.6 – Controle microprocessado.....	59
III.2 – O PROCESSO DE NITRETACÃO E SUAS VANTAGENS.....	61
III.2.1 – Mecanismo da nitretação por plasma.....	72
III.2.2 – Sistema binário ferro - nitrogênio.....	76
III.2.3 – Estrutura cristalina dos nitretos de ferro.....	81
III.2.3.1 – Nitreto Fe_{16}N_2 (fase α'').....	81
III.2.3.2 – Nitreto Fe_{23}N (fase ξ).....	83
III.2.3.3 – Nitreto Fe_4N (fase γ').....	85
III.2.3.4 – Nitreto Fe_2N (fase ξ).....	86
III.2.4 – Estrutura e propriedades do aço nitretado.....	87
III.3 – APLICAÇÕES INDUSTRIAIS.....	90

IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
IV.1 – CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO	
EXPERIMENTAL.....	101
IV.2 – EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL.....	102
IV.2.1 – Sistema de vácuo.....	105
IV.2.2 – Câmara de nitretação por plasma.....	107
IV.2.3 – Gerador de alta tensão.....	110
IV.2.4 – Medidas de temperatura.....	113
IV.2.5 – Sistema de alimentação da mistura gasosa e medidas de pressão.....	114
IV.2.6 – Controle e monitoramento dos parâmetros de processo..	115
IV.3 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	117
IV.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	119
IV.4.1 – Seleção do material das amostras a serem nitretadas.....	121
IV.4.2 – Usinagem e tratamentos térmicos das amostras.....	122
IV.4.3 – Medidas de dureza.....	123
IV.4.4 – Preparação das amostras para nitretação.....	123
IV.4.5 – Tratamentos de nitretação por plasma.....	125
IV.5 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	133
IV.5.1 – Análise metalográfica.....	133
IV.5.2 – Ensaio de microdureza.....	134
IV.5.3 – Difratometria de raios-X (DRX).....	136
IV.5.4 – Ensaio de desgaste.....	136
V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	138
V.1 – AÇO DIN X50 CrMo 51 (H13).....	138
V.1.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	138
V.1.1.1 – Análise química.....	138
V.1.1.2 – Tratamentos térmicos anteriores à nitretação e durezas decorrentes.....	139

V.1.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	141
V.1.2.1 – Nitretação em corrente contínua e caracterização da camada nitretada.....	141
V.1.2.1.1 – Dureza Vickers (HV).....	141
V.1.2.1.2 – Metalografia.....	145
V.1.2.1.3 – Ensaio de desgaste.....	148
V.1.2.2 – Nitretação em corrente pulsada e caracterização da camada nitretada.....	150
V.1.2.2.1 – Dureza Vickers (HV).....	150
V.1.2.2.2 – Metalografia.....	155
V.1.2.2.3 – Ensaio de desgaste.....	157
V.1.2.3 – Nitretação em corrente contínua versus corrente pulsada.....	158
V.1.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	161
V.1.3.1 – AÇO DIN X50 CrVMo 51 (H13).....	161
V.1.3.1.1 – Corrente Contínua.....	161
V.1.3.1.2 – Corrente Pulsada.....	162
V.2 – AÇO NITRALLOY DIN 34 CrAlNi 7.....	167
V.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	167
V.2.1.1 – Análises químicas.....	167
V.2.1.2 – Tratamentos térmicos anteriores à nitretação e durezas decorrentes.....	167
V.2.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	168
V.2.2.1 – Nitretação em corrente contínua e caracterização da camada nitretada.....	168
V.2.2.1.1 – Dureza Vickers (HV).....	169
V.2.2.1.2 – Metalografia.....	171
V.2.2.1.3 – Ensaio de desgaste.....	174
V.2.2.2 – Nitretação em corrente pulsada e caracterização da camada nitretada.....	175

V.2.2.2.1 – Dureza Vickers (HV).....	176
V.2.2.2.2 – Metalografia.....	179
V.2.2.2.3 – Ensaio de desgaste.....	183
V.2.2.3 – Nitretação em corrente contínua versus corrente pulsada.....	185
V.2.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	188
V.2.3.1 – AÇO NITRALLOY DIN 34 CrAlNi 7.....	188
V.2.3.1.1 – Corrente Contínua.....	188
V.2.3.1.2 – Corrente Pulsada.....	189
 VI – CONCLUSÕES.....	192
 VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	196
 VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	198

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Curva característica tensão-corrente dos diferentes regimes de descarga elétrica em gases.....	13
Figura 2 -	Distribuição de potencial na descarga luminescente, mostrando a variação de intensidade de luz emitida.....	16
Figura 3 -	Troca de carga na bainha catódica.....	23
Figura 4 -	Interação das espécies ionizadas e neutras do plasma com a superfície catódica.....	26
Figura 5 -	Íons em incidência normal sobre uma superfície catódica.....	32
Figura 6 -	Representação esquemática de três tipos de colisões entre um íon incidente e um átomo de superfície catódica.....	33
Figura 7 -	Principais companhias produtoras de equipamentos de nitretação por plasma.....	40
Figura 8a -	Vista frontal do reator de nitretação por plasma ELTROPULS, instalado na BRASIMET.....	41
Figura 8b -	Vista lateral do reator de nitretação por plasma, instalado na BRASIMET.....	42
Figura 8c -	Esquema do reator de nitretação por plasma ELTROPULS, instalado na BRASIMET.....	42
Figura 8d -	Esquema da instalação de nitretação por plasma ELTROPULS utilizada na BRASIMET.....	44
Figura 9 -	Instalação de nitretação por plasma com câmara de vácuo parede fria (simples), aquecimento por plasma.....	48
Figura 10 -	Câmara de vácuo parede quente (dupla) e aquecimento auxiliar para nitretação por plasma SECO/warwick.....	48
Figura 11 -	Densidade de corrente necessária para alcançar 500°C como uma função dos diâmetros da peça de trabalho em relação ao diâmetro da câmara, para diferentes fatores de emissão.....	50
Figura 12 -	Perfis de dureza obtidos de 42CrMo4 após nitretação por plasma, com diferentes fontes e densidades de potência.....	52

Figura 13 -	Perdas devido a condução e convecção, como consequência da percentagem da potência total fornecida, em função da pressão de hidrogênio e nitrogênio.....	58
Figura 14 -	Variação de (a) potência específica requerida e (b) eficiência da energia como uma função da pressão de hidrogênio e nitrogênio para uma temperatura de 550°C.....	59
Figura 15 -	Foto obtida na BRASIMET durante a nitretação de engrenagens do aço DIN 16MnCr5. Condição apropriada do brilho da descarga luminescente para o processo.....	63
Figura 16 -	Relação entre o diâmetro do furo e a espessura da bainha catódica para o efeito do cátodo oco indesejável.....	66
Figura 17 -	Influência do fator geométrico das peças durante o aquecimento por plasma. A peça da figura (a) tem o mesmo volume que a peça da figura (b), porém com geometrias diferentes. (c) peça com razões A/V diferentes.....	68
Figura 18 -	Controle da espessura da camada luminescente em superfícies catódicas com geometrias complexas. (a) baixa pressão do gás/difícil penetração do plasma no intervalo entre dentes. (b) alta pressão do gás/penetração efetiva do plasma entre dentes.....	72
Figura 19 -	Dispositivo experimental de KÖLBEL para o estudo de mecanismo de nitretação por plasma.....	73
Figura 20 -	Reação superficial ocorrendo durante a nitretação por plasma.....	74
Figura 21 -	Solubilidade do nitrogênio em ferro α , γ e δ sob 1 atmosfera de pressão.....	78
Figura 22a -	Diagrama de fase Fe-N, em percentagem atômica.....	80
Figura 22b -	Diagrama de fase Fe-N, percentagem em peso.....	80
Figura 23 -	Transição da fase γ no sistema Fe-N em baixas temperaturas.....	81
Figura 24 -	(a) Estrutura de Fe_{16}N_2 /tcc (fase α'' da nitromartensita ordenada) durante o revenido a 120°C. (b) Estrutura de Fe_{16}N_2 /cfc, arranjo distorcido-estágio intermediário (Fe_8N).....	82
Figura 25 -	Estrutura Cristalina da fase ξ - Fe_{2-3}N	83

Figura 26 -	Estrutura cristalina da fase γ' - Fe_4N	85
Figura 27 -	Estrutura cristalina da fase ξ - Fe_2N	86
Figura 28 -	Composições típicas da mistura gasosa e configurações metalúrgicas resultantes de um aço nitretado.....	87
Figura 29 -	Nitretação por plasma em diferentes setores da indústria. (a) Roscas e cilindros para extrusão E 8550; (b) Matriz para conformação a quente H13; (c) Molde para injeção de plásticos D3; (d) Molde para injeção de plástico P20; (e) Eixos - comandos e Virabrequins 4340.....	99
Figura 30a -	Esquema de montagem do equipamento de nitretação por plasma utilizado neste trabalho.....	102
Figura 30b -	Esquema da integração do sistema de nitretação por plasma no painel de controle.....	104
Figura 30c -	Foto do sistema de nitretação por plasma conectado ao micro, com software para aquisição de dados.....	104
Figura 31 -	Bomba mecânica de palhetas rotativas vedada a óleo.....	106
Figura 32a -	Perspectiva da câmara de nitretação por plasma construída no SMM-EESC-USP.....	109
Figura 32b -	Câmara de nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico AISI 304. Sistema de parede simples, com aquecimento direto por plasma.....	110
Figura 33 -	Ciclo de trabalho para a fonte de potência do plasma pulsado.....	111
Figura 34 -	Fonte de potência com dispositivo para seleção de tensão dc ou pulsada, integrada ao sistema de nitretação por plasma.....	112
Figura 35 -	Corte longitudinal da flange inferior e seus respectivos componentes, mostrando a inserção do termopar.....	113
Figura 36 -	Fluxograma de processo de nitretação por plasma.....	120
Figura 37 -	Amostra temperada e revenida, embutida a frio.....	125
Figura 38 -	Amostra desembutida com face superior polida, face inferior e longitudinal lixadas.....	125
Figura 39 -	Amostra NT-3.....	130

Figura 40 - Amostra NT-4.....	130
Figura 41 - Amostra NT-5.....	130
Figura 42 - Amostra NT-6.....	130
Figura 43 - Amostra NT-7.....	130
Figura 44 - Amostra NT-8.....	130
Figura 45 - Amostra R2-4.....	132
Figura 46 - Amostra R2-5.....	132
Figura 47 - Amostra R2-6.....	132
Figura 48 - Amostra R1-4.....	132
Figura 49 - Amostra R1-5.....	132
Figura 50 - Amostra R1-6.....	132
Figura 51 - Amostra embutida após nitretação.....	134
Figura 52 - Detalhe da amostra após polida e atacada.....	134
Figura 53 - Arranjo físico da disposição das impressões Vickers nas amostras nitretadas.....	135
Figura 54 - Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R2 e R1, tratadas em corrente contínua com diferentes tempos e temperaturas, mostrando a efetividade do segundo revenido simultaneamente com a nitretação do grupo de amostras R1.....	144
Figura 55 - Micrografia da amostra R2-2 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 5h.....	147
Figura 56 - Micrografia da amostra R1-3 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 3h.....	147
Figura 57 - Perda de massa em função do número de giros, para as amostras R2 e R1 nitretadas em corrente contínua, com diferentes tempos e temperaturas, onde R1 foi simultaneamente revenida com a nitretação.....	149
Figura 58 - Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R2 e R1, tratadas em corrente pulsada com tempos e temperaturas iguais, variando a repetição da frequência.....	153

Figura 59 -	Micrografia da amostra R2-4 nitretada em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz.....	156
Figura 60 -	Micrografia da amostra R1-6 nitretada em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10kHz.....	156
Figura 61 -	Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em plasma pulsado, em 500°C/3h, com variação da frequência.....	158
Figura 62 -	Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R1e R2, tratadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3h.....	160
Figura 63 -	Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3h.....	160
Figura 64 -	Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em corrente contínua e pulsada em diferentes tempos e temperaturas.....	161
Figura 65 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-3 , tratada a 500°C durante 3h , usando corrente contínua.....	163
Figura 66 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R2-2, tratada a 500°C durante 5h, usando corrente contínua.....	164
Figura 67 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-6, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 10kHz.....	164
Figura 68 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R2-4, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 2kHz.....	165
Figura 69 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-4, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 2kHz.....	165
Figura 70 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-5, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 6kHz.....	166
Figura 71 -	Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente contínua com diferentes tempos.....	170

Figura 72 -	Micrografia da amostra NT-2 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 6h.....	173
Figura 73 -	Micrografia da amostra NT-1 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 3h.....	173
Figura 74 -	Perda de massa em função do número de giros, para amostras NT-1e NT-2, nitretadas em corrente contínua a 500°C durante 3 e 6h respectivamente.....	174
Figura 75 -	Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente pulsada com diferentes tempos e frequências.....	178
Figura 76 -	Micrografia das amostras NT nitretadas em corrente pulsada a 500°C durante 3h. (a)NT-3/2kHz. (b)NT- 4/6kHz. (c)NT-5/10kHz.....	182
Figura 77 -	Perda de massa em função do número de giros para as amostras NT, nitretadas em plasma pulsado, em 500°C durante 3 e 6h, com variação da frequência.....	185
Figura 78 -	Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3 e 6h.....	187
Figura 79 -	Perda de massa em função do número de giros para as amostras NT, nitretadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3 e 6h.....	187
Figura 80 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-8, tratada a 500°C durante 6h com plasma pulsado de 10kHz.....	190
Figura 81 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-6, tratada a 500°C durante 6h com plasma pulsado de 2kHz.....	190
Figura 82 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-2, tratada a 500°C durante 6h, usando corrente contínua.....	191
Figura 83 -	Difratograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-1, tratada a 500°C durante 3h, usando corrente contínua.....	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros de rede da fase ϵ -Fe ₂₋₃ N em função do teor de nitrogênio presente na estrutura.....	84
Tabela 2 -	Relação entre as propriedades da camada nitretada e o comportamento em trabalho.....	90
Tabela 3 -	Aplicação da nitretação por plasma na indústria.....	92
Tabela 4 -	Aços e ferros fundidos para nitretação por plasma.....	100
Tabela 5 -	Composição química nominal do aço DIN 34 CrAlNi 7.....	122
Tabela 6 -	Composição química nominal do aço DIN X50 CrVMo 51.....	122
Tabela 7 -	Tratamento térmico do aço DIN 34 CrAlNi 7.....	122
Tabela 8 -	Tratamento térmico do aço DIN X50 CrVMo 51.....	123
Tabela 9a -	Nitretação do aço DIN 34 CrAlNi 7(NT) temperado e revenido, usando tensão dc.....	126
Tabela 9b -	Nitretação do aço DIN 34 CrAlNi 7(NT) temperado e revenido, usando tensão pulsada pc.....	126
Tabela 10a -	Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e dois revenidos (R2), usando tensão dc.....	126
Tabela 10b -	Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e revenido (R1), usando tensão dc.....	127
Tabela 11a -	Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e dois revenidos (R2), usando tensão pulsada pc.....	127
Tabela 11b -	Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e revenido (R1), usando tensão pulsada pc.....	127
Tabela 12 -	Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN 34 CrAlNi 7 (NT) temperado e revenido.....	129
Tabela 13a -	Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN X50 CrVMo 51 (R2) temperado e duplamente revenido.....	131

Tabela 13b - Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN X50 CrVMo 51 (R1) temperado e revenido.....	131
Tabela 14 - Composição química do aço utilizado.....	138
Tabela 15 - Composição química nominal do aço AISI H13.....	139
Tabela 16 - Dureza HRc das amostras temperadas e revenidas (R1).....	139
Tabela 17 - Dureza HRc das amostras temperadas e duplamente revenidas (R2).....	140
Tabela 18 - Parâmetros de nitretação das amostras R1 e R2 em dc.....	141
Tabela 19a - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-1/ nit. por 3h a 540°C.....	142
Tabela 19b - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-1/ nit. por 3h a 540°C.....	142
Tabela 20a - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-2/ nit. por 5h a 500°C.....	142
Tabela 20b - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-2/ nit. por 5h a 500°C.....	143
Tabela 21a - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-3/ nit. por 3h a 500°C.....	143
Tabela 21b - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-3/ nit. por 3h a 500°C.....	143
Tabela 22 - Espessuras das camadas brancas e de difusão.....	146
Tabela 23 - Parâmetros de nitretação das amostras R1 e R2 em pc.....	150
Tabela 24a - Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-4/nit. por 3h a 500°C em 2kHz.....	151
Tabela 24b - Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-4/nit. por 3h a 500°C em 2kHz.....	151
Tabela 25a - Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-5/nit. por 3h a 500°C em 6kHz.....	151
Tabela 25b - Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-5/nit. por 3h a 500°C em 6kHz.....	151

Tabela 26a - Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-6/nit. por 3h a 500°C em 10kHz.....	152
Tabela 26b - Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-6/nit. por 3h a 500°C em 10kHz.....	152
Tabela 27 - Composição química do aço NT.....	167
Tabela 28 - Dureza HRc das amostras (NT) após temperadas e revenidas.....	168
Tabela 29 - Parâmetros de nitretação do aço NT em dc.....	168
Tabela 30 - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço NT-1 / nit. por 3h a 500°C.....	169
Tabela 31 - Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço NT-2 / nit. por 6h a 500°C.....	169
Tabela 32 - Espessuras das camadas brancas e de difusão.....	172
Tabela 33 - Parâmetros de nitretação do aço NT em pc.....	175
Tabela 34a - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-3 / nit. por 3h a 500°C em 2kHz.....	176
Tabela 34b - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-6 / nit. por 6h a 500°C em 2kHz.....	176
Tabela 35a - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-4 / nit. por 3h a 500°C em 6kHz.....	176
Tabela 35b - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-7 / nit. por 6h a 500°C em 6kHz.....	177
Tabela 36a - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-5 / nit. por 3h a 500°C em 10kHz.....	177
Tabela 36b - Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-8 / nit. por 6h a 500°C em 10kHz.....	177
Tabela 37 - Espessuras das camadas brancas e de difusão.....	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Americam Society of Testing Materials
atm	Atmosfera
CEMS	Conversion electron Mössbauer spectroscopy
CVD	Deposição química de vapor
DFTE	Departamento de física teórica e experimental
DRX	Difratometria (difração) de raios - X
EBC	Espessura da bainha catódica
FC3	Dureza no fim da camada de difusão
Fr	Frequência
IC3	Dureza da camada branca
JPCDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards
kVA	Kilovolts.ampères(potência aparente transformador)
MC3	Dureza media da camada de difusão
mTorr	Militoor
nit.	Nitretado(a)
NPT	Núcleo de pesquisas tecnológicas
NT	Amostra do aço Nitralloy DIN 34 CrAlNi 7
NU3	Dureza do núcleo ou matriz
PVD	Deposição física de vapor
PACVD	Deposição química de vapor assistida por plasma
RF	Rádio frequência
rpm	Revoluções por minuto

LISTA DE SÍMBOLOS

T_{pp}	Temperatura de partículas pesadas
T_e	Temperatura dos elétrons
λ_D	Comprimento de Debye
G°	Átomo ou molécula no estado padrão
G^+	Íon do gás
X	Átomo no estado estacionário
X^*	Átomo no estado excitado
N	Nitrogênio atômico
N^+	Nitrogênio atômico ionizado
$N^+_{(L)}$	Nitrogênio atômico ionizado (espécie lenta)
N_2	Nitrogênio molecular
$N_{2(R)}$	Nitrogênio molecular (espécie rápida)
$N_{2(L)}$	Nitrogênio molecular (espécie lenta)
N_2^*	Nitrogênio molecular excitado
N_2^+	Nitrogênio molecular ionizado
$N^+_{2(R)}$	Nitrogênio molecular ionizado (espécie rápida)
$N^+_{2(L)}$	Nitrogênio molecular ionizado (espécie lenta)
H	Hidrogênio atômico
H_2	Hidrogênio molecular
H_2^*	Hidrogênio molecular excitado
H_2^+	Hidrogênio molecular ionizado
N_xH_y, N_iH_j	Radicais NH
$N_xH_y^*$	Radicais NH excitados
$N_xH_y^+, (N_iH_j)^+$	Radicais NH ionizados
e^-	Elétron
$h\nu$	Energia do fóton (h =cte Planck's; ν =frequência)
δ	Coeficiente de elétrons secundários devido ao impacto de elétrons
γ_i, γ	Probabilidade de ejeção

γ_P	Coeficiente de emissão secundário fotoelétrico
K	Condutividade térmica do gás
T_{pt}, T_c	Temperatura da peça de trabalho (carga)
T_{pc}, T_p	Temperatura parede útil câmara
r_1	Raio da peça de trabalho
r_2	Raio da câmara
d	Distância peça de trabalho - parede da câmara
h	Coeficiente de convecção térmica
ϵ_i	Emissividades (área de carga e área da superfície)
ϵ_1	Coeficiente de emissividade (área da carga)
ϵ_2	Coeficiente de emissividade (área da superfície)
F_g	Fator geométrico
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
ρ	Coeficiente de reflexão da blindagem
n	Número de blindagens
P_c	Potência dissipada por condução
P_{cv}	Potência dissipada por convecção
P_r	Potência dissipada por radiação
P_{pt}	Potência total dissipada
P_{td}	Potência total da descarga
m	Massa
Kg	Quilograma
g	Gramma
mg	Miligramma
c	Calor específico do material
T	Temperatura
ΔT	Variação de temperatura
t	Tempo
Δt	Variação de tempo
$\Delta T/\Delta t$	Taxa de aumento de temperatura

η	Eficiência do mecanismo de aquecimento
q_c	Calor por condução (geometria plana)
q'_c	Calor por condução (geometria cilíndrica)
q_{cv}	Calor por convecção
T_{gas}	Temperatura do gás
h	Hora
ms	Milisegundos
μs	Microsegundos
pt	Peça de trabalho
pc	Parede da câmara
Q_r, q_r	Energia irradiada (calor por radiação)
F_i	Áreas (carga e superfície parede útil câmara)
AV	Área/Volume
on/off	Liga/Desliga
Fe	Ferro
Cr	Cromo
Mo	Molibdênio
Al	Alumínio
C	Carbono
O	Oxigênio
Ti	Titânio
V	Vanádio
Ni	Níquel
Si	Silício
Mn	Manganês
ccc	Cúbica de corpo centrado
cfc	Cúbica de fase centrada
hc	Hexagonal compacta
tcc	Tetragonal de corpo centrado
Å	Angstrom
Fase α	Correspondente a nitroferrita (Fe-N)

Fase γ	Correspondente a nitroaustenita (Fe-N)
Fase γ'	Correspondente ao nitreto Fe_4N
Fase α'	Correspondente a nitromartensita (esfria/to rápido)
Fase α''	Correspondente ao nitreto Fe_{16}N_2 (nitromartensita ordenada)
Fase α'''	Correspondente ao nitreto Fe_{16}N_2 (nitromartensita distorcida-estágio intermediário Fe_8N)
Fase ε	Correspondente ao nitreto Fe_{2-3}N
Fase ξ	Correspondente ao nitreto Fe_2N
FeCr	Ferro - cromo
FeN	Nitreto de ferro
CrN	Nitreto de cromo
VN	Nitreto de vanádio
MoN , Mo_2N	Nitreto de molibdênio
Mn_3N_2	Nitreto de manganês
$\text{Mn}_4\text{C}_{1,06}$	Carbeto de manganês
$\text{Al}_{196}\text{O}_{288}\text{N}_4$	Oxinitreto de alumínio
$\text{MnH}_{0,85}$	Hidreto de manganês
V_4C_3	Carbeto de vanádio
SiC	Carbeto de silício
AC	Corrente alternada
dc	Corrente contínua
pc	Corrente pulsada
U	Potencial (tensão)
E	Campo elétrico
W	Watt
W/cm^2	$\text{Watt}/\text{centímetro}^2$
A	Ampères
mA	Miliampères
A/cm^2	$\text{Ampères}/\text{centímetro}^2$
v	Volts
I, i^+, i^-	Corrente elétrica
kHz	Kilohertz

Hz	Hertz
m ³	Metro cúbico
cm	Centímetro
mm	Milímetro
CT	Ciclo de trabalho (período)
[CF] _{CT} on/off	Condição de funcionamento do ciclo de trabalho (75%/25%)
[T _{dp}] _{on}	Tempo de duração do pulso ligado
[T _{dp}] _{off}	Tempo de duração do pulso desligado
a/d , d/a	Analógico/Digital, Digital/Analógico
Ø , D	Diâmetro
CrKα	Ref. Espectro radiação de cromo
CuKα	Ref. Espectro radiação de cobre
λ	Comprimento de onda
2θ	Angulo de difracção
m _i	Massa inicial
m _f	Massa a cada 200 giros
HRc	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers
d ₁	Diagonal da impressão
d ₂	Diagonal da impressão
d	Diagonal média
V ₁	Válvula de controle de fluxo
V ₂ , V ₃	Válvula de agulha
V ₄	Válvula diafragma
V ₅	Válvula de isolamento solenóide
V _m	Medidor de tensão digital
P	Pressão
MPa	Mega pascal
P ₁	Medidor de pressão da bomba
P ₂	Medidor de pressão digital da câmara
T ₁	Medidor de temperatura digital

F	Medidor de frequência digital
A	Medidor de corrente digital
f	Carga
R1	Amostra do aço DIN X50 CrVMo 51 revenida
R2	Amostra do aço DIN X50 CrVMo 51 duplamente revenida

RESUMO

NERY, E. C. B. (1999). *Nitretação por plasma contínuo e pulsado dos aços DIN X50 CrVMo 51 e DIN 34 CrAlNi 7*. São Carlos, 1999. 205p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A nitretação por plasma, ao aumentar as durezas superficiais dos aços, amplia sua faixa de utilização, bem como a vida útil dos componentes produzidos com os mesmos. A disponibilidade de dados técnicos relativos ao tratamento de nitretação bem como ao comportamento das camadas obtidas, frente ao desgaste, são fundamentais à aplicação correta desse tratamento.

No presente trabalho foram avaliadas as resistências ao desgaste abrasivo, por meio de ensaios do tipo pino-disco, dos aços DIN X50 CrVMo 51 (~ AISI H13) e DIN 34 CrAlNi 7 (Nitalloy) nitretados por plasma em condições variáveis de tempo, temperatura, tipo de corrente e frequência de pulso.

As camadas obtidas foram avaliadas por meio de ensaios de microdureza, metalográficos e as fases presentes foram determinadas por meio de difração de R-X. Os comportamentos quanto ao desgaste foram relacionados com esses resultados obtidos. No caso do AISI H13 foi também estudada a possibilidade da realização do segundo revenido simultaneamente com a nitretação. Esse aço apresentou características de resistência ao desgaste superiores às do aço Nitalloy. O tratamento em que se utilizou o duplo revenido anteriormente à nitretação foi menos efetivo do que o realizado simultaneamente com a mesma. A melhor condição de resistência ao desgaste ocorreu no caso do aço AISI H13 nitretado durante 3h a 500°C com corrente pulsada de 10 kHz. A resistência declinou com a diminuição da frequência do pulso.

Palavras chave: Nitretação; Plasma; DIN X50 CrVMo 51, Nitalloy, Abrasão.

ABSTRACT

NERY, E. C. B. (1999). *Continuous and pulsed plasma nitriding of the steels DIN X50 CrVMo 51 and DIN 34 CrAlNi 7*. São Carlos, 1999. 205p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The plasma nitriding, increasing the surface hardness of the steels, enlarges their use, as well as the useful life of the components produced with them. The readiness of relative technical data of the nitriding treatment as well as to the behavior of the obtained layers, with respect to the wear, are fundamental to the correct application of that treatment.

In the present work the resistances of the abrasive wear they were evaluated, by means of the pin-on-disk test, of the steels DIN X50 CrVMo 51 (~AISI H13) and DIN 34 CrAlNi 7 (Nitalloy) plasma nitrided in variable conditions of time, temperature, electrical current type and pulse frequency.

The obtained layers were evaluated by means of microhardness and metallographic tests and the present phases were determined by means of R-X diffraction. The behaviors with regards to the wear were related to those obtained results. In the case of AISI H13 steel was also studied the possibility of the simultaneously accomplishment of the second tempering with the nitriding. That steel presented resistance characteristics to the wear superiors to the on of the Nitalloy steel. The treatment in that the double tempering was used previously to the nitriding it was less effective than accomplished it simultaneously with the same. The best resistance condition to the wear happened in the case of the nitrided AISI H13 steel during 3:00 hours at 500°C with pulsed current of 10 kHz. The resistance decreased in a direct relation with the frequency of the pulse.

Keywords: Plasma nitriding; DIN X50 CrVMo 51; Nitalloy, Abrasion.

I – INTRODUÇÃO

O rápido progresso da ciência e tecnologia requer desenvolvimentos constantes de novos materiais e na engenharia de superfície. A produção de superfícies duras sobre componentes para a obtenção de melhor resistência à fadiga, ou ao desgaste e fricção, ou a uma combinação de aumento de resistência destes, constitui-se num persistente problema tecnológico (JINDAL, 1977).

O impulso para o desenvolvimento da engenharia de superfícies no princípio da década de 80 foi estimulado pela disponibilidade comercial de várias tecnologias de superfície tais como laser, tratamento por feixe de elétrons, técnicas termoquímicas por plasma, revestimentos de engenharia inovativos e implantação iônica, BELL et al. (1988).

A aceitação destas novas tecnologias pela indústria manufatureira, juntamente com as inovações em engenharia de superfície, permitiram a prática de tratamentos térmicos modernos, de caráter não poluente e baixo custo de processo. A nitretação por plasma destacou-se como uma tecnologia inofensiva ao meio ambiente e tornou-se acessível para aplicações industriais (HOMBECK & BELL, 1991).

De acordo com alguns autores (KURNEY et al., 1983; GRÜN & GÜNTHER, 1991), esta técnica é conhecida como, nitretação por plasma (plasma nitriding), nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding) ou nitretação iônica (ion nitriding).

Segundo JINDAL (1977), esta técnica foi patenteada em 1931 por J.J. Egan nos E.U.A. Em 1932, Bernard Berghaus patenteou esta técnica na Alemanha, e seu uso comercial foi viabilizado somente na década do 60.

Em 1973 a Klöchner Ionon, uma empresa alemã, já exportava seus nitretadores por plasma para quase toda Europa e Japão, EDENHOFER (1976).

Estima-se que existiam, no fim da década de 80, de 1300 a 1600 instalações de nitretação por plasma no mundo, das quais 1000 unidades na China, 100 nos E.U.A , e 30 na França (KOVACS, 1990b).

DENTON (1988), por sua vez afirma que existiam no Japão aproximadamente 200 unidades em operação.

A adaptação do processo para as grandes indústrias automotivas e seus fornecedores, indica que a nitretação por plasma é altamente produtiva. Multinacionais como VOLKSWAGEM, AUDI AG, CATERPILLAR, VOLGA (LADA), FORD MOTOR, FORD TRACTOR, HONDA, MAZDA, PEUGEOT, CITRÖEN, e GENERALS MOTORS, entre outras, já utilizam esta técnica para o tratamento dos seus componentes.

O domínio da tecnologia, respaldado pelo conhecimento científico dentro das Universidades, tem levado as empresas a se unirem aos institutos de pesquisa para o desenvolvimento de suas tecnologias. Isto tem ocorrido com frequência nos países mais desenvolvidos, e no Brasil está acontecendo de uma forma bastante tímida.

De acordo com SANTOS (1989), no Brasil, o estudo do processo de nitretação teve seu início em Novembro de 1986.

Entre as Universidades brasileiras que atualmente trabalham nessa linha de pesquisa, temos:

A Universidade Federal de Rio Grande do Norte (UFRN), através do DFTE, se destaca no estudo das mudanças microestruturais e mecânicas da camada nitretada, ALVES & RODRIGUES (1991).

A Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), que conforme destaca WOLFART (1996)¹, tem duas linhas de pesquisa:

O Instituto de Física que também segue a mesma linha de pesquisa da UFRN com ênfase na análise por espectroscopia de Mössbauer (CEMS), em aços carbono baixa liga.

¹ WOLFART, M. (51º CONGRESSO ANUAL DA ABM). Comunicação Pessoal, 1996.

O Departamento de Metalurgia que direcionou sua pesquisa usando aços ferramenta, visando a parte aplicativa, e procurando a integração Universidade - Empresa.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) que além de pesquisar os aspectos teóricos de diagnósticos do plasma, também se preocupa com a parte aplicativa, usando ferros e aços sinterizados, e que já se encontra num estágio bem avançado na integração Universidade - Empresa.

De acordo com VATAVUK (1996)¹, a Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), através do NPT, vem divulgando o processo na comunidade empresarial. O acordo de cooperação tecnológica que tem com a empresa ELTROPULS da Alemanha, lhes garantiu a aquisição de um equipamento semi - industrial deste mesmo fabricante; o que facilitou grandemente a integração entre Universidade e empresa.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) e a Universidade de São Paulo (USP/EESC), através do seu Departamento de Engenharia de Materiais, atuou na linha de pesquisa da UFRN, com ênfase no estudo de aços inóx, aços Maraging e aços ferramenta.

Segundo VEDRAMIN (1996)², o início do processo de nitretação por plasma em escala industrial, se deu em 15/08/95, quando a BRASIMET INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A – Divisão Tratamentos Térmicos – Unidade de Santo Amaro – SP, apresentou a comunidade empresarial, uma unidade de nitretação por plasma de linha, marca IONIX – IONOX da empresa ELTROPULS da Alemanha. O equipamento tem capacidade produtiva de 2000 Kg por corrida, e a potência para o plasma pulsado é de 18kVA.

A METAL LEVE de Indaiatuba – SP adquiriu logo após um equipamento sob encomenda da mesma empresa, para atender o seu segmento de trabalho. A capacidade produtiva por corrida, é mais do que o dobro, relativamente ao equipamento da BRASIMET, com potência para o plasma pulsado de 80 kVA.

Ambos equipamentos possuem aquecimento auxiliar e sistema de controle computadorizado.

¹ VATAVUK, J. (51º CONGRESSO ANUAL DA ABM). Comunicação Pessoal, 1996.

² VEDRAMIN, J.C. (BRASIMET Indústria e Comércio S.A.). Comunicação Pessoal, 1996.

Até o momento não existem informações de que outras empresas em território brasileiro, tenham feito um investimento na aquisição deste tipo de equipamento, para a exploração desta tecnologia em escala industrial.

Na nitretação por plasma se trabalha na região anormal, com tensões da ordem de 500 a 1000v, atuando entre dois eletrodos, sendo que o cátodo é a própria peça a ser tratada, e o ânodo a carcaça do reator que é ligado ao terra.

Entre os dois eletrodos tem - se uma mistura gasosa [$N_2 + H_2$] e baixa pressão (1 a 10 torr), a diferença de potencial entre estes dois eletrodos excita e ioniza a mistura, dando lugar à uma descarga luminescente (Plasma) que envolve a geometria da peça como uma luva, GRÜN & GÜNTHER (1991); JONES et al. (1973).

O processo de nitretação depende sobre a descarga luminescente, para difundir a mistura gasosa para dentro da superfície das ligas ferrosas. Os íons de nitrogênio e hidrogênio aceleram em direção ao substrato e aquecem a peça por uma transferência de energia cinética. Os íons de hidrogênio despassivam a superfície, removendo óxidos e outros contaminantes, enquanto o nitrogênio forma ambas zonas, uma de compostos químicos (camada branca) e uma de difusão. O endurecimento superficial ocorre como um resultado de uma reação termoquímica entre os elementos de liga no substrato e o nitrogênio. As reações ocorrem entre 400°C e 593°C, e a temperatura do substrato é mantida pela transferência de energia cinética (VERMA & PODOB, 1985).

Os parâmetros que controlam a estrutura metalúrgica e profundidade da camada obtida, são o material da peça, a composição dos gás, tempo e temperatura de tratamento, REMBGES & OPPEL (1993).

O processo de nitretação por plasma tem sido amplamente usado para melhorar as propriedades de superfície de uma extensa variedade de materiais.

Entre as propriedades que melhoram com a aplicação deste tratamento, temos: aumento da dureza superficial, resistência ao desgaste, a fadiga e corrosão, KARAMIS (1992).

A nitretação por plasma tornou - se uma alternativa aceitável em substituição aos processos convencionais de nitretação líquida e gasosa, altamente poluentes.

Dentre as vantagens que esta técnica oferece, pode - se destacar: excelente reprodutibilidade, não produz fumaças tóxicas ou resíduos, não há risco de explosões, não há sujeira significativa, poluição sonora ou ambiental, reduzido tempo de tratamento, minimização de distorções, economia de energia, reduzido consumo de gás, temperaturas de tratamento relativamente baixas, pode ser automatizado, pode - se tratar áreas selecionadas, possibilidade de mascaramento mecânico, e a camada branca pode ser controlada ou até eliminada, JONES et al. (1973).

O **objetivo** do presente trabalho consistiu na determinação das melhores características de tratamento da nitretação por plasma contínuo ou pulsado, de aços utilizados normalmente para nitretação, bem como a determinação das fases presentes nas camadas nitretadas e seus relacionamentos com as propriedades de desgaste abrasivo das mesmas.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – PLASMA - DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES

O plasma, às vezes é referido como o quarto estado da matéria, é um gás ionizado constituído de moléculas, átomos, íons (em seu estado neutro ou vários estados excitados), elétrons e fótons. Geralmente, o plasma é eletricamente neutro, uma propriedade que é conhecida como **quase-neutralidade** (FAUCHAIS et al., 1987).

Ao contrário de um gás comum, o plasma contém cargas elétricas que normalmente são produzidas no mesmo gás, por uma variedade de **processos de ionização**. Numa situação de estado estacionário, o grau de ionização no plasma é balanceado pelo grau de recombinação.

Quando uma partícula se desloca rapidamente, tal como um elétron, uma partícula alfa, ou uma quantidade de energia radiante, e colidem com um átomo de gás, elétrons são ejetados dos átomos, produzindo íons que tornarão o gás condutor. A quantidade de energia necessária para remover um elétron de um átomo é chamada **energia de ionização**. Um gás se torna um **plasma** quando a energia cinética das partículas do mesmo atinge a energia de ionização desse gás. Quando este nível é alcançado, colisões das partículas do gás causam uma rápida **ionização em cascata**, resultando num **plasma**, MICROSOFT ENCARTA ENCYCLOPEDIA (1996).

Os plasmas podem ser gerados pela passagem de uma corrente elétrica, através de um gás. Enquanto os gases em temperatura ambiente são excelentes isoladores, uma pequena percentagem de carga

transportada pode ser suficiente para torna-lo eletricamente condutor. Este processo é conhecido como **ruptura elétrica** e há muitas maneiras pelas quais pode ser alcançado. A ruptura elétrica num gás inicialmente não condutor, estabelece uma trajetória condutora entre um par de eletrodos. A passagem de uma corrente elétrica através de um gás ionizado leva a uma variedade de fenômenos conhecidos como **descarga em gases**, PFENDER et al. (1987).

Em geral, pode-se distinguir entre dois tipos diferentes de plasmas, o plasma em equilíbrio ou térmico (**plasma quente**), ou o plasma sem equilíbrio ou não térmico (**plasma frio**). As duas características mais importantes dos **plasmas quentes** são a igualdade entre as temperaturas dos elétrons e partículas pesadas ($T_e = T_{pp}$) e a existência de equilíbrio químico. Ao contrário, os **plasmas frios** são caracterizados pelos fortes desvios de equilíbrio cinético ($T_e \gg T_{pp}$). Já que a temperatura sensível T_{pp} , está freqüentemente próxima à temperatura ambiente, estes plasmas são denominados **plasmas frios**. Ambos plasmas, frio e quente são extensivamente usados em laboratório, bem como em aplicações industriais, FAUCHAIS et al. (1987). Os plasmas produzidos em vários tipos de descargas luminescentes, em descargas RF a baixa pressão e em descargas corona, são exemplos típicos de **plasmas frios**, PFENDER et al. (1987). Este tipo de plasma, é utilizado no processo de **nitretação por plasma**, já que tem grau de ionização menor que a unidade, e portanto fracamente ionizado, ALVES (1995).

II.1.1 – Plasma como o quarto estado da matéria

Do ponto de vista científico, a matéria conhecida no universo é freqüentemente classificada em termos de quatro estados: sólido, líquido, gasoso e plasma. A distinção básica entre sólido, líquido e gases encontra-se entre a resistência de ligação que mantém junto suas partículas constituintes. Estas forças de ligação são relativamente fortes num sólido, fracas num líquido e quase ausentes no estado gasoso. O equilíbrio entre a energia térmica das partículas e a força de ligação entre elas, determinam o

estado (BITENCOURT, 1986). Pelo aquecimento os átomos ou moléculas de sólidos ou substâncias líquidas adquirem mais energia cinética térmica, até que sejam capazes de superar a energia potencial de ligação. Isto leva à fase de transição que ocorre numa temperatura constante para uma dada pressão. A quantidade de energia requerida para a fase de transição é chamada de calor latente. Se energia suficiente é fornecida, um gás molecular dissociará dentro de uma atmosfera gasosa, como um resultado de colisões entre as partículas cuja energia cinética térmica excedeu a energia de ligação molecular. Em temperaturas suficientemente elevadas, uma fração crescente de átomos possuem suficiente energia cinética, para romper a energia de ligação dos elétrons dos orbitais externos, resultando um gás ionizado ou **plasma**. No entanto, esta transição de gás para um plasma não é uma fase de transição no sentido termodinâmico, já que isto ocorre gradualmente com o aumento da temperatura, BITENCOURT (1986).

II.1.2 – Produção de um plasma

Um plasma pode ser produzido pela elevação da temperatura de uma substância até que uma fração de ionização razoavelmente alta seja obtida. Sobre condições de equilíbrio termodinâmico o grau de ionização e a temperatura do elétron, estão intimamente relacionados. Apesar de plasmas em equilíbrio local serem encontrados na natureza, como no caso dos plasmas astrofísicos, eles não são muito comuns em laboratório, BITENCOURT (1986).

Os plasmas podem ser gerados pelos processos de ionização, que elevam o grau de ionização muito acima do seu valor de equilíbrio termodinâmico. Há vários métodos diferentes de criação de plasmas no laboratório. Os métodos mais importantes são a fotoionização e a descarga elétrica em gases, FRANK-KAMENETSKII (1972).

No processo de fotoionização, a ionização ocorre pela absorção de fótons incidentes nos quais a energia é igual ou maior que o potencial de ionização do átomo. O excesso de energia do fóton é transformado em energia cinética do par íon-elétron formado. A ionosfera da

terra pode ser considerada como um plasma natural por fotoionização, BITENCOURT (1986).

O método mais usado no laboratório e na tecnologia para obtenção de um plasma é a descarga elétrica em gases. Na natureza um exemplo deste fenômeno é visto nos relâmpagos; na tecnologia exemplos típicos seriam, chispas elétricas, arcos elétricos, lâmpadas de flash, etc. A ionização é uma descarga que depende da produção de um fluxo de elétrons.

Em regra para produzir o fluxo, é necessário que o campo elétrico aplicado ao gás, seja bastante grande, tal que a energia cedida para os elétrons em sua trajetória livre média, seja suficiente para eliminar pelo menos um elétron de um átomo sob impacto. Estes eventos secundários são suficientes mesmo se há somente um número pequeno de elétrons livres já que estes podem liberar novos elétrons após serem acelerados pelo campo.

Neste percurso, a multiplicação dos elétrons se processa numa progressão geométrica. Exatamente como um pequeno número de micróbios numa praga podem causar uma epidemia, um pequeno número de elétrons produzidos talvez por raios cósmicos ou emitidos da superfície de um metal, podem causar a ionização completa de um gás, FRANK-KAMENETSKII (1972).

II.1.3 – Critério para definição de um plasma

Na ausência de perturbações externas um plasma é macroscopicamente neutro. Isto significa que sob equilíbrio, na ausência de forças externas presentes, um volume de plasma suficientemente grande, contém um grande número de partículas, porém em quantidade insuficiente para produzirem variações de parâmetros macroscópicos, tais como densidade e temperatura, resultando numa rede de carga elétrica zero. No interior de um plasma os espaços microscópicos de campos de carga, cancelam-se entre si e não existem regiões carregadas numa região macroscópica.

Se a neutralidade macroscópica não for mantida, a energia potencial associada com a força coulombiana resultante, será enorme comparada com a energia cinética térmica da partícula.

O afastamento da neutralidade elétrica pode ocorrer naturalmente, somente sobre distâncias nas quais um balanço é obtido, entre a energia térmica da partícula que tende a perturbar a neutralidade elétrica. Esta distância é da ordem de um parâmetro de comprimento característico do plasma, chamada **comprimento de Debye**. Na ausência de forças externas, o plasma não pode suportar afastamento da neutralidade macroscópica em distâncias maiores que estas, já que as partículas carregadas são capazes de se movimentarem livremente para neutralizar algumas regiões de excesso de carga espacial, em resposta as grandes forças coulombianas que aparecem.

II.1.3.1 – Blindagem de Debye

O comprimento de Debye é um importante parâmetro físico para a descrição de um plasma. Ele fornece uma medida de distância sobre a qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual carregada e filtrada é exercido sobre as demais partículas dentro do plasma. As partículas carregadas se arranjam de tal forma, que seguem a mesma trajetória para blindar efetivamente alguns campos eletrostáticos, dentro dos limites de uma distância da ordem do comprimento de Debye.

Esta blindagem de campos eletrostáticos é uma consequência dos efeitos coletivos das partículas do plasma.

Como mencionado anteriormente, o comprimento de Debye também pode ser considerado como uma medida de distância sobre o qual potenciais elétricos flutuantes podem aparecer no plasma, correspondendo a uma transformação de energia cinética térmica da partícula em energia potencial eletrostática.

Quando um contorno de superfície é introduzido num plasma, a perturbação produzida se estende somente até uma distância da ordem de λ_D da superfície. Na vizinhança de alguma superfície dentro do plasma há

uma camada de largura da ordem de λ_D , conhecida como a **bainha do plasma**, dentro do qual a condição de neutralidade elétrica macroscópica não necessita ser satisfeita. Acima da região da bainha do plasma, há uma região do plasma onde a neutralidade macroscópica é mantida.

Geralmente λ_D é muito pequeno; no caso da nitretação por plasma, este parâmetro é da ordem de 0,1mm, ALVES (1995).

II.1.3.2 – A frequência do plasma

Uma propriedade importante do plasma é a estabilidade de sua neutralidade macroscópica na carga espacial. Quando um plasma é instantaneamente perturbado da sua condição de equilíbrio, os campos de carga espacial internos, resultantes, dão origem a movimentos coletivos de partículas que tendem a restaurar a neutralidade inicial. Estes movimentos coletivos são caracterizados por uma oscilação de frequência natural, conhecida como a **frequência do plasma**. Já que estas oscilações coletivas são oscilações de alta frequência, os íons, devido às suas massas pesadas são numa certa extensão incapazes de seguir o movimento dos elétrons. Os elétrons oscilam coletivamente em volta dos íons pesados, e a força coletiva necessária está sendo fornecida pela atração coulombiana íon-elétron, BITENCOURT (1986).

II.2 – DIFERENÇA DE POTENCIAL DAS DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES

A geração do plasma, faz com que íons e elétrons sejam acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons, permitindo que ocorra a seguinte reação, AHMED (1987):

onde G^0 é o átomo ou molécula no estado padrão (neutro) e G^+ representa um íon do gás.

Os eletrodos estabelecem um campo elétrico no plasma. A separação das cargas é causada por este campo, produzindo a polarização do plasma. Para se ter um fluxo de corrente estacionário através do plasma, a carga espacial, que é elevada no plasma, deve ser compensada por elétrons que vem de fontes externas.

Sabe-se que os elétrons negativos são muito mais velozes do que os íons na presença do campo aplicado, eles se movem para o eletrodo positivo (ânodo), e a coluna do plasma entre os eletrodos se torna positivamente carregada. Para determinar o fluxo de corrente sob estas condições é necessário que o eletrodo negativo injete elétrons dentro do plasma. A injeção de elétrons por um corpo sólido é chamada de emissão. Os meios para excitação do cátodo por emissão devem ser empregados, a fim de obter uma descarga em baixas voltagens. Desta forma pode-se produzir um leve brilho, com um comprimento de onda suficientemente curta, sobre os eletrodos, como meio de ejetar elétrons (efeito fotoelétrico), ou pode-se aquecer-se o cátodo a uma alta temperatura (emissão térmica). Quando uma descarga é mantida por meios externos, é chamada de descarga não auto-sustentada. Se a voltagem entre os eletrodos for bastante alta, o cátodo pode emitir elétrons sem algum agente externo, FRANK-KAMENETSKII (1972).

A figura 1 mostra esquematicamente os vários tipos de descargas no campo elétrico em função da densidade de corrente. Observa-se que enquanto a corrente for muito baixa, menor ou igual 10^{-11} ampères, o fluxo de corrente não proporciona a ionização necessária para sua sustentação, e se necessita proporcionar energia adicional ao sistema se desejarmos que a corrente não tenha quedas. Este tipo de descarga se enquadra na descarga mantida por meios externos, já descrita anteriormente, sendo uma descarga não auto-sustentada.

Figura 1 – Curva característica tensão-corrente dos diferentes regimes de descarga elétrica em gases, HIRSH & OSKAM, (1978).

Na descarga auto-sustentada descrita em parágrafos anteriores, a diferença de potencial é bastante grande, mantendo constante sua ionização. A transição entre descargas não auto-sustentadas e auto-sustentadas, se efetua em correntes de aproximadamente 10^{-11} ampères, como é apresentado na figura 1. Entre os pontos B e C tomam lugar as descargas conhecidas como **descargas de Townsend**. Na voltagem de transição, as descargas combinadas que originam a ionização são também capazes de sustentá-la. No entanto, um gás que se encontre dentro de um tubo sob a ação de uma diferença de potencial adequada para produzir uma descarga de auto-sustentação, não chegará à ruptura espontaneamente, a não ser que uma influência externa intervenha, provocando uma certa quantidade de ionização. O agente externo que intervém na formação da ionização consiste geralmente nos raios cósmicos.

Uma vez atingida a ionização inicial pelo meio descrito, os elétrons podem ganhar energia nas colisões e produzirem mais ionização. Os elétrons livres estão sujeitos à ação do campo elétrico aplicado e podem portanto aumentar a ionização. A consequência de tudo isto se traduz no crescimento rápido do nível de ionização e o fluxo de corrente.

Na descarga de Townsend descrita anteriormente não há distribuição de carga espacial entre o ânodo e o cátodo digna de se levar em consideração, e o campo elétrico através do tubo é mais ou menos uniforme. No entanto, se a corrente da descarga for aumentada fazendo com que a resistência ligada em série diminua, os íons no gás começarão a agrupar-se perto do cátodo, formando uma nuvem de carga espacial positiva, cujo efeito é se encontrar a intensidade do campo aplicado numa distância menos curta. Se não há uma resistência que limite a corrente, a carga espacial provocaria um aumento contínuo da corrente, e em consequência a ionização. Quando a corrente cresce alguns miliampères, a queda de potencial através da descarga é mínima. Esta região de baixa voltagem representa a descarga luminescente normal, que na curva característica da figura 1, está compreendida entre os pontos D e E, FRANK-KAMENETSKII (1972). Nesta região de operação, uma visível luminescência revestirá uma parte da superfície do substrato. A queda de voltagem da câmara de vácuo para a superfície do substrato permanece quase constante, enquanto a densidade de corrente é aumentada em torno de 10^{-1} mA/cm², DRESSLER (1990).

Quando a corrente numa descarga luminescente normal aumenta, a densidade de corrente no cátodo não sofre alteração. Isto se deve ao fato de que conforme a corrente aumenta, a área do cátodo também o faz. Considerando-se que toda a área do cátodo participa na descarga, a corrente pode aumentar somente se a diferença de potencial entre os eletrodos aumentar. Esta região é chamada de **descarga luminescente anômala**, e corresponde aos pontos da figura 1 que estão compreendidos entre E e F, BOLEY (1964). Nesta região a superfície do substrato será completamente revestida pela luminescência visível, uniformemente; e a

densidade de corrente varia entre 0,1 e 5,0 mA/cm² para quedas de voltagens entre 400 e 800v, DRESSLER (1990).

De acordo com SPALVINS (1990), todos os processos termoquímicos por plasma, se utilizam desta descarga luminescente anômala, em que a corrente e a voltagem aumentam simultaneamente.

Quando a voltagem é aumentada na região da descarga luminescente anômala, a densidade de corrente também aumenta. Estes aumentos na voltagem e densidade de corrente, produzem um aumento na densidade de potência, e portanto, a energia térmica é liberada para a superfície do substrato, através da potência elétrica fornecida ao plasma. Se a potência fornecida for aumentada para valores bastante altos, ocorrerá o superaquecimento local da superfície do substrato, e o aumento resulta na emissão de elétrons que permitirá um aumento adicional na densidade de corrente. A descarga luminescente se concentrará nesta área superaquecida, e uma **descarga de arco-elétrico** com alta energia térmica ocorrerá. Se esta descarga de arco persistir, causará pontos visíveis e ainda fundirá a superfície do substrato, DRESSLER (1990). Nesta condição de baixa voltagem e alta densidade de corrente, a descarga em arco é aplicada na indústria, em soldagem e fusão de metais, HULETT & TAYLOR (1985).

A seleção apropriada de equipamentos de nitretação por plasma, deve limitar a frequência da formação de arcos, principalmente nos que tem geração de potência pulsada, KOVACS (1990a). Estes serão abordados posteriormente.

II.2.1 – Aspectos físicos da descarga luminescente

As regiões de uma descarga ativa em gases, em baixa pressão, tem sido extensivamente estudadas e caracterizadas por alguns autores: LISTER (1994); STUART (1983); CHAPMAN (1980); HIRSH & OSKAM (1978); FRANKLIN (1976); NASSER (1971); ENGEL (1965); BOLEY (1964); COBINE (1941; 1958). O comportamento da descarga luminescente anômala é caracterizado por uma série de espaços escuros e luminosos, em função da pressão, geometria dos eletrodos, e tipo de gás,

HIRSH & OSKAM (1978). A aparência geral da descarga é representada na figura 2, LISTER (1994).

Figura 2 – Distribuição de potencial na descarga luminescente, mostrando a variação de intensidade de luz emitida, LISTER (1994).

Observa-se que há uma coluna luminescente que quase preenche o tubo, estendendo-se do ânodo até perto do cátodo. Esta coluna é conhecida como coluna positiva e termina de forma convexa, com o espaço adjacente aparentemente escuro. Inspeções bem próximas revelam que este espaço, conhecido como espaço escuro de Faraday é luminoso, porém muito menos que na condição da coluna positiva. Seguidamente, a luminosidade aumenta novamente, tornando-se mais intensa que a coluna positiva. Esta região que é conhecida como luminescência negativa, é outra vez definida sobre o lado do cátodo por um espaço conhecido como espaço escuro do cátodo ou espaço escuro de Crookes, que é de muito baixa luminosidade. Finalmente observa-se que há uma camada fina de maior luminosidade, que é conhecida como luminescência catódica, a qual aparece aderida a superfície do cátodo, LISTER (1994).

Segundo FRANKLIN (1976), há explicações qualitativas para algumas destas regiões, mas não para todas. Estas regiões normalmente

não são igualmente demarcadas sobre o lado do cátodo e nunca sobre o lado do ânodo.

Antes do início da descarga, o campo elétrico entre ânodo e cátodo é uniforme, isto quer dizer que a queda de voltagem entre ânodo e cátodo é distribuída uniformemente. Este não é o caso após a descarga ser iniciada. A situação encontrada é que o campo elétrico na descarga luminescente é uniforme, mas bastante baixo sobre o comprimento da coluna positiva e no espaço escuro de Faraday. O campo elétrico dali à luminescência negativa diminui desuniformemente, conduzindo a pequenos valores negativos constantes. O campo elétrico mais elevado e mais desuniforme é encontrado na região de início na parte brilhante da luminescência negativa em direção do cátodo. A maior parte da queda de voltagem entre ânodo e cátodo está caindo através desta região, e portanto as partículas carregadas (elétrons e íons) enfrentam sua maior aceleração nesta região. Isto pode ser associado como luminosidade decrescente no espaço escuro de Crookes. Por causa do elevado campo elétrico, elétrons viajam através desta região em alta velocidade. Se ocorre uma colisão ganha energia externa de um elétron e diminui a velocidade, o campo acelera rapidamente e retorna do elétron a alta velocidade, desta forma o elétron não permanece em baixa velocidade nesta região, e o elétron não passará muito tempo nesta região. Isto pode ser associado a que a densidade do elétron no espaço escuro de Crookes, é menor que em outros lugares da descarga. Visto que não há muitos elétrons, não há também muitas colisões elétron-átomo, e já que não há muitas colisões, não há também muitos elétrons orbitais excitados para maiores estados de energia daqueles desintegrados no estado mais estável pela emissão de fótons. Desta forma, não há muitos fótons emitidos e portanto a luminosidade é menor neste lugar.

Um outro fator envolvido é o fato que os elétrons aqui tem uma menor probabilidade de tomar parte neste tipo de excitação por colisão. Os elétrons com menor energia, tem uma maior probabilidade de causar este

tipo de excitação, e não permanecem em baixa energia por causa do campo elétrico existente.

De acordo com STUART (1983), pode-se especular sobre duas possíveis causas da luminescência do cátodo.

Uma possibilidade é que os elétrons ejetados da superfície do cátodo, como resultado da interação entre íons incidentes e elétrons do reticulado, sendo em baixas energias próximas a superfície do cátodo, que estão enfrentando excitação por colisões com átomos do gás próximos à superfície do cátodo. Uma outra possibilidade é que os íons que são neutralizados, podem inicialmente adquirir o elétron orbital num estado excitado e emitir fótons para desintegração no estado mais estável. É importante ressaltar que a distância do cátodo à região da luminescência negativa é aproximadamente dez comprimentos da trajetória livre média; esta distância é conhecida como deflexão média da trajetória.

A maior parte dos elétrons do cátodo tem enfrentado uma colisão significativa com um átomo, com o tempo eles alcançam a região da luminescência negativa e tem cedido muita energia. O campo elétrico é menor aqui e desta forma eles não são muito acelerados, e portanto não adquirem muita energia adicional. Os elétrons, portanto, passam mais tempo nesta região e portanto enfrentam mais colisões com átomos da mesma. Já que estes elétrons tem menores energias, estas colisões são mais prováveis ser do tipo que levam a excitação e subsequente emissão de fótons, resultando numa maior luminescência.

As colisões elétron-átomo que resultam na ionização ocorrem predominantemente no espaço escuro do cátodo e na região luminescente negativa, onde as energias dos elétrons são maiores. O campo elétrico na maior parte destas regiões é semelhante aquele em que os íons são acelerados em direção ao cátodo, e os elétrons em direção ao ânodo. A velocidade com que os íons alcançam o cátodo resulta numa corrente i^+ . Como estes íons são neutralizados, uma fração γ (é usado como símbolo para representar a probabilidade de ejeção) é envolvida em interações que resultam na ejeção de elétrons secundários da superfície do cátodo. A

velocidade com que os elétrons alcançam o ânodo deve resultar numa corrente i^- , igual a soma da corrente i^+ do íon mais a corrente γi^+ resultando dos elétrons secundários. Os íons envolvidos em i^+ são gerados no espaço escuro do cátodo e na região da luminescência negativa, quando a maior parte dos elétrons estão envolvidos em i^- . Os elétrons secundários ($i^- - i^+$) são gerados na superfície do cátodo.

O espaço escuro de Faraday é menos luminoso porque embora a densidade do elétron é maior, os elétrons aqui tem muito pouca energia para causar excitação de átomos. A maior parte dos elétrons alcançando esta região já tem perdido a maior parte da sua energia adquirida em colisões com átomos, e além disso, tem passado através de um campo retardador, que novamente reduziu sua energia.

Na coluna positiva há um pequeno campo elétrico que pode acelerar os elétrons até energias suficientes para causar excitação e ainda ionização, de modo que a luminosidade é maior. A densidade média do íon nesta região é igual a densidade média do elétron, desta forma a densidade média da carga é zero. Esta condição é definida como **plasma**.

Nesta descarga, os íons que estão colidindo contra o cátodo não são bastante energéticos para causar pulverização térmica (**sputtering**). Isto se deve a que a deflexão média da trajetória de um íon nesta pressão do gás, é tão curta que as colisões impedem que os íons acumulem alguma energia significativa no campo elétrico. A trajetória livre média pode aumentar, diminuindo a densidade do gás, a qual pode ser obtida diminuindo a pressão do gás. Quando a pressão é diminuída, a coluna positiva diminui em comprimento, e tanto a luminescência negativa como o espaço escuro de Faraday aumentam em comprimento. A corrente diminui e a queda de voltagem do ânodo para o cátodo aumentam quando diminui a pressão. Em pressões de aproximadamente 100 mTorr para o argônio, a pulverização térmica se torna detectável. O campo elétrico é bastante elevado e a deflexão média da trajetória de um íon, é bastante extensa para que alguns íons acumulem bastante energia para causar pulverização térmica quando eles colidem sobre a superfície do cátodo.

II.2.2 – Principais reações envolvidas dentro de um plasma de $N_2 + H_2$

De acordo com SUN & BELL (1997a), a transferência de massa de nitrogênio, de um plasma contendo nitrogênio, para um sólido, ocorre como um resultado das reações na interface plasma-sólido, onde as espécies reativas geradas na região da falha do cátodo da descarga luminescente, reagem com o substrato. As reações de transferência de massa determinam a condição de contorno da superfície do processo. As reações tomando lugar no plasma determinam a atividade do nitrogênio do plasma e produzem as espécies requeridas do nitrogênio, que então são transferidas para a superfície do componente.

BELL (1979), destaca que o papel principal do plasma é produzir espécies quimicamente ativas, que subsequente reagem pela via convencional da trajetória. Os íons e radicais livres são a princípio, espécies ativas, e são produzidos na fase gasosa, através de colisões elétron-molécula, ou sobre a superfície de um sólido, através do impacto de íons, elétrons e fótons produzidos no plasma.

Segundo FAUCHAIS et al. (1987), as colisões resultam em mudanças de energia cinética ou potencial de partículas participando, e dependendo desta energia, se distinguirá entre colisões elásticas e inelásticas.

As colisões elásticas são definidas como colisões durante as quais a energia cinética total é conservada. Estas colisões são praticamente, somente uma classe que ocorre em gases neutros em temperaturas ambientes. As colisões inelásticas são definidas como essas para as quais a energia cinética total das partículas, mudam com uma modificação da energia interna das partículas.

SUN & BELL (1997b), esclarecem que há muitas reações envolvidas dentro de um plasma, incluindo processos de colisões inelásticas, tais como: excitação, ionização, recombinação, relaxação ou emissão e dissociação. Alguns autores como MICHEL et al. (1995);

RUSNÁK & VICEK (1993); PETITJEAN & RICARD (1984); CHAPMAN (1980) e BELL (1979), contribuíram para a elucidação destas reações, que definimos a seguir:

Excitação – Ocorre quando um átomo ou uma molécula X em seu estado estacionário ou num estado já excitado, absorve suficiente energia através de uma colisão com uma outra partícula pesada ou com um elétron ou um fóton.

Neste processo, um dos seus elétrons passa por um maior nível de energia. Estes estados excitados são normalmente denotados como X^* . A duração da sua existência é limitada (10^{-8} a 10^{-6} segundos), e eles se desintegram num estado de energia menor. Portanto, se a energia de colisão do elétron for inferior a esta necessária para ionização, poderemos ter as excitações a seguir:

Ionização – Ocorre quando um átomo ou molécula absorvem suficiente energia para remoção de um dos seus elétrons retidos. Quando ocorre a ionização no estado estacionário, o impacto resulta na transferência de uma menor energia de ionização. Sem ionização seria impossível a obtenção de um plasma.

Recombinação – Exatamente como a relaxação é o inverso da excitação, a recombinação é o inverso da ionização, onde um elétron coalesce com um íon positivo para formar um átomo neutro ou molécula. O átomo sendo formado deve livrar-se por si mesmo do excesso de energia ou em vez disso, desintegrar-se rapidamente.

Relaxação ou Emissão – É o inverso do processo de excitação. A desexcitação se dá pelo decaimento dos elétrons para níveis de menor estado energético, onde a transição do processo é acompanhada pela emissão de fótons. Desta forma, a luminosidade da descarga luminescente se deve a relaxação.

Dissociação – O processo de dissociação é a ruptura isolada de uma molécula. No caso específico do nitrogênio, uma molécula pode ser dissociada em dois átomos pelo impacto de um elétron em elevado estado energético, desta forma se obtém:

II.2.3 – Colisões na bainha catódica

O estudo da bainha catódica é de vital importância para a compreensão das reações na interação plasma-superfície. A figura 3 apresenta, esquematicamente, os processos de colisão e troca de carga nesta região.

Figura 3 – Troca de carga na bainha catódica, CHAPMAN (1980).

De acordo com ENGEL (1965), quando um íon colide com uma molécula ou átomo de gás, dois processos podem ocorrer:

- 1º – O íon e molécula trocam momentum e energia;
- 2º – Além desta redistribuição de energia, uma troca de carga pode acontecer, a qual é acompanhada por uma dispersão preferencial.

Consequentemente nesta reação, quando íons rápidos estão em movimento através do gás, uma colisão pode resultar num íon arrancar um elétron de um átomo de gás, e como resultado disto, o íon rápido se torna um átomo neutro rápido, enquanto o átomo lento se torna um íon positivo lento. Isto também se aplica a colisões com moléculas, e é a transcrição das equações (17) e (18), do estudo realizado por

RICARD (1989). Quando um íon positivo se move num campo elétrico, a transferência de carga resulta numa redução da velocidade de flutuação efetiva dos íons e portanto sua mobilidade parece ser diminuída. Através da transferência de carga os íons positivos carregados um a um, vieram a se tornar neutralizados, e simultaneamente ocorre o processo inverso correspondente a ionização.

Segundo CHAPMAN (1980), quando um íon está se aproximando na interface entre a luminescência negativa e a bainha catódica, possui uma energia cinética que é desprezível quando comparada com a queda de tensão da bainha. Se há ausência de colisões, o íon será acelerado através da bainha, perdendo energia potencial de certa forma, e colidirá com o eletrodo com uma energia equivalente a queda de tensão da bainha. Porém, normalmente os íons colidem com ou sem a troca de carga. Este efeito é importante na descarga luminescente por causa que modifica as energias de distribuição das partículas que bombardeiam o eletrodo (substrato). Íons e átomos ou moléculas neutras podem colidir um com o outro, elástica ou inelásticamente para trocar carga ou causar nova ionização.

A probabilidade de uma colisão conduzir a uma troca de carga, geralmente é conhecida como **transferência de carga**, que normalmente é maior para íons atômicos em movimento que em átomos vizinhos, podendo acontecer a transferência da carga simétrica.

RUSNÁK & VICEK (1993), esclarecem que na bainha catódica da descarga, a mobilidade dos íons é limitada principalmente pela troca de carga nas colisões, em que os íons cedem sua energia às moléculas neutras.

RICARD (1989), estudou sob condições experimentais o mecanismo de transferência de carga simétrica numa atmosfera de nitrogênio, onde as reações são as seguintes:

Onde N_2^+ é um íon de nitrogênio, N_2 é a molécula de nitrogênio. Na fórmula, os sub-índices (R) e (L) são para espécies rápidas e lentas, respectivamente, que são provavelmente os processos dominantes em descargas de N_2 , com o mecanismo dissociativo, conforme:

jogando um papel secundário.

Estas reações são de vital importância para a nitretação por plasma, por causa de que elas causam aquecimento do gás na queda de tensão do cátodo, e influenciam a natureza das espécies iônicas dominantes no bombardeamento do cátodo, e determinam sua energia de distribuição, tendo um efeito sobre a estrutura e propriedades das superfícies modificadas.

Aqui deve ser ressaltado que os íons N^+ são as espécies iônicas dominantes incidentes na peça de trabalho numa típica **descarga em diodo**, apesar da dominância de íons N_2^+ na região da luminescência negativa neste caso.

MICHEL et al. (1995), em sua pesquisa observou um crescente aumento de átomos de N em comparação com moléculas de N_2 , e íons N^+ em comparação com íons N_2^+ , em direção ao cátodo nitretado. Estes efeitos podem ser explicados pela crescente influência da dissociação de N_2 no estado excitado, nas colisões de transferência de carga dissociativas mencionadas anteriormente e pela extinção de íons N^+ pelo hidrogênio na vizinhança do cátodo.

LEYLAND et al. (1988), por sua vez, mostraram em seus estudos, que os íons N_2^+ , são as espécies iônicas dominantes incidentes na superfície da peça de trabalho numa típica **descarga em triodo**. Como um resultado disto e por causa de maiores densidades de corrente, a nitretação em sistema de triodo pode ser realizada em voltagens menores que estas usadas na nitretação em sistema de diodo.

II.3 – INTERAÇÕES DAS PARTÍCULAS DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE CATÓDICA

O processo de nitretação por plasma é gerado e mantido por uma descarga elétrica em gases a baixa pressão. Na interface plasma-metal (cátodo) ocorrem os principais fenômenos que auto-sustentam a descarga e permitem o transporte do nitrogênio e dos nitretos para o interior do substrato. O cátodo representa a parte mais importante do sistema de nitretação por plasma, pois o substrato é o cátodo da descarga. A figura 4, resume as mais prováveis reações físico-químicas que ocorrem na superfície do substrato e na interface plasma-metal, CHAPMAN (1980).

Figura 4 – Interação das espécies ionizadas e neutras do plasma com a superfície catódica, CHAPMAN (1980).

Observa-se que na colisão dos íons com a superfície do cátodo podem ocorrer os seguintes eventos:

- O íon incidente pode ser implantado ou refletido e geralmente é neutralizado durante o processo.

- O impacto dos íons pode causar a ejeção de elétrons do cátodo, normalmente referidos como elétrons secundários.
- O bombardeamento iônico pode causar a ejeção de átomos metálicos da superfície catódica. Este fenômeno é chamado de pulverização catódica (sputtering).
- O impacto iônico e a conseqüente colisão em cascata pode causar uma reorganização estrutural da camada superficial do cátodo, aumentando sua densidade de defeitos no reticulado, promovendo a difusão interna dentro da camada.
- O impacto iônico aumenta a dissociação de espécies reativas (N , N_2^* , N_2^+ , NiH_j , $(NiH_j)^+$, etc.) adsorvidas, intensificando as reações químicas que levam a formação de nitretos na superfície do cátodo (nucleação e crescimento).
- Dessorção de partículas ejetadas de impurezas absorvidas, que proporcionam superfícies de substratos mais limpos pela reatividade química.
- Dissipação de calor pelo bombardeamento das partículas.

II.3.1 – Emissão de elétrons secundários

Quando uma partícula colide com uma superfície sólida, um dos possíveis resultados é a ejeção de um elétron, e o número de elétrons ejetados por partícula incidente é denominado como coeficiente de elétron secundário. A emissão de elétrons secundários é atribuída ao bombardeamento de íons, elétrons, espécies neutras e fótons. Estes processos são importantes no processo da descarga luminescente, pois cada um deles pode oferecer elétrons para a descarga e ajudar, agindo contra o processo de perda de elétrons, tornando a descarga luminescente auto-sustentada, CHAPMAN (1980).

a) Bombardeamento por elétrons – A emissão de elétrons secundários devido ao impacto de elétrons com a superfície de um sólido depende da distribuição da sua energia, onde os elétrons primários podem ser espalhados elástica ou inelasticamente, dando lugar a liberação destes elétrons secundários. O processo de bombardeamento de elétrons, não se dá no cátodo, e sim no ânodo e nas paredes da câmara. O coeficiente de elétrons secundários δ , devido ao impacto com elétrons também depende da energia de bombardeamento destes, cujos valores são da ordem da unidade para metais limpos, e que é fortemente dependente da presença de contaminantes ou camadas absorvidas superficialmente, CHAPMAN (1980).

b) Bombardeamento por íons positivos – A emissão de elétrons secundários também é resultado do bombardeamento iônico da superfície do substrato.

Quando um íon se aproxima a uma superfície com alguma energia e com algum ângulo, este será neutralizado antes do impacto pela interação com os elétrons do reticulado da superfície. Estas interações ocorrem internamente, menores que um diâmetro atômico da superfície e de fato envolvem dois elétrons do reticulado. Um elétron do reticulado é capturado por um íon como um elétron orbital, desta forma neutralizando o íon. O segundo elétron adquire o excesso de energia e momentum cedido pela neutralização do elétron, e pode, como um resultado ser ejetado da superfície, NASSER (1971).

Portanto, se um elétron é liberado junto ao cátodo, este formará uma avalanche de elétrons em direção ao ânodo, e após os elétrons ter sido absorvidos pelo mesmo, os íons positivos apenas terem iniciado seu movimento muito lento em direção ao cátodo.

Quando estes atingem o cátodo, cada um terá uma certa probabilidade de liberação de elétrons secundários, esta probabilidade será designada γ_i . As probabilidades de ejeção dependem sobre o tipo de íon, o tipo de material que é feito a superfície, a condição da orientação

cristalográfica do material, e o efeito da contaminação superficial, CHAPMAN (1980).

c) Bombardeamento por espécies neutras – Na bainha catódica, os íons energéticos freqüentemente colidem com espécies neutras elasticamente ou trocam carga, sendo que em ambos casos originam espécies neutras energéticas. Se estas espécies neutras possuírem energia suficientemente alta, poderão causar a emissão de elétrons secundários durante o bombardeamento da superfície, CHAPMAN (1980).

d) Bombardeamento por fótons – A ejeção de elétrons devido ao bombardeamento de fótons, normalmente é referida como fotoemissão, CHAPMAN (1980).

Os elétrons secundários são emitidos em intervalos de tempo muito curtos, já que os fótons se propagam com a velocidade da luz e a fotoemissão toma lugar entre os intervalos de tempo da ordem de 10^{-9} segundos, e estes tem um tempo de vida muito curto. Um retardamento na produção pode resultar quando os fótons se originam de partículas metaestáveis, das quais o tempo de vida é muito maior que estes do estado excitado.

Os fótons produzidos por colisões inelásticas no gás, são capazes de liberar elétrons do cátodo, e é necessário que a energia de excitação dos átomos ou moléculas do gás sejam maiores que a função trabalho da superfície do cátodo. Isto é verdadeiro para muitas combinações gás-cátodo. Todos os outros fótons tem origem no gás, porém tem energias menores que a função trabalho do cátodo, e não teram oportunidade de liberar elétrons secundários, NASSER (1971).

O coeficiente de emissão secundário fotoelétrico γ_p (energia de excitação) para a maior parte dos metais puros é da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} elétrons por fóton, com freqüências visíveis próximas a ultravioleta, que se dão principalmente por causa de que os fótons são normalmente refletidos eficientemente, CHAPMAN (1980).

II.3.2 – Sputtering

Na seção anterior ressaltou-se que a maior parte de quedas de potencial ocorrem próximas ao cátodo, com alta aceleração de elétrons e íons positivos. Ambas espécies ganham bastante energia nesta região; os elétrons dissipam sua energia na parte brilhante da luminescência negativa, e os íons positivos na produção de novos elétrons no cátodo. No entanto, os íons positivos possuem mais energia do que eles precisam para emissão de elétrons. Este excesso de energia cinética será distribuída sobre o cátodo, levando a desintegração continua da superfície deste mesmo, devido a perda de partículas que estão normalmente em estado neutro. Este fenômeno é conhecido como **pulverização catódica (sputtering)**, ENGEL (1965).

No caso da nitretação por plasma as partículas ejetadas do cátodo são depositadas sobre a superfície deste mesmo, que vem a ser revestido com uma fina camada de metal, comprimindo esta superfície. A espessura desta camada aumenta com o tempo de operação da descarga luminescente, CHAPMAN (1980).

O mecanismo exato pelo qual os átomos são ejetados de uma superfície sob bombardeamento iônico não é bem conhecido, no entanto pode-se deduzir alguns dos detalhes das interações envolvidas. Um íon é essencialmente do mesmo tamanho que um átomo, desta forma quando um íon colide contra uma superfície, este na verdade colide inicialmente com um átomo da superfície. Nas energias em que ocorre **sputtering** significativo, a troca de energia entre o íon incidente e um átomo da superfície é muito maior que ambas energias, de coesão ou vibracional dos átomos do reticulado. Como uma consequência, átomos vizinhos não se tornam envolvidos na colisão primária, desta forma a colisão primária é estritamente binária, com a partícula incidente cedendo uma fração significativa da sua energia primária ao átomo atingido e restando a fração restante.

Isto é o mais comum no **sputtering** em que os íons são incidentes sobre a superfície bombardeada na direção paralela a superfície normal.

Neste caso, se a massa do íon incidente é menor que a massa do átomo da superfície com o qual ele colide, e se a colisão é frontal ou quase frontal, o íon incidente rebotará recuando da superfície. Este é o caso representado no evento A da figura 5. O átomo da superfície envolvido em tal colisão, será forçado a penetrar na direção do interior da superfície. Todos os outros casos são similares ao evento C da figura 5, onde ambos, íon incidente e o átomo atingido permitem o ponto de colisão ao longo da trajetória em direção para o interior da superfície. Se o íon incidente é de maior massa que o átomo atingido, ambos, íon e átomo permitiram o ponto de colisão em direções para o interior da superfície, apesar de ser a colisão frontal ou oblíqua. Consequentemente tem-se pelo menos um e normalmente duas partículas deslocando-se em direção ao interior da superfície, com energias que são menores que a energia primária do íon incidente, porém ainda muito maior que as energias do reticulado. Observe-se na figura 6, que o átomo não será ejetado da superfície como um resultado direto da colisão primária. Para um átomo ser ejetado da superfície, ele deve adquirir um componente da velocidade na direção oposta a direção da velocidade original do íon incidente. Como indicado no evento C da figura 6, o maior ângulo possível entre o vetor momentum original do íon, e o subsequente vetor momentum do átomo atingido é 90° , e neste caso o vetor momentum ou a velocidade do átomo atingido é zero. Portanto, o átomo da superfície não pode adquirir um componente de velocidade numa direção distante da superfície como um resultado direto da colisão primária. O resultado direto da colisão primária será pelo menos uma e normalmente duas colisões binárias secundárias internas, porém ainda próximas da superfície.

Segundo CHAPMAN (1980), o processo de **sputtering** é freqüentemente comparado ao impacto num jogo de bilhar tridimensional jogado com átomos.

Usando esta analogia, pode-se concluir que seria possível para átomos ejetados da superfície, como um resultado direto de um segundo grupo de colisões binárias. Considerando o evento B da figura 6 pode-se

observar que isto seria possível para ambos, o íon ou átomo atingido deixar o ponto de impacto com um ângulo maior que 45° (com respeito a velocidade do íon na direção original).

Figura 5 – Íons em incidência normal sobre uma superfície catódica, STUART (1983).

Figura 6 – Representação esquemática de três tipos de colisões entre um íon incidente e um átomo de superfície catódica, STUART (1983).

Portanto, isto deveria ser possível para uma colisão secundária no mesmo plano de movimento, resultar na partida de um átomo do reticulado, partir do ponto de impacto secundário com um ângulo maior que 45° .

Dois ângulos maiores que 45° somam um ângulo maior que 90° , desta forma este átomo do reticulado tem um componente de velocidade dirigido para fora da superfície, e consequentemente tem o potencial de existência ejetado. Ponderando novamente sobre esta questão, pode-se observar que tais átomos não podem ser ejetados paralelos a superfície normal; portanto, tais átomos não podem ser ejetados na direção

oposta a direção do íon incidente. Isto requereria duas deflexões de 90° , e pelo menos uma destas envolveria um átomo do reticulado sendo desviado a 90° e adquirindo velocidade zero no processo. Um átomo com velocidade zero pode nem causar ejeção nem ser ejetado. Se aprofundarmos mais esta analogia podemos concluir que os átomos ejetados do cátodo poderiam ser ejetados mais fortemente em direções distantes da superfície normal, porém este não é o caso. Isto tem sido encontrado que no caso da incidência normal do íon em energias de nosso interesse, os átomos são ejetados da superfície essencialmente na distribuição do cosseno. Isto é interessante em que a direção mais provável da ejeção é exatamente a direção oposta a direção do íon incidente. Evidentemente a energia recolhida pelo íon incidente é desta forma distribuída aleatoriamente por múltiplas colisões antes da ejeção de um átomo, no qual o vetor momentum incidente é completamente perdido e não tomam parte na ejeção. Deve-se levar em consideração que este resultado é somente para o caso de bombardeamento iônico em incidência normal.

Em algumas situações, o bombardeamento iônico pode ser incidente sobre a superfície em ângulos oblíquos. Neste caso há uma alta probabilidade para a pulverização catódica (**sputtering**) resultar das colisões primárias entre o íon incidente e o átomo da superfície com o qual colidiu inicialmente. No caso da incidência oblíqua, o vetor momentum incidente exerce uma forte influência no padrão de ejeção, e os átomos emitidos, são ejetados muito fortemente na direção oposta à superfície. O **sputtering** (pulverização catódica), isto é, o número de átomos ejetados por íon incidente pode ser tanto como ordem de magnitude maior no caso de incidência oblíqua do que no caso da incidência normal do bombardeamento iônico.

Portanto, é provável que parte de estes resultados da retenção parcial do vetor momentum original, realize subseqüentes colisões e a outra parte de fato de estas subseqüentes colisões ocorreram mais próximas a superfície que no caso da incidência normal do íon.

Muitos fenômenos podem ocorrer como um resultado do bombardeamento iônico de uma superfície, dependendo sobre a superfície, o íon, a energia, e muitos outros fatores.

II.3.3 – Dissipação de Calor

Durante o processo de aquecimento a energia cedida para a peça de trabalho pelo bombardeamento iônico e por outras fontes, é usada em parte para aquecer os componentes (cátodo) até a temperatura de tratamento e o restante é dissipado por condução, convecção e radiação, RUSSET (1994).

Portanto a temperatura da peça de trabalho numa certa área, sob condições de operação estabelecidas, é determinada pelo equilíbrio entre a potência cedida ao componente (cátodo), através da ação de íons e espécies neutras, e a potência dissipada por condução, convecção e radiação (P_c , P_{cv} , P_r). Esta condição de equilíbrio pode ser obtida numa temperatura localizada maior ou menor, dependendo sobre a geometria dos componentes, sua disposição com respeito a câmara, pressão de operação, etc; RUSSET (1990).

Na troca térmica entre a peça de trabalho e a câmara de tratamento, o equilíbrio físico pode ser expressado pela seguinte equação, RUSSET (1991) :

$$P_{pt} = mc \frac{\Delta T}{\Delta t} + P_c + P_{cv} + P_r \quad (19)$$

Onde $mc \Delta T/\Delta t$ representa a quantidade de calor recebida pelo cátodo, que anteriormente citamos como energia ou potência cedida aos componentes (cátodo).

Quando a temperatura de tratamento é atingida ($\Delta T = 0$), a potência total (P_{pt}) é dissipada na parede da câmara. Esta potência representa exatamente uma parte da potência total da descarga. A eficiência

do mecanismo de aquecimento do cátodo pelo bombardeamento de íons e espécies neutras é determinado pela relação entre a potência diretamente induzida no cátodo (P_{pt}) e a potência total da descarga (P_{td}), como apresentado a seguir:

$$\eta = \frac{P_{pt}}{P_{td}} \quad (20)$$

As fórmulas matemáticas para as densidades de fluxo de calor, correspondentes aos mecanismos de transferência de calor, condução, convecção e radiação, são dadas por:

$$q_c = \frac{K (T_{pt} - T_{pc})}{d} \quad (\text{geometria plana}) \quad (21)$$

$$q'_c = \frac{K (T_{pt} - T_{pc})}{r_1 \ln r_2/r_1} \quad (\text{geometria cilíndrica}) \quad (22)$$

$$q_{cv} = h (T_{pt} - T_{gas}) \quad (23)$$

$$q_r = \epsilon_i \cdot F_g \cdot \sigma (T_{pt}^4 - T_{pc}^4) \cdot (1 - \rho)^n \quad (24)$$

Onde:

- K = condutividade térmica do gás;
- T_{pt} = temperatura da peça de trabalho;
- T_{pc} = temperatura da parede da câmara;
- r_1 = raio da peça de trabalho;
- r_2 = raio da câmara;

d	=	distância peça de trabalho - parede da câmara
h	=	coeficiente de convecção térmica
ϵ_i	=	coeficiente de emissividade da superfície;
F_g	=	fator geométrico;
σ	=	constante de Stefan-Boltzmann
ρ	=	coeficiente de reflexão da blindagem
n	=	número de blindagens.

Embora a maior quantidade de suprimento de energia para a peça de trabalho é dissipada por radiação, uma parte significativa é perdida por condução e convecção.

Conforme os estudos de HOLMAN (1986), o coeficiente de emissividade (ϵ_i) e o fator geométrico (F_g) mudam significativamente os valores da potência irradiada, dependendo sobre a natureza e condição da superfície, tão bem como sobre a temperatura das peças adjacentes. Em tratamentos termoquímicos por plasma, este efeito pode levar a desuniformidade de temperatura da peça de trabalho.

De acordo com RUSSET (1991), o coeficiente de emissividade (ϵ_i) pode variar de 0,2 - 0,4 , para superfícies polidas, a 0,8 - 0,95 para superfícies oxidadas. Desta forma as diferentes condições superficiais das peças do trabalho, levam a diferenças significativas na distribuição de suas temperaturas. O fator geométrico (F_g) reduzirá o fluxo térmico na superfície da peça de trabalho, principalmente quando esta apresenta, zonas face a face, como no caso de peças com geometria complexa contendo furos e ranhuras.

III – NITRETAÇÃO POR PLASMA

A utilização de plasmas para tratamento de superfícies de aços já é conhecida há muitos anos. Embora tais tratamentos tenham sido usados para produzirem superfícies duras sobre componentes para uso militar na década de 40, sua aplicação comercial foi muito limitada até a década de 70, GREENE (1994). No passado seu uso industrial apresentou dificuldades, devido ao fato de que esta tecnologia era cara, e de difícil manuseio. Alguns destes problemas foram: operação do processo realizada somente por pessoas especializadas, as grandes cargas de trabalho sem resultados reprodutíveis, a distribuição da temperatura no interior da carga de trabalho, superaquecimento de pequenas peças, danos superficiais pela formação de arcos, efeito de cátodo oco, (GRÜN, 1990). Os recentes avanços em componentes de eletrônica de potência produziram uma rápida expansão de aplicações (GREENE, 1994). Com o suprimento da potência pulsada dc, a maior parte destes problemas industriais foram resolvidos, GRÜN (1990).

Os elementos de aquecimento que podem aquecer as peças até as temperaturas de tratamento, são opcionais para a nitretação por plasma, podendo a temperatura ser obtida somente com a energia do plasma.

Atualmente, a maior parte de unidades usam elementos de aquecimento auxiliar para levar as peças a temperatura de nitretação. Isto reduz o tamanho e complexidade do gerador de potência do plasma, e melhoram a uniformidade da temperatura, GREENE (1994).

Com o crescente interesse em problemas ambientais, os processos por plasma, tornaram-se particularmente adequados às indústrias, substituindo os processos convencionais, principalmente por evitarem problemas de poluição e reduzirem os custos de produção, REMBGES & OPPEL (1993).

Segundo KOVACS (1990b), a tendência na construção de equipamentos tem mostrado avanços significativos. Isto é atribuído ao tratamento por múltiplos processos, num mesmo equipamento. Estes tratamentos incluem os processos de difusão por plasma, tais como nitretação e cementação por plasma, realizados em conjunto com outros processos, tais como implantação iônica, e processos de revestimento (deposição química de vapor (CVD) e deposição física de vapor (PVD), além de sinterização).

Os fabricantes destes equipamentos reportam que estas unidades de tratamento de múltiplos processos, tem quatro câmaras, e oferecem controles microprocessados, que asseguram o controle dos parâmetros de processo, e anormalidades durante o tratamento.

Os principais fabricantes de equipamentos de nitretação por plasma são apresentados na figura 7, KOVACS (1990b). Atualmente os plasmas são usados para aplicação de revestimentos para resistência ao desgaste e corrosão, para melhorar propriedades decorativas e eletrônicas, e para melhorar processos difusivos em altas temperaturas, usados para melhorar propriedades superficiais do material, tais como dureza e resistência a fadiga, (GREENE, 1994).

<u>Construtores de Equipamentos</u>		
USA – Construtores de Equipamentos		
Elatec	Mass	
Abar/Ipsen	Penn	
Seco Warwick	Penn	
VFS	Penn	
Wellman	Ind	
Beamalloy	Ohio	
Consarc	NJ and Scotland	
Surface Combustion	Ohio	
 <u>Oficinas comerciais produzindo seus próprios equipamentos</u>		
Sun Steel	Mich	
Advanced Metal Technology	Texas	
MPT	Cal/Texas/Alemanha	
<u>Canadá</u>	<u>Alemanha</u>	<u>Japão</u>
Iontec	Klockner	NDK
	Eltro	
	MPT	
	Plasma Technik	
	Surface Combustion	
 <u>França</u>	 <u>China</u>	
BFI	Schanghi Electric	
	Furnace Company	

Figura 7 – Principais companhias produtoras de equipamentos de nitretação por plasma, KOVACS (1990b).

III.1 – EQUIPAMENTO INDUSTRIAL

Um sistema básico de nitretação por plasma compreende como principais elementos: uma câmara de vácuo (retorta do forno), uma fonte de alimentação elétrica, um sistema de distribuição de gases e uma bomba de vácuo.

A figura 8a apresenta uma foto do equipamento em operação industrial na BRASIMET. Este reator de nitretação por plasma, foi adquirido da ELTROPULS da Alemanha.

Figura 8a – Vista frontal do reator de nitretação por plasma ELTROPULS, instalado na BRASIMET.

Observa - se que ao lado esquerdo da câmara, se localiza na posição A uma soleira onde é apoiada a peça, que é isolada eletricamente. O carregamento das peças na soleira A, é feito enquanto se está utilizando a soleira B. O acionamento vertical da câmara, é feito por um pistão hidráulico, conforme é mostrado na foto correspondente à figura 8b.

Figura 8b – Vista lateral do reator de nitretação por plasma, instalado na BRASIMET.

Figura 8c – Esquema do reator de nitretação por plasma ELTROPULS, instalado na BRASIMET, HUCHEL & DRESSLER (1994).

A figura 8c complementa as figuras 8a e 8b, e mostra esquematicamente os componentes do reator.

Este reator é composto de uma câmara com aquecimento próprio (5 zonas de aquecimento auxiliar) medindo 750mm de diâmetro e

2000mm de altura, onde as peças podem ser tratadas em grande quantidade ou isoladamente, dependendo do seu tamanho, e a carga máxima é de 2.000 kg.

Observa-se na figura 8c que o reator é um forno do tipo campânula. O sistema de nitretação por plasma inclui além da retorta do forno com aquecimento, a bomba de vácuo com um controlador de pressão parcial, e um controlador do processo, HUCHEL & DESSLER (1994).

VEDRAMIN (1995)¹, destaca que o controle e monitoramento dos parâmetros de processo como pressão, tempo, temperatura (carga e retorta do forno), tensão, corrente, composição de gases, taxa de aquecimento e resfriamento, é completamente automatizado. O resfriamento pode ser executado sob três condições: 1 - vácuo; 2 - gás (N_2); 3 - gás (N_2) com trocador de calor (resfriamento rápido).

De acordo com PINEDO (1996), neste reator o aquecimento não é fornecido apenas pela potência do plasma. Pelo contrário, a tecnologia de parede aquecida, disponível, permite realizar o processo de nitretação com plasma de menores intensidades, visto que o aquecimento é realizado pela parede do reator, permitindo que o plasma desempenhe o papel nitretante, com economia substancial de energia pelo trabalho com potências de plasmas inferiores. Neste processo, a temperatura entre a parede do reator e as peças em processo não é superior a 5°C.

CRUMMENAUER (1995), esclarece que o método ELTROPULS usa voltagens pulsadas ao invés de corrente contínua, e que a altura regulável de pulsos, taxa de duração e repetição destes, garantem a alta eficiência do sistema; permitindo tempos de interrupção menores que 2 μ s e repetição de frequências até 10kHz.

O esquema da instalação é complementado na figura 8d, onde a câmara é um forno de parede quente com vários circuitos de aquecimento independentes. O conceito de parede quente com resfriamento adicional a ar, permite restabelecer o circuito da temperatura da parede e seu gradiente numa ampla faixa de potência na câmara. A potência do plasma é controlada num método de operação padrão, pelo ciclo de trabalho.

Este reator de nitretação por plasma possibilita a deposição de TiN após o ciclo de nitretação, constituindo-se a camada nitretada numa camada DUPLEX.

Este processo é denominado PACVD (deposição química de vapor assistida por plasma).

Figura 8d – Esquema da instalação de nitretação por plasma ELTROPULS utilizada na BRASIMET, CRUMMENAUER (1995).

III.1.1 – Câmaras para plasma com temperatura de parede controlada e não controlada

Em vários trabalhos as condições acima são descritas como câmaras de parede quente ou parede fria. Estas denominações são enganosas uma vez que a parede externa pode ser tocada pelo operador em ambos os casos, REMBGES & OPPEL (1993).

Um sistema de nitretação por plasma incorpora uma câmara de vácuo de aço inóx, cilíndrica ou retangular de parede quente ou fria, parede simples ou dupla. Segundo REMBGES (1993), as câmaras de parede quente são resfriadas sem ar forçado ou câmaras com pouco isolamento; e as câmaras de parede fria são resfriadas, com água ou ar forçados. Sob uma mesma configuração da carga, os mesmos resultados serão obtidos sempre que a temperatura interna da parede útil (blindagem térmica) for a mesma. Este importante fenômeno permite a construção de dois tipos diferentes de câmara. O primeiro tipo de câmara têm a temperatura da parede útil sem controle; e o segundo tipo permite o controle, ou regulação da temperatura da parede.

III.1.1.1 – Câmaras para plasma com temperatura de parede útil não controlada

De acordo com REMBGES (1993), as câmaras para plasma que tem a parede útil sem controle, são receptáculos com uma ou várias blindagens térmicas na parte interna, minimizando a perda de calor da carga. Na parte externa destes receptáculos, o sistema de resfriamento de água ou ar pode impedir a parede externa de ficar muito quente. As câmaras do mesmo sistema são receptáculos que não tem blindagem térmica na parte interna, mas são isoladas tanto na parte interna como na parte externa por um material especial de baixa capacidade calorífica.

Quando a câmara é resfriada (menos que 40°C) na parte externa e a câmara de parede fria é equipada com blindagens térmicas na

parte interna, a maior parte de blindagens térmicas internas alcançam uma temperatura de 300°C a 450°C, dependendo da temperatura da carga. Estes tipos de câmaras são normalmente equipadas somente com duas blindagens térmicas, o que significa um consumo de energia um pouco maior, mas com maior segurança na produção, devido ao fato da densidade de potência não ser crítica e superior. As câmaras com isolamento tanto na parte externa ou parte interna normalmente tem reduzido consumo de energia. De acordo com o efeito da densidade de potência, estas câmaras permitem menor área superficial a ser tratada, e o carregamento é crítico, para não resultar nitretação com menor uniformidade.

A figura 9 mostra uma instalação de nitretação por plasma, com câmara de parede fria, parede simples e com aquecimento direto por plasma (O'BRIEN, 1991).

III.1.1.2 – Câmaras para plasma com temperatura de parede útil controlada

REMBGES (1993), esclarece que sempre que a temperatura da área superficial próxima à carga é controlada e regulada pela resistência ou um aquecedor de plasma (aquecedor do cátodo), a perda de calor e a uniformidade da temperatura da carga pode ser controlada. Aquecedores a resistência são instalados de modo idêntico na parte interna ou externa. Um aquecedor a resistência na parte externa pode ser isolado. Se há um espaço no meio, ar refrigerado pode ser soprado através de um percurso controlado, permitindo um aumento na densidade de potência na carga, se requerido. É possível obter melhor uniformidade nas temperaturas, separando as zonas de aquecimento em vários setores. Uma possibilidade similar existe também com um aquecedor de cátodo.

Separadas as blindagens térmicas são conectadas a fonte de potência e são independentemente ligadas ou desligadas de acordo com a distribuição da temperatura medida.

A figura 10 mostra uma instalação de nitretação por plasma, com câmara de parede quente, parede dupla e aquecimento auxiliar, NELLAND PENNINGTON (1994).

Figura 9 – Instalação de nitretação por plasma com câmara de vácuo parede fria (simples), aquecimento por plasma, O'BRIEN (1991).

Figura 10 – Câmara de vácuo parede quente (dupla) e aquecimento auxiliar para nitretação por plasma SECO/warwick, NELLAND PENNINGTON (1994).

III.1.2 – Influência do projeto da câmara

Na opinião de CRUMMENAUER (1995), as temperaturas são governadas pela lei da radiação e a disposição geométrica; fatores de emissão da peça de trabalho e parede são importantes. Isto é muito aplicado se ambas peças estão na mesma temperatura, por causa da densidade de corrente estável, e a potência do plasma por superfície, é muito diferente. Portanto, a corrente total ou distribuição de energia pode ser a mesma.

A figura 11 mostra o diagrama da potência específica necessária versus a dimensão da câmara. Pode observar - se, que uma densidade de corrente diferente por um fator de 5 pode aparecer. Isto tem um efeito sobre a atividade do nitrogênio.

CRUMMENAUER (1995), afirma que após a formação da camada branca a metalurgia na parte interna, depende pouco sobre os parâmetros do plasma. Isto é inexpressivo, se a câmara de plasma é exposta à temperaturas superiores. As peças de trabalho podem ser fundidas se esta temperatura é mantida, se a parede não é superaquecida, e se a capacidade máxima de distribuição de energia for bastante alta.

Os últimos dois itens não são problemas, por causa que eles podem ser influenciados por uma ou mais blindagens de radiação.

As temperaturas menores de tratamento dependem sobre a potência, onde para uma dada carga, um revestimento luminescente completo é alcançado. Para as descargas pulsadas na temperatura da câmara, geralmente a difusão é limitada em temperaturas menores de tratamento.

Figura 11 – Densidade de corrente necessária para alcançar 500°C, como uma função dos diâmetros da peça de trabalho em relação ao diâmetro da câmara, para diferentes fatores de emissão, CRUMMENAUER (1995).

III.1.3 – Gerador de potência

O projeto da fonte de potência é quem define completamente as características do sistema de nitretação por plasma. A compreensão dos princípios subjacentes da descarga luminescente, ajuda a identificar as exigências da fonte de potência (STRÄMKE & DRESSLER, 1995).

O suprimento de energia é usado para estabelecer uma polarização entre as peças de trabalho e as paredes da câmara.

VERMA & PODOB (1985), nos fazem lembrar, que os equipamentos mais antigos de nitretação por plasma usavam fontes de tensão dc para obter a descarga luminescente. Este suprimento de energia era desfavorável quando operava nas frações inferiores da região luminescente.

Para penetrar furos cegos e tratar peças com geometria complexa, é necessário trabalhar numa faixa de potência maior. Na fonte de tensão dc quando é aplicada corrente muito alta, pode ocorrer a formação de arco e superaquecimento localizado. Os novos geradores de plasma incorporam um sistema de chaveamento transistorizado que utilizam

freqüências entre 1000 e 10000 Hz. Os impulsos no suprimento de energia geram um alto nível de energia no plasma, com alta voltagem e baixa corrente. Esta característica do suprimento de energia elimina a formação de arco, e o efeito do cátodo oco. A vantagem, é que no processo se trabalha sem risco de superaquecimento, no tratamento de peças com geometria complexa, que exigem penetração em furos.

III.1.3.1 – Influência da densidade de potência

Para produzir reações no plasma numa descarga luminescente, densidades de potência máxima ou mínima são requeridas. As densidades muito baixas produzem camadas sem uniformidade.

Isto é independente do tipo de fonte de potência usada (dc, pulsada dc, baixa freqüência 1-10kHz, ou alta freqüência acima de 30kHz, para sistemas pulsados). Investigações estatísticas tem mostrado este comportamento.

Um resultado típico destas investigações é apresentado na figura 12. O gráfico mostra os perfis de dureza do aço 42CrMo4 após nitretação por plasma, com densidades de potência baixa e suficientemente alta, na mesma temperatura de 500°C por 12h. Observe-se que nos três casos, onde a densidade de potência é muito baixa, a nitretação é insuficiente, independente do tipo de fonte de potência, REMBGES & OPPEL (1993).

REMBGES (1993), afirma que para evitar o superaquecimento, o projeto da câmara deve assegurar a energia mínima requerida produzida pelo plasma, que pode ser irradiada para a parede útil da mesma. Por causa do que a pressão numa câmara de nitretação por plasma, é abaixo de 10 mbar, somente ocorre radiação entre a carga e a parede útil da câmara. A energia irradiada Q_r pode ser facilmente calculada usando a Lei de radiação de Planck's:

$$Q_r = \sigma (\epsilon_1 / \epsilon_2) (F_1/F_2) (T_c^4 - T_p^4) \quad (25)$$

Onde ϵ_i são as emissividades da área da carga e a área da superfície da parede útil. F_i são as áreas superficiais de ambos, carga ou área superficial, onde o calor é irradiado.

Esta área é chamada de parede útil da câmara, e a blindagem térmica que é colocada no lado interno da câmara, que é aquecida diretamente por T_p da temperatura de carga T_c .

Numa dada carga isto é óbvio, que a perda de energia ou calor que tem sido gerada pela fonte de plasma, é somente influenciada pela diferença entre a temperatura da carga T_c e a temperatura da parede útil da câmara.

Figura 12 – Perfis de dureza obtidos de 42CrMo4 após nitretação por plasma, com diferentes fontes e densidades de potência, REMBGES (1993).

III.1.4 – Sistemas de transmissão de calor e aquecimento

O ciclo de nitretação por plasma consiste das seguintes etapas:

- Carregamento e descarregamento
- Bombeamento para obter baixas pressões
- Aquecimento
- Tratamento de nitretação
- Resfriamento

O carregamento e descarregamento é realizado de acordo com as exigências das peças de trabalho. O arranjo da carga influencia a distribuição da temperatura, por causa de que num vácuo de menos que 10mbar não há convecção; somente ocorre radiação. Além disso, deve ser tomado cuidado no arranjo das peças de trabalho para que estas suportem suas áreas de contato, sendo minimizadas para reduzir efeitos de blindagem e mascaramento.

Após o bombeamento para obter baixas pressões, o aquecimento inicial da carga pode ser realizado na câmara de nitretação por plasma, pelo uso de três sistemas diferentes, ou uma combinação destes:

- a) Convecção
- b) Radiação
- c) Aquecimento direto por plasma

a) **Convecção:** Este tipo de aquecimento é realizado numa câmara à vácuo em pressões levemente abaixo da pressão atmosférica, usando nitrogênio puro. O gás é aquecido por elementos resistivos e é circulado na câmara pelo acionamento de uma ventoinha. Dentre os fatores mais importantes para a transferência de calor dos elementos resistivos para a peça de trabalho destacam-se, o coeficiente de transmissão de energia térmica do gás, a capacidade calorífica do gás, e a velocidade das moléculas do gás através dos elementos resistivos e a superfície da peça de trabalho. Durante o processo de nitretação ocorrem perdas de

calor através das paredes da câmara, e pelo tanto estas devem ser isoladas cuidadosamente, para garantir a eficiência do processo de aquecimento, REMBGES & LÜHR (1990).

- b) Radiação:** Este sistema de aquecimento é realizado numa câmara de vácuo em baixas pressões (≤ 100 torr), onde não há convecção significativa. A carga das peças de trabalho a ser aquecida é cercada por elementos aquecedores. Estes elementos podem ser resistivos ou uma blindagem interna (aquecedor catódico), a qual é aquecida pela descarga luminescente (plasma). Há três pontos importantes na transferência de calor dos elementos de aquecimento para as peças de trabalho; que são, as diferenças de temperatura entre a carga e os aquecedores, e a razão das áreas superficiais da carga para o aquecedor e seus coeficientes de emissão. Com a diminuição da diferença de temperatura, a eficiência da transferência de calor é reduzida. Geralmente, a disposição do aquecedor catódico em volta da carga dá uma maior área superficial, ao contrário dos elementos resistivos que dão uma área efetiva menor ($\leq 50\%$). Portanto, o aquecedor catódico fornece uma maior transferência de calor que os elementos resistivos.
- c) Aquecimento direto por plasma:** Este aquecimento é realizado na câmara de vácuo em baixas pressões (≤ 10 torr), utilizando apenas o plasma como meio de transmissão de calor sobre a peça de trabalho. A descarga luminescente ocorre quando a voltagem dc ou pc é aplicada entre a câmara, como ânodo, e a peça de trabalho como cátodo, sob baixa pressão numa atmosfera de nitrogênio. O nitrogênio na câmara é ionizado, emite elétrons (carregados negativamente) que se movem em direção a parede da câmara, e os íons de nitrogênio (carregados positivamente) se movem em direção à peça de trabalho. Estes são acelerados em alta velocidade pela acentuada queda de tensão em frente ao cátodo e bombardeiam a peça de trabalho. A energia cinética dos íons em alta velocidade é convertida pelo

bombardeamento íon/plasma em energia térmica, a qual não somente aquece a superfície da peça de trabalho, mas também implanta íons em parte desta superfície, DENTON (1990).

Comparado aos outros métodos mencionados, este possui a maior transferência de calor, por causa de que é independente da temperatura existente. A limitação da transferência de calor é dada pela condição da instabilidade do plasma em função da descarga elétrica, REMBGES & LÜHR (1990).

O sistema mais eficiente é uma combinação do sistema b) e c). No sistema b), o aquecedor catódico, é usado em variações de temperatura menor, e o aquecimento direto é usado em temperaturas maiores que 300°C, até o ponto de regulação de tratamento, REMBGES & LÜHR (1990).

III.1.5 – Influência da composição do gás e pressão

A homogeneização dos gases no processo de nitretação por plasma, é feita através de um sistema de distribuição (misturador de gases), acoplado ao painel de controle, O'BRIEN (1991).

Normalmente o gás de processo é uma mistura de hidrogênio e nitrogênio. Se existe alguma exigência metalúrgica com relação ao carbono, metano pode ser adicionado. O hidrogênio pode ser usado com o propósito de limpeza ou onde a luminescência é usada para aquecimento sem nitretação, BOYER (1987).

A composição do gás tem uma forte influência sobre a estrutura da "Camada branca". Diferentes camadas brancas, monofásicas ou polifásicas podem ser obtidas pela variação da quantidade de hidrogênio, nitrogênio e carbono na atmosfera de processo, ZLATANOVIC & TOMCIK (1984). A nitretação por plasma normalmente é realizada em níveis de pressão de 1 a 10 torr, exigindo meios de regulação destes níveis de pressão. O controle é realizado em dois estágios, sendo o primeiro uma

válvula agulha motorizada sobre a linha de admissão da câmara, em série com o sistema de distribuição de gás no painel de comando, que controlam proporcionalmente o fluxo de gás até o nível máximo. Neste estágio, uma outra válvula atua em sentido contrário sobre a linha de evacuação entre a câmara e a bomba de vácuo que controla a quantidade de gás sendo evacuada até a pressão desejada - set point, O'BRIEN (1991).

BOYER (1987), destaca a importância da pressão durante o processo de nitretação por plasma, concluindo que a espessura da camada luminescente (envolve a peça como uma luva) próxima a superfície catódica é determinada pela pressão do gás. Neste contexto quando a camada luminescente se torna bastante espessa, se une à superfície catódica oposta, coalesce e a densidade de corrente aumenta acentuadamente. Esta condição é conhecida como descarga do cátodo oco ou descarga em furos, e produzem aquecimento intenso local que pode prejudicar a peça de trabalho. Isto acontece quando a pressão do gás é mantida em valores muito baixos.

Em pressões muito altas, a camada luminescente se torna escassa (fina) e pode conformar os contornos da superfície dentro de uma cavidade. Desta forma a descarga em furo é evitada e as superfícies internas são nitretadas. O sucesso da nitretação em furos tão pequenos como 3mm requer uma pressão em torno de 7 torr. Por exemplo, um furo cego de 3mm pode ser nitretado uniformemente sobre uma profundidade axial de 40mm.

EDENHOFER (1974a), por sua vez esclarece que os processos de pulverização catódica (sputtering) e condensação, dependem grandemente do tipo de mistura gasosa usada na nitretação. Além disso, sua relação mútua pode ser influenciada pela variação de outros parâmetros de tratamento tais como pressão e voltagem.

Se por exemplo, a pressão do gás é ajustada num valor muito baixo (densidade das partículas reduzidas), haverá um maior caminho médio e uma menor probabilidade de colisões. Os átomos arrancados podem desta forma se moverem numa grande distância fora da superfície da peça de

trabalho. Isto quer dizer que a possibilidade de retrodifusão é reduzida. Se a pressão do gás na câmara for maior, a retrodifusão aumentará. Disto pode-se concluir, que a regulação da pressão do gás pode ser usada para controlar a espessura da "camada branca".

RUSET (1990), investigou o efeito da pressão na câmara, utilizando equipamentos de nitretação por plasma com aquecimento auxiliar, e com aquecimento direto por plasma; ambos com potência induzida. Observou que as perdas por condução, convecção e radiação são as mesmas em ambos casos, e que as condições de pressão e fluxo de gás permanecem inalteradas.

Na investigação, o efeito da pressão sobre o aquecimento auxiliar, potência induzida, e sobre condições de estado constante para manter a mesma temperatura da peça de trabalho, decorrente da potência perdida por condução e convecção, foram determinadas sob diferentes pressões em hidrogênio e nitrogênio.

RUSET (1990), obteve os resultados apresentados na figura 13, onde devido a alta condutividade térmica do hidrogênio, a perda por condução e radiação atinge 28% da potência total e somente 3,2% para o caso do nitrogênio. Embora o aquecimento auxiliar - potência induzida, mantenha a mesma temperatura em atmosfera de nitrogênio, seria esperado ser menor que em hidrogênio, e os experimentos provaram o contrário. Em hidrogênio a 5×10^{-5} torr, a potência requerida para manter a temperatura constante de 550°C é 443W, e com o nitrogênio, na mesma pressão, esta potência é 1017W. Isto pode ser explicado pelo forte aumento no coeficiente de emissividade superficial devido a impurezas de nitrogênio industrial que foi usado.

Figura 13 – Perdas devido a condução e convecção, como consequência da percentagem da potência total fornecida, em função da pressão de hidrogênio e nitrogênio, RUSET (1990).

RUSET (1991), também pesquisou a influência da pressão sobre a eficiência da energia e sobre a potência específica requerida para uma temperatura de tratamento de 550°C em N_2 e H_2 , e os resultados são apresentados na figura 14. Em ambos casos, a variação da pressão de 3 torr a 8,6 torr levou a um aumento na potência específica por volta de 40%, uma vez que a eficiência da energia é quase sempre constante (75%) para hidrogênio, e diminui de 90% para 62% para nitrogênio. Neste contexto, pode-se concluir do ponto de vista energético, que o desempenho de nitretação por plasma em baixas pressões (2 - 3 torr) se torna vantajoso. Isto é válido se a pressão de operação não for imposta pela geometria dos componentes ou pela realização de uma distribuição de temperatura não uniforme.

Figura 14 – Variação de (a) potência específica requerida e (b) eficiência da energia como uma função da pressão de hidrogênio e nitrogênio para uma temperatura de 550°C, RUSSET (1991).

III.1.6 – Controle microprocessado

Os controles baseados em microprocessadores, tem melhorado grandemente a qualidade em tratamentos térmicos, e especialmente na nitretação por plasma, CREAL (1983). A introdução de um microprocessador equipado com periféricos industriais numa instalação de nitretação por plasma, conduz a melhora do desempenho, pela otimização de vários parâmetros e pelo funcionamento de todo o sistema, sem intervenção humana, COLLIGNON (1986).

Os parâmetros a serem controlados incluem a taxa de aquecimento, composição da mistura gasosa, pressão do gás, temperatura e tempo de nitretação. Os parâmetros complementares de automação incluem, armazenamento exato dos registros, assistência na manutenção do equipamento, e a capacidade para interfacear com um computador

hospedeiro, o qual pode controlar um outro número de operações, relacionados ao processo do nitretador por plasma; entre os quais pode-se citar, um sistema de manuseio de material automático, gráficos de fácil entendimento que permitem ao operador num relance ver a situação do sistema. Um teclado permite a programação individual dos parâmetros. Os softwares incorporam uma série de alarmes e auto diagnósticos em casos de perda de potência, perda de fluxo de água, superaquecimentos, e pressão de gás. Estes programas asseguram a identificação de alguns problemas, permitindo a correção dos parâmetros, VERMA & PODOB (1985).

COLLIGNON (1986), explica que após o carregamento da câmara, o operador viabiliza a entrada dos parâmetros de processo via micro, como segue:

- Duração.
- Temperatura.
- Pressão.
- Taxa de aquecimento.
- Composição da mistura gasosa.

As várias fases da automatização do ciclo são:

- a) Estabelecimento do vácuo inicial.
- b) Despassivação iônica das peças em hidrogênio, com variação de potência como função do estado superficial.
- c) Controle da temperatura que se eleva em função das diferentes misturas.
- d) Introdução do gás de tratamento.
- e) Manutenção do nível de temperatura.
- f) Resfriamento, que pode ser lento (em vácuo) ou acelerado (com circulação forçada de gases).

III.2 – O PROCESSO DE NITRETAÇÃO E SUAS VANTAGENS

A nitretação por plasma é um processo termoquímico que gera um gradiente de concentração de nitrogênio sobre as superfícies do substrato metálico. Este gradiente de concentração resulta na formação de camadas de nitretos, associado com um gradiente de dureza e um perfil de tensão interna de compressão, que produzem uma notável melhora nas propriedades tribológicas e corrosão do material, PALACIOS et al. (1995).

BERMUDEZ et al. (1996a), chamam a atenção para as propriedades da camada nitretada, que geralmente são superiores as obtidas por outras técnicas de endurecimento superficial, e dentre suas vantagens, devem ser citadas as seguintes:

- Todos os processos de endurecimentos superficiais convencionais envolvem uma mudança na composição química das camadas superficiais através dos elementos carbono e/ou nitrogênio. Os processos de cementação ou cianetação dependem sobretudo de um tratamento térmico, após a mudança na composição superficial, para se alcançar a dureza desejada na superfície. No caso da nitretação, a dureza da camada superficial é devida a formação de compostos inerentemente duros. Devido a isto, nenhum tratamento térmico posterior é necessário.
- A nitretação é realizada a temperaturas inferiores às empregadas em cementação e as propriedades do núcleo são pouco afetadas, desde que se empregue os aços adequados.
- A dureza, resistência ao desgaste e a corrosão de componentes nitretados são superiores as obtidas pelos outros processos de tratamento. As peças nitretadas apresentam baixa tensão interna.
- Uma vez que têmpera ou tratamento térmico posterior não são requeridos, a distorção da peça é mínima, tornando o tratamento

adequado a componentes de máquinas. A nitretação oferece uma vasta combinação de propriedades que justifica seu uso para componentes a serem submetidos a condições de serviços severos.

Neste processo, um gás a baixa pressão (nitrogênio, nitrogênio + hidrogênio de 1 a 10 torr) é ionizado pela aplicação de uma voltagem com corrente contínua adequada, entre dois eletrodos. A peça a ser tratada constitui - se no cátodo (-) e a câmara no ânodo (+). Uma centelha circunda completamente a peça, independente de sua distância do ânodo. Íons positivos de nitrogênio são atraídos para a peça (-) e atingem a superfície com elevada energia cinética. O relaxamento desta energia aquece a peça até que ocorra também a nitretação. Quando o processo se desenvolve em baixas pressões, a descarga luminescente (plasma) possui um brilho de cor pink de pouca intensidade que é característico do material do cátodo e do gás. A medida que a pressão é aumentada, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do cátodo, até ser atingida uma condição favorável à nitretação, como é ilustrado na figura 15. A temperatura é controlada pela densidade de corrente, que pode ser regulada pela variação da voltagem imposta ao sistema.

Figura 15 – Foto obtida na BRASIMET durante a nitretação de engrenagens do aço DIN 16MnCr5. Condição apropriada do brilho da descarga luminescente para o processo.

A nitretação iônica destacou - se entre as demais devido aos seguintes fatores:

- Ausência de poluição ambiental, uma vez que utiliza apenas nitrogênio e hidrogênio.
- Alta eficiência energética, aquecendo somente a peça e baixo consumo de gases.
- Grande controle da estrutura da camada, que pode ser obtido pelo controle adequado das variáveis do processo. Uma camada monofásica γ' fina e tenaz ou uma espessa camada monofásica ϵ podem ser produzidas.

- Tempos mais curtos de tratamento, devido à presença no plasma de íons altamente energéticos e à transferência mais efetiva de nitrogênio do meio gasoso para a superfície metálica.
- Espessura uniforme da camada, uma vez que o plasma se distribui uniformemente nas áreas catódicas (peça), independente de sua distância do ânodo. Este fato, juntamente com a limpeza e despassivação pelo bombardeamento garantem uma transferência completa e uniforme de nitrogênio para a superfície da peça.
- Facilidade de mascaramento, para a nitretação de áreas selecionadas, utilizando-se no recobrimento da peça apenas chapas metálicas, nas áreas que não se deseja nitretar.
- Possibilidade de desnitretação, o que pode ser realizada pela manutenção da amostra nitretada em uma descarga somente de hidrogênio. Forma-se amônia gasosa, resultando na desnitretação.
- Nitretação a temperaturas tão baixas como 350°C. A forte dependência da temperatura sobre a quantidade de nitrogênio que é disponível nos vários meios de tratamento na nitretação líquida ou gasosa impossibilita tais tratamentos abaixo de 500°C.
- A nitretação a baixa temperatura é particularmente importante no caso de aplicações onde a alta dureza do substrato, obtida pelos tratamentos apropriados, não possa ser reduzida durante o tratamento de nitretação posterior. Assim, a nitretação a baixas temperaturas abre novas possibilidades.
- Os custos de manutenção ou reparo são baixos. Exceto para as bombas de vácuo, não existem peças com movimentos significativos. A eletrônica moderna possibilitou longa vida aos componentes elétricos.
- Ampla faixa de variação das peças tratadas, como por exemplo, peças de 28 toneladas ou esferas com 0,75 mm para pontas de canetas.

A nitretação por plasma pode ser aplicada com sucesso para a grande maioria dos aços. No entanto, o processo apresenta algumas limitações, gerando alguns problemas; porém estes podem ser em grande parte superados se durante o processo são acionados os controles e precauções adequadamente.

Estas dificuldades podem se dar, levando em consideração uma série de fatores;

1. Efeito do cátodo oco.
2. Razões área/volume das peças – A/V.
3. Descarga em arco.
4. Descarga em pequenos furos.

1 – Efeito do cátodo oco – Qualquer furo ou cavidade na superfície do metal é uma área onde o fenômeno conhecido como “cátodo oco” pode acontecer.

O cátodo oco é uma área onde menos energia é irradiada, comparada com superfícies planas e simétricas; isto ocorre devido a alguma superfície côncava. Com um furo, a condutividade da temperatura e gás de processo podem aumentar numa tal magnitude que a corrente se concentrará no furo e afetará criticamente o furo da cavidade superficial, devido a um extremo aumento de temperatura na superfície, PYE (1994).

Figura 16 – Relação entre o diâmetro do furo e a espessura da bainha catódica para o efeito do cátodo oco indesejável, PYE (1994).

Em geral há uma regra empírica para uma razão de 4:1, a qual significa que a espessura da bainha catódica num furo, deve ser 4 vezes menor que diâmetro do furo. Desta forma o furo pode ser nitretado uniformemente com sucesso, assumindo que o furo seja semelhante ao apresentado na figura 16 que corresponde a um furo cego. A regra se aplica também a furos vazados retos, porém o diâmetro do furo deve ser considerado.

Se o furo tem $\varnothing 150\text{mm} \times 900\text{mm}$ de comprimento e não tem restrição interna, então a razão não se aplica.

Este furo pode ser nitretado com sucesso em plasma pulsado com uma camada uniforme formando a superfície do furo. Ao contrário um furo de $\varnothing 3\text{mm}$ por 19mm de profundidade não será nitretado com sucesso de maneira uniforme. Isto também será de extrema dificuldade com a

nitretação convencional. No entanto, a tecnologia de nitretação em altas pressões poderia acompanhar o sucesso da formação de uma camada uniforme, em furos de até 0,08mm.

Um número de fatores influenciará a formação do efeito do cátodo oco, PYE (1994):

- a) A espessura da bainha catódica do cátodo oco pode ser uma função da composição e pressão do gás;
- b) Se a composição e pressão do gás for mudada, então a atividade da nitretação e densidade de corrente são mudadas;
- c) Se a densidade de corrente for mudada de qualquer modo, então a temperatura da superfície mudará por conseguinte para cima ou para baixo;
- d) Se o ciclo de trabalho da potência de pulsação for mudado, então a temperatura e atividade de nitretação mudarão.

No princípio da nitretação por plasma era necessário inserir um ânodo dentro do diâmetro interno dos tubos para assegurar a uniformidade da formação da camada. Com o advento da tecnologia pulsada em conjunto com o controle da pressão e a ausência da necessidade da potência pulsada em ambiente de baixas temperaturas de tratamento, os componentes mecânicos e eletromecânicos garantem a uniformidade da camada nitretada em espaços confinados.

2 – Razões área/volume das peças – A/V.

Utilizando-se o processo de plasma cada peça é revestida por uma descarga luminescente e sendo aquecidas pelo bombardeamento

iônico na superfície. O aquecimento será maior se a área superficial for grande.

Cada peça de trabalho se comporta como um simples elemento de aquecimento na carga de trabalho; dependendo do fator geométrico para admissão de potência, GRÜN & GUNTHER (1991).

Figura 17 – Influência do fator geométrico das peças durante o aquecimento por plasma. A peça da figura (a) tem o mesmo volume que a peça da figura (b), porém com geometrias diferentes. (c) peça com razões A/V diferentes. GRÜN & GUNTHER (1991).

A figura 17 apresenta o estudo comparativo de peças com geometrias diferentes, onde as razões A/V se tornam evidentes. A figura 17(a) mostra uma peça de trabalho maciça com uma baixa razão A/V.

Neste caso o aquecimento da massa pelo plasma atravessa a superfície, como mostrado pelas setas, é 100%.

Na figura 17(b) diferentes peças são mostradas com a mesma massa total como na figura 17(a). Pode-se observar no entanto que a superfície total destas peças faceando o plasma é muito maior. Portanto neste caso a admissão de energia será em torno de 300% em relação a peça maciça da figura 17(a), e portanto o aquecimento será mais rápido.

Na maior parte dos casos, isto é bastante simples quando as corridas no processo de nitretação por plasma tem cargas de trabalho com

peças iguais ou similares. Portanto o aquecimento pelo plasma será o mesmo para cada peça. Para uma boa distribuição de temperatura numa câmara com uma carga de trabalho de peças semelhantes, a densidade da carga deve ser considerada para evitar o superaquecimento das mesmas peças. A razão para isto é que a admissão de energia por área superficial é a mesma para cada peça, porém as perdas de calor são diferentes.

GRÜN (1990), esclarece que isto no dia a dia é quase impossível em empresas de tratamento térmico, uma vez que uma câmara pode ser carregada cada dia com peças de trabalho misturadas.

Na figura 17(c) apresenta-se uma situação mais real, porém mais dificultosa, onde a peça de trabalho tem razões A/V diferentes.

Neste caso o aquecimento somente por plasma será problemático, devido ao risco muito grande de superaquecimento na parte superior que é muito fina. Como um resultado ocorrerá o revenimento com a perda de dureza no substrato e distorções que aparecerão facilmente.

Em todos os casos anteriormente descritos se faz necessário que as câmaras de nitretação sejam equipadas com uma unidade de aquecimento auxiliar, independente da unidade de aquecimento por plasma. O uso apenas do plasma é possível usando-se um suprimento de potência pulsada dc para o plasma com repetição de frequência de 1 a 10kHz e ciclo de trabalho on/off.

Desta forma, os problemas acima referidos serão reduzidos e melhores propriedades mecânicas serão obtidas.

3 – Descarga em arco.

A descarga em arco pode ocorrer, uma vez que o processo de descarga luminescente provoca a remoção de impurezas na superfície que sempre estão presentes.

As impurezas serão removidas em forma de arco, no qual há um repentino decréscimo da voltagem em aumento da corrente, O'BRIEN (1991).

Se a voltagem do suprimento de energia for aumentada na região da descarga anômala, a corrente aumentará. Este aumento em voltagem e densidade de corrente produzirá um aumento na densidade de potência, e portanto, a energia térmica será distribuída na superfície da peça através da potência elétrica do plasma. Se a potência distribuída aumenta a valores bastante altos, causará superaquecimento local na superfície da peça, e haverá como consequência um aumento na emissão de elétrons e permitirá um aumento adicional na densidade de corrente. A descarga luminescente se concentrará nesta área superaquecida e uma descarga em arco de alta energia térmica ocorrerá. Se esta descarga em arco persistir, causará manchas visíveis e até a fusão da superfície da peça. O projeto de equipamentos apropriados e o bom conhecimento da prática de nitretação por plasma devem limitar a frequência de formação de arcos; DRESSLER (1990).

Estas descargas em arco podem ser desligadas após um intervalo de tempo que varia com a qualidade da fonte de potência. A interrupção prolongada de tempo permite algumas avarias na superfície da peça e a interrupção de tempos maiores que $2\mu\text{s}$ geralmente permite a observação de avarias em superfícies polidas.

Em equipamentos industriais e de laboratório, é possível diminuir a interrupção em menos de $2\mu\text{s}$, sempre e quando o equipamento possua potência pulsada com repetidores de frequência de até 500Hz.

4 – Descarga em pequenos furos.

Há dois tipos de descargas indesejáveis que podem ocorrer durante o processo de nitretação por plasma que são a descarga em arco (já abordada) e a descarga em furos.

O mais sério problema é encontrado na descarga em furos, já que as unidades de controle dos equipamentos não detectam nem o aparecimento destes. A descarga em furos ocorre quando a camada luminescente/**glow seam** (em contorno da superfície da peça) reveste

parcialmente a peça, que acontece normalmente num espaço confinado, isto é um furo. Os eletrons produzidos pela ionização do gás de tratamento tem dificuldades em sair do furo. Isto causa a produção adicional de ionização secundária dentro do furo. Como um resultado disto, aumenta o número de íons dentro do furo, e o suprimento de energia para esta região também é aumentada. A consequência disto é um superaquecimento muito rápido nas vizinhanças do furo. As temperaturas podem aumentar centenas de graus dentro de segundos quando surge a condição da descarga em furos, STAINES & BELL (1979).

Portanto é essencial o controle cuidadoso da espessura da camada luminescente em contorno da peça, especialmente durante o estágio de aquecimento até a temperatura de tratamento, quando há aumento gradativo da temperatura e as alterações da pressão do gás tem um efeito sobre a espessura da camada luminescente. Quando a pressão do gás aumenta durante o aquecimento diminuem a espessura da camada luminescente, e ao mesmo tempo causa um aumento na temperatura das peças.

Além disso alterações na espessura da camada luminescente podem ser causadas pela mudança da mistura dos gases durante o tratamento, isto se deve a que diferentes gases produzem diferentes espessuras de camadas luminescentes em alguns ajustes específicos de temperatura e pressão, STAINES & BELL (1979).

O'BRIEN (1991), esclarece que além destes parâmetros de ajuste para aumentar ou diminuir a espessura da camada luminescente, a voltagem dc e corrente, também contribuem para a obtenção dos resultados desejados. De modo que para a obtenção de uma espessura grossa da camada luminescente em volta da peça, se faz necessário diminuir a pressão; aumentar a temperatura, elevar a concentração de N na mistura gasosa, aumentar a voltagem dc e densidade de corrente.

GRÜN & GUNTHER (1991), por sua vez reforçam estas técnicas e concluem que o revestimento superficial da camada luminescente em peças com geometrias complexas, é muito mais efetivo em altas

pressões; que possibilitarão a profundidade adequada do plasma, permitindo bons resultados da nitretação. Por outro lado é possível evitar a penetração em furos e fendas pelo uso de baixas pressões durante o processo. A figura 18 (dentes de engrenagem) ilustra o mecanismo descrito pelos autores.

Figura 18 – Controle da espessura da camada luminescente em superfícies catódicas com geometrias complexas. (a) baixa pressão do gás/difícil penetração do plasma no intervalo entre dentes. (b) alta pressão do gás/penetração efetiva do plasma entre dentes, GRÜN & GUNTHER (1991).

III.2.1 – Mecanismo da nitretação por plasma

Atualmente não há modelo universal que explique o processo de nitretação por plasma, no entanto vários mecanismos tem sido propostos para sua explicação. O mecanismo de transferência de massa das espécies reativas na descarga luminescente durante a nitretação não é bem identificado.

O processo de nitretação é controlado pela transferência de massa do plasma e interações plasma/superfície.

Segundo LAMPE et al. (1993), o mecanismo mais amplamente usado para nitretação é baseado no trabalho feito por KÖLBEL.

KÖLBEL investigou os produtos das partículas ejetadas numa atmosfera de nitrogênio, da parede fina de um cátodo tubular de ferro puro, sobre um tubo fino resfriado, conforme mostra a figura 19. Ele usou nitrogênio puro e encontrou nitretos de ferro com alto conteúdo de nitrogênio correspondente as estequiometrias FeN e Fe_2N .

Figura 19 – Dispositivo experimental de KÖLBEL para o estudo de mecanismo de nitretação por plasma, LAMPE (1993).

A figura 20 mostra o mecanismo de formação da camada, derivado destas investigações.

Figura 20 – Reação superficial ocorrendo durante a nitretação por plasma, EDENHOFER (1974a).

A importância do Sputtering da superfície da peça de trabalho tem sido amplamente ressaltado por KELLER. Ele levou em consideração que os elementos nitrogênio, carbono e oxigênio são mais leves que o ferro e outros elementos de liga, e que portanto são mais facilmente ejetados da superfície da peça e rapidamente difundidos no ferro, LAMPE et al. (1993).

KELLER em suas investigações sobre nitretação de ferro grafitico esferoidal mostrou que a camada de nitretos foi produzida sobre a divisão de nódulos de grafita na superfície do corpo de prova. Porém, este corpo de prova, foi usado frio neste experiência e não foi conectado ao cátodo. O autor interpretou este resultado como a confirmação da teoria de formação da camada de KÖLBEL (“Sputtering” de ferro e condensação de FeN), LAMPE et al. (1993).

Segundo EDENHOFER (1974a), quando os íons altamente energizados passam pela aplicação de uma tensão, inicia - se a colisão com

a superfície da peça de trabalho e tem uma certa energia cinética, que pode dar origem ao mecanismo descrito por KÖLBEL, que ele dividiu em três estágios:

- Sputtering
 - Aquecimento
 - Condensação
-
- Sputtering: Na figura 20 pode-se observar o processo de colisão de íons com a superfície da peça de trabalho, onde átomos metálicos (Fe, Cr, Mo, Al, W, etc) e não metálicos (N, C, O) são ejetados.

Nestes termos podemos considerar o Sputtering como um processo de vaporização, visto que muitos íons altamente energizados, colidindo com a superfície, aquecem intensamente uma área superficial localizada da peça, originando vaporização de átomos naquela região específica.

Durante o processo de vaporização, parte da energia iônica é convertida em trabalho para desprender átomos e eletrons da superfície, e em energia cinética das partículas ejetadas.

- Aquecimento: Quando os íons de nitrogênio colidem e penetram a camada atômica da superfície da peça de trabalho, a energia iônica restante é convertida em calor para aquecer a peça. Desta forma a peça a ser tratada não requer aquecimento externo.

Se no tratamento se optar pela mistura de gases ao em vez de nitrogênio puro, os íons de outros elementos tais como hidrogênio, carbono, oxigênio, etc, também serão capazes de penetrar e aquecer a peça.

- Condensação: Se dá somente para uma proporção extremamente pequena do plasma, a qual transfere o nitrogênio do plasma para a superfície da peça de trabalho, e é causada pela absorção direta de íons dentro do reticulado do ferro (bombardeamento iônico). O fator

dominante mais importante na absorção do nitrogênio é associado com o processo de Sputtering, onde os átomos de ferro são ejetados da superfície e podem combinar com átomos de nitrogênio altamente reativos no plasma, aquecendo a superfície da peça e então devido a absorção, são depositados como nitretos de ferro (FeN) sobre a superfície da peça. Desta forma o processo de condensação é dirigido opostamente ao de efeito de Sputtering.

O nitreto FeN que é condensado entre 400 e 600°C, sobre a superfície catódica da peça de trabalho, é instável e se decompõe em nitretos Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N , conforme é mostrado na figura 20. O nitrogênio que é liberado neste processo difundirá dentro da peça de trabalho e em parte reforçará o plasma.

Os dois processos, condensação e Sputtering, dependem em grande parte sobre o tipo de gás usado, como também dependem de outros parâmetros de tratamento como pressão e tensão.

No caso de mudança da pressão para um valor mais baixo, será reduzida a densidade das partículas e portanto haverá maior caminho livre na trajetória, com uma menor probabilidade de colisão. Os átomos ejetados podem desta forma mover-se numa distância maior distante da superfície da peça, isto é, a probabilidade da retrodifusão é reduzida.

No caso de aumentarmos a pressão do gás na câmara, também aumentaremos a retrodifusão. Portanto, podemos usar a pressão do gás para controlar a espessura da camada branca.

III.2.2 – Sistema binário ferro - nitrogênio

Da mesma forma que no sistema ferro - carbono as relações de equilíbrio são complicadas, no sistema ferro - nitrogênio também o são, pela existência de compostos metaestáveis.

O raio atômico do nitrogênio ($0,74\text{\AA}$) é ligeiramente menor que o do carbono, e sua máxima solubilidade na ferrita e na austenita é ligeiramente maior.

O equilíbrio estável verifica-se entre nitrogênio gasoso e soluções sólidas das diferentes fases do ferro.

A figura 21 mostra as solubilidades do nitrogênio gasoso à pressão de 1 atm. A solubilidade no ferro γ é nitidamente maior do que no ferro α e δ , de acordo com os tamanhos relativos dos interstícios. A solubilidade no ferro γ diminui com a elevação da temperatura, em contraste com as solubilidades no ferro α , δ e ferro líquido.

Numa dada temperatura, as solubilidades do nitrogênio nas diferentes formas do ferro são proporcionais a $\sqrt{P}$, onde P é a pressão; o que demonstra que o nitrogênio se difunde na forma atômica e não como moléculas diatômicas.

A solubilidade muito reduzida do nitrogênio em contato com o ferro, a 1 atmosfera de pressão, é parcialmente resultante do fato de que o gás é formado quase inteiramente de moléculas diatômicas, de maneira que, comparativamente, apenas poucos átomos livres de nitrogênio chocam-se contra a superfície do sólido, (HUME ROTHERY, 1966).

Figura 21 – Solubilidade do nitrogênio em ferro α , γ e δ sob 1 atmosfera de pressão, HUME ROTHERY (1966).

Como citado anteriormente, o estudo dos processos de nitretação e nitrocarbonetação exigem um adequado conhecimento do sistema Fe-N.

O diagrama de fase Fe-N reproduzido na figura 22a e 22b é atribuído a HANSEN, e é apresentado na escala de % atômica e % em peso. Numa dada pressão, ele mostra os limites de composição aproximados das fases que resultam da ação da amônia sobre o ferro.

O diagrama é considerado um diagrama metaestável na temperatura ambiente.

Este diagrama de fase não se estende acima de 700°C, por que a amônia se decompõe rapidamente com o aumento da temperatura, tornando difícil a nitretação, RAGHAVAN (1987).

No sistema Fe-N pode-se observar que há três fases intermediárias: Fe_4N (γ'), $\text{Fe}_3\text{N}_{1-x}$ (ξ); e Fe_2N (ζ).

Ocorrem duas reações eutetoides. A 650°C, $\text{Fe}_3\text{N}_{1-x}$ (ξ) com 16,0% átomos de nitrogênio (4,55% peso) se decompõem em γ (cfc) com 10,3% de átomos de nitrogênio (2,8% peso) e Fe_4N (γ') com 19,1% de átomos de nitrogênio (5,6% peso). Em 590°C, a fase γ com 8,75% de

átomos de nitrogênio (2,35% peso) se decompõe em α (ccc) com 0,4% de átomos de nitrogênio (0,1% peso) e Fe_4N . A fase delineando o contorno de fase Fe_2N (ξ) não é claramente estabelecida. Um nitreto de transição metaestável Fe_8N (α'') se forma em baixas temperaturas, RAGHAVAN (1987); JACK (1951).

Assim como no sistema Fe-C as fases correspondentes são α (ferrita), γ (austenita), e martensita; no sistema Fe-N estas fases se dividem em α (nitroferrita), γ (nitroaustenita), e α' (nitromartensita).

A nitroferrita (α) é constituída de uma solução sólida de nitrogênio no Fe α (ccc), com um limite máximo de solubilidade de 0,1% peso em 590°C.

A nitroaustenita (γ) é uma solução sólida de nitrogênio no Fe γ (cfc), e a solubilidade máxima do nitrogênio é de 2,8% peso em 650°C. No sistema Fe-C a solubilidade máxima do carbono no Fe γ é de 2,06% peso a 1147°C.

No sistema Fe-N, a reação é eutetoide em 590°C, envolve a mistura do nitreto Fe_4N (γ') e nitroferrita (α), onde este composto é denominado braunita; é muito frágil e em temperaturas maiores torna a nitretação impossível.

Figura 22a – Diagrama de fase Fe-N em percentagem atômica, RAGHAVAN (1987); JACK (1951).

III.2.3 – Estrutura cristalina dos nitretos de ferro

III.2.3.1 – Nitreto Fe_{16}N_2 (fase α'')

Figura 23 – Transição da fase γ no sistema Fe-N em baixas temperaturas, JUZA (1966).

Se a nitroaustenita é esfriada lentamente, ela se transformará numa fase completamente eutética, com uma mistura da fase γ' e Fe α .

Com esfriamento rápido se transformará a nitromartensita (fase α'). Nesta estrutura como na martensita, os átomos de ferro tem um arranjo tetragonal de corpo centrado (tcc).

Os átomos são distribuídos nas posições $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ e $(0 \ 0 \ 1/2)$ com um máximo de 2,8% peso em 100% Fe.

Quando a nitromartensita é revenida um pouco acima de 200°C , esta será convertida em $\text{Fe}_4\text{N} + \text{Fe } \alpha$, exatamente como a martensita se transformou em $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe } \alpha$. Quando o revenimento é feito numa temperatura menor (120°C), no entanto, uma fase α'' intermediária é formada, a qual pode ser considerada como uma nitromartensita ordenada. Sua decomposição resulta somente sobre revenimento prolongado, JUZA (1966) & JACK (1973). As mudanças de fase são apresentadas na figura 23.

Na figura 24 apresenta-se a estrutura correspondente a composição ideal da nitromartensita ordenada (fase α'' , Fe_{16}N_2). No entanto, isto é possível em até 50% dos sítios de nitrogênio nos reticulados que não são preenchidos e não apresentam mudanças nas dimensões da célula unitária. Quando átomos de ferro são deslocados na direção do eixo c, interstícios octaédricos deformados são formados dos interstícios iniciais das células unitárias (ccc) ou (tcc).

Figura 24 – (a) Estrutura de Fe_{16}N_2 / tcc (fase α'' da nitromartensita ordenada) durante o revenido a 120°C . (b) Estrutura de Fe_{16}N_2 / cfc, arranjo distorcido-estágio intermediário (Fe_8N), JUZA (1966) & JACK (1973).

III.2.3.2 – Nitreto Fe_{2-3}N (fase ϵ)

Figura 25 – Estrutura Cristalina da fase ϵ - Fe_{2-3}N : átomo metálico, interstício octaédrico, JACK (1952).

Na figura 25 é apresentado a fase ϵ , a qual é caracterizada por um arranjo hexagonal compacto (hc) dos átomos de ferro. Observa-se que os átomos de nitrogênio ocupam sítios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c . Estes planos se localizam em $c/4$ e $3c/4$, de tal forma que a distância interplanar é $c/2$. A fase ϵ comporta uma grande variação no teor de nitrogênio, permitindo desta forma a variação da sua composição entre Fe_2N (fase superior) e Fe_3N (fase inferior), oferecendo mudanças nos parâmetros de rede conforme apresentado na tabela 1. Na fase inferior ϵ (Fe_3N) um terço dos interstícios em cada camada são ocupados de tal forma que os seis interstícios vizinhos estão localizados no mesmo plano, e os dois vizinhos abaixo e acima permanecem vazios. Na fase superior ϵ (Fe_2N) os átomos de nitrogênio excedentes ocupam planos

alternados de tal forma que o plano $c/4$ é bem mais compacto que o plano $3c/4$.

A fase superior ϵ (Fe_2N) é estável até 420°C . A partir desta temperatura o nitrogênio será eliminado e esta fase tenderá para a fase inferior ϵ (Fe_3N). Acima de 580°C esta fase se transformará totalmente na fase γ' (Fe_4N) + N_2 , HUME ROTHERY (1966).

TABELA 1 – Parâmetros de rede da fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ em função do teor de nitrogênio presente na estrutura.

FASE INFERIOR ϵ - (Fe_3N)	FASE SUPERIOR ϵ - (Fe_2N)
7,3%N em peso (23,9% at.)	11,1%N em peso (33% at.)
$a_1 = 2,695 \text{ \AA}$ $c_1 = 4,371 \text{ \AA}$ $c_1/a_1 = 1,621$	$a_2 = 2,768 \text{ \AA}$ $c_2 = 4,417 \text{ \AA}$ $c_2/a_2 = 1,595$

III.2.3.3 – Nitreto Fe_4N (fase γ')

Figura 26 – Estrutura cristalina da fase γ' - Fe_4N : átomos de ferro, pequeno átomo de nitrogênio, NAGAKURA (1968).

A figura 26 mostra a estrutura na qual os átomos de ferro tomam lugar no arranjo (cfc) e o átomo de nitrogênio ocupa a posição no centro da célula. A posição anterior é o centro de um interstício octaédrico formado pelos átomos de ferro no centro da fase.

No sistema Fe-N esta estrutura tem uma composição aproximada variando de 5,7 à 6,1% N em peso (19,5 à 20,6 % átomos), a qual pode ser considerada como um super-reticulado de nitroaustenita, apesar da composição desta no estado desordenado não se estender até 20,6% átomos.

Segundo Nagakura (1968), o parâmetro de rede desta fase em 5,7% é $a = 3,787\text{\AA}$ e em 6,1% ocorre uma pequena variação; onde $a = 3,795\text{\AA}$.

III.2.3.4 – Nitreto Fe_2N (fase ξ)

Figura 27 – Estrutura cristalina da fase ξ - Fe_2N : ● Átomo metálico, x interstício octaédrico, JACK (1948).

A figura 27 apresenta a fase ξ na qual ocorre o Fe_2N , e tem uma estrutura ortorrômbica de base centrada, formada por uma pequena distorsão anisotrópica do reticulado de ξ quando a concentração de nitrogênio excedeu 11,1% peso, ocorrendo desta forma uma transição da fase ξ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ para ξ - Fe_2N . Isto acontece quando na concentração do átomo intersticial da fase ξ é aumentado de 49,3 para 49,8% átomos/100% átomos de Fe, onde aparece uma estrutura acentuadamente descontínua.

Os parâmetros de rede da fase ξ assumem valores em torno de $a = 2,757 \text{ \AA}$, $b = 4,820 \text{ \AA}$ e $c = 4,418 \text{ \AA}$; sendo esta fase estável até 400°C , transformando - se após na fase ξ .

III.2.4 – Estrutura e propriedades do aço nitretado

Figura 28 – Composições típicas da mistura gasosa e configurações metalúrgicas resultantes de um aço nitretado, SPALVINS (1990); O'BRIEN (1991).

Durante o processo de nitretação uma camada resistente é desenvolvida na superfície e sub-superfície das peças, através da difusão de átomos de nitrogênio na superfície do Fe α e em direção ao núcleo. A estrutura da camada de um aço nitretado, pode abranger uma camada de difusão com ou sem camada da branca (composta), dependendo dos parâmetros adotados, EDENHOFER (1974b). A figura 28 ilustra estas situações.

Durante o processo de difusão de nitrogênio, os elementos de liga no aço, tais como Ti, V e Cr combinam com a difusão de nitrogênio para precipitar uma fina escala de nitretos na camada de difusão, induzindo ao endurecimento por precipitação. Consequentemente, os átomos de nitrogênio na camada de difusão residem em duas formas; isto é, em solução sólida e na forma de nitretos. A camada branca, consistindo de γ' - Fe_4N e/ou ϵ - Fe_{2-3}N pode se formar sobre a peça, dependendo sobre o potencial de nitrogênio ou atividade do plasma. Esta camada pode oferecer superior resistência a aderência e ao desgaste abrasivo, porém está sujeita a lascamentos e fissurações durante serviços sob alta intensidade de carga,

especialmente quando a camada é relativamente fina. Portanto em muitas aplicações de engenharia, para garantir ótimo desempenho das peças em serviço, é necessário controlar a formação da camada branca e sua espessura pelo controle dos parâmetros de nitretação, especialmente o potencial de nitretação, SUN & BELL (1997a).

Até agora, somente quatro variáveis de processo (temperatura, composição do gás, pressão do gás, e tempo de tratamento) tem sido controlados para otimizar a microestrutura, espessura, microdureza da camada branca e camada de difusão. Pela modificação das variáveis de processo tais como composição da mistura gasosa (nitrogênio, hidrogênio ou gases hidrocarbonados) as indústrias podem mudar a estrutura metalúrgica das peças para obter alguma propriedade mecânica específica. Os diversos nitretos na camada branca podem ser produzidos sobre a camada de difusão que pode ser 100 vezes mais espessa que a camada branca (figura 28), SPALVINS (1990).

Recentemente surgiu uma quinta variável de controle, a qual envolve a densidade de corrente ou potência, as quais podem ser reguladas independentemente da temperatura da carga de trabalho com o desenvolvimento de um sensor de densidade de corrente do plasma. Na nitretação por plasma a espessura da camada branca pode ser controlada pela densidade de potência/densidade de corrente, e sua composição pode ser rigorosamente controlada.

De acordo com O'BRIEN (1991), estes controles permitem a determinação precisa da composição da camada nitretada, a seleção de uma camada monofásica ϵ ou γ' , ou a prevenção da camada branca (figura 28). Uma composição típica para uma camada branca γ' seria 75%H e 25%N, e para uma camada ϵ , 70%N, 27%H e 3%CH₄. Portanto o potencial de nitretação pode ser precisamente controlado pela regulagem do conteúdo de N₂ no gás de processo.

Nesse contexto HUCHEL & DRESSLER (1994), comprovaram que as características da superfície nitretada podem ser controladas para uma

diversidade de resultados, incluindo sua espessura, a percentagem de nitrogênio e a morfologia final do nitreto de ferro da camada branca.

Estas características no topo da superfície são geralmente responsáveis pelo comportamento inicial do desgaste.

A concentração final do nitrogênio na camada de difusão normalmente depende sobre o conteúdo de liga do núcleo do material. Esta concentração de nitrogênio, junto com as propriedades iniciais do núcleo, determinam essencialmente a dureza final e o perfil de dureza. As propriedades tanto na camada branca, como na camada de difusão, em conjunto determinam o comportamento das peças durante sua vida útil.

Algumas características importantes da camada nitretada influenciam o comportamento das peças na execução do trabalho na indústria; e são apresentados na tabela 2, HUCHEL & DRESSLER (1994).

TABELA 2 – Relação entre as propriedades da camada nitretada e o comportamento em trabalho, HUCHEL & DRESSLER (1994).

CANADA BRANCA	PROPRIEDADES	COMPORTAMENTO EM TRABALHO
γ'	<ul style="list-style-type: none">• Mais tenaz/dúctil• Características antiaderentes• Alta dureza	<ul style="list-style-type: none">• Resistência ao desgaste adesivo
ξ	<ul style="list-style-type: none">• Duro• Baixo coeficiente de atrito• Elevada dureza• Passível de oxidação	<ul style="list-style-type: none">• Resistência ao desgaste abrasivo e corrosão
CANADA DE DIFUSÃO	<ul style="list-style-type: none">• Elevada resistência• Tensão residual de compressão• Resistência a quente	<ul style="list-style-type: none">• Incrementa resistência à fadiga de contato e torção/flexão• Melhor estabilidade dimensional• Incrementa resistência à fadiga térmica

III.3 – APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Uma superfície dura e resistente à abrasão, com um núcleo tenaz, constitui - se num dado essencial para o desempenho satisfatório de muitos componentes de engenharia. É possível a obtenção dessa combinação de propriedades somente com a utilização de tratamentos térmicos e/ou mecânicos. Um componente tratado para sua dureza máxima

se torna muito frágil, enquanto que, o mesmo tratado para máxima tenacidade não apresentará a dureza requerida.

Consequentemente, foram desenvolvidos vários processos de endurecimento superficial, pelos quais a combinação dessas propriedades possa ser alcançada comercialmente, BERMÚDEZ et al. (1996a).

O processo de nitretação por plasma com seu alto grau de variabilidade e adaptabilidade, aparenta ter uma faixa mais ampla de aplicações industriais que alguns dos outros processos de nitretação.

As peças de trabalho são feitas de aços carbono, aços baixa liga, aços para nitretação (Nitalloy), aços ferramenta, aços para trabalho a quente, aços rápidos, aços inoxidáveis, e aços maraging. Diferentes tipos de ferros fundidos e materiais de ferro sinterizado também estão sendo nitretados, EDENHOFER (1976).

Dentre as aplicações gerais requerendo propriedades metalúrgicas obtidas pela nitretação por plasma estão:

- Elementos estruturais sujeito a cargas cíclicas.
- Peças de trabalho requerendo dimensões precisas.
- Componentes sujeitos ao desgaste pelo escorregamento.
- Peças expostas a leve corrosão.

As propriedades metalúrgicas requeridas para estas aplicações são frequentemente usadas em combinação com as diversas peças dos diferentes setores industriais apresentados na tabela 3, DENTON (1988).

TABELA 3 – Aplicação da nitretação por plasma na indústria, DENTON (1988).

INDÚSTRIA AUTOMOTIVA E CAMINHÕES	
• Motores (Gasolina e Diesel)	
Válvulas	Eixo de bomba
Elevadores	Virabrequim
Engrenagem reguladora	Eixo de cames
Bucha de cilindro	Injetores
Camisa do cilindro	Pistões
• Transmissões de máquinas (estradas)	
Sincronizador	Engrenagem de coroa
• Carroçaria e Montagem	
Matrizes para trabalho a quente	
Pinos	
Moldes de parachoque	
Moldes de paralama	
Braços radiais	
Chapas para embreagem	
INDÚSTRIAS DE ARMAMENTO E AEROESPACIAL	
Bloco de culatra	
Canos de canhão	
Canos de caravina	
Trilho de lançamento ou disparo (navio)	
Peças do guiamento de mísseis	
Componentes de mísseis	
INDÚSTRIA DE PLÁSTICOS	
Parafusos	Moldes
Cilindros	Pinos extratores
Bocais	Buchas
Verificador de válvula	
INDÚSTRIAS DE REVESTIMENTO E CORTE	
Laminas de barbear	Folha de serra (Bimetal)
Laminas cirúrgicas	Laminas de retentor
Folha de serra (um só metal)	Porta – brocas
INDÚSTRIAS DE FERRAMENTAS	
Brocas	Fresas
Machos de tarraxa	Punções
Alargador de furos	Fresa Helicoidal
INDÚSTRIA TEXTIL	
Guia deslizador	Roletes
Cilindro laminador	Brochas
Placa para desgaste	

A nitretação por plasma está sendo utilizada de forma crescente em diversos segmentos industriais para otimizar o desempenho de componentes mecânicos e ferramentas, HUCHEL & DRESSLER (1994).

O número de aços que são normalmente escolhidos para aplicações envolvendo nitretação vem aumentando dia a dia. Os aços que são efetivamente nitretados contêm uma quantidade controlada de elementos formadores de nitretos, como o alumínio, cromo, molibdênio e vanádio. Estes aços devem possuir suficiente temperabilidade para permitir tempera e revenido para os níveis de dureza desejados.

Os aços são normalmente revenidos aproximadamente 30°C acima da temperatura de nitretação para evitar um novo revenido (na temperatura de nitretação), BOYER (1987).

Em geral todas as ligas ferrosas podem ser tratadas por plasma dependendo sobre um número de fatores que incluem:

- a - O aço
- b - O tratamento anterior a nitretação
- c - O tamanho e forma da peça
- d - Aplicação

Estes fatores serão considerados nos seguintes exemplos que ilustram os tratamentos aplicados em vários tipos de aços.

Ferro fundido e aços carbono – Quando os elementos de liga não estão presentes no material, somente a camada branca ϵ - Fe_{2-3}CN e a camada de difusão é obtida.

Ambos, o ferro fundido cinzento e nodular podem ser nitretados por plasma.

A camada ϵ é microcristalina, muito densa e compacta; também é muito resistente ao desgaste abrasivo e é recomendada para aplicações com cargas leves e grandes áreas de contato. A espessura da camada ϵ fornece boa resistência à corrosão, VERMA & PODOB (1985).

Aços baixa liga – Estes aços contendo alguns elementos de liga, podem ser nitretados para formar uma combinação de uma camada de difusão e camada branca. A camada branca pode consistir de uma fase ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N, dependendo da condição de trabalho a ser aplicado. A espessura da camada de difusão é fortemente dependente dos elementos de liga que constituem o aço, VERMA & PODOB (1985).

Aços Rápidos – Este tipo de aço é usado em aplicações onde é requerido boa resistência ao desgaste, dureza a quente e ductilidade. Os aços rápidos só podem ser nitretados por plasma, já que os processos tradicionais degradam as propriedades do núcleo. Uma comparação entre um número de matrizes nitretado a gás, e nitretado por plasma, revelou uma melhora de 700% com as matrizes nitretadas por plasma, elevando a produção de 4.000 para 30.000 peças.

Os tratamentos de nitretação por plasma são realizados normalmente no estágio final de acabamento dos componentes.

Os tratamentos aplicados a estes aços, são geralmente de curta duração e em temperaturas em torno de 50°C abaixo da temperatura de revenido. Uma camada de difusão de até 120 μ m com uma dureza máxima de 1.200HV, é obtida para matrizes de conformação a frio feitas do aço AISI M2, STAINES & BELL (1979).

Uma combinação de camada branca γ' -Fe₄N e camada de difusão normalmente é obtida, para aumentar a resistência a abrasão e corrosão destes aços, VERMA & PODOB (1985).

Aços Ferramenta para trabalho a quente – Estes aços são amplamente usados na construção de matrizes e são usados na indústria de beneficiamento de metais para aplicações como fundição sob pressão, estrussão e forjamento. O AISI H13 é um aço neste grupo, o qual precisa de uma dureza superficial relativamente alta e tenacidade após tempera, por causa que está sujeito a choques mecânicos e choques térmicos severos, durante o trabalho a quente do metal.

A fricção que ocorre entre a matriz e a peça levam ao desgaste da superfície da matriz. O aço AISI H13 é frequentemente nitretado para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo e adesivo, como também aumentar sua dureza superficial de 950 -1.200HV. As matrizes nitretadas por plasma podem ser colocadas em serviço sem alguma operação de acabamento posterior. A presença das camadas nitretadas com um elevado limite de resistência a tração e alta resistência ao desgaste são capazes de prolongar a vida útil das matrizes, até 5 vezes em relação a aquelas não nitretadas. Uma camada de difusão de aproximadamente 200 μ m é obtida em baixo da camada branca de fase ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N, KARAMIS (1991).

Aços Ferramenta para trabalho a frio – Os aços para trabalho a frio estão entre os mais importantes na classificação dos aços ferramenta, devido à variedade de aplicações que encontram.

Este tipo de aços pertencem ao grupo “D”, e são basicamente aços ferramenta alto carbono e alto cromo. Estes são extensivamente usados na construção de ferramentas para operações de conformação a frio, tais como estampagem, puncionagem, dobramento, embutimento profundo, extrusão e recalque axial a frio.

A nitretação por plasma dos aços D2 e D3 durante o mesmo tempo e diferentes temperaturas, resulta nas seguintes tendências:

- a - Uma mudança na dureza superficial com a temperatura de tratamento.
- b - Uma mudança na dureza no núcleo com a temperatura de tratamento.
- c - Uma mudança na profundidade de difusão.
- d - A camada branca se forma somente em temperaturas de tratamento maiores (550°C).

A camada branca formada em 550°C é constituída das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃CN, provavelmente por causa do alto conteúdo de carbono destes materiais.

Aços inoxidáveis – Um dos mais atrativos usos para nitretação por plasma é o tratamento de aços inoxidáveis.

Estes aços que são usados em aplicações onde é requerido, resistência a corrosão, são normalmente considerados difíceis de nitretar pelos meios convencionais, já que o aparecimento de filmes de óxidos retardam a difusão do nitrogênio causando desuniformidade na nitretação. No entanto com a nitretação por plasma, a ação do sputtering remove dentro da câmara a maior parte de filmes de óxidos aderentes na peça antes da nitretação. A remoção completa destes filmes de óxidos asseguram camadas muito uniformes durante a nitretação.

Aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos e austeníticos são nitretados por plasma, obtendo excelentes resultados. O tratamento tipicamente usado para aços inoxidáveis austeníticos consiste de um tratamento prévio de 2h em hidrogênio ou argônio e até 36h numa mistura 25%N – 75%H₂ em 550°C a 570°C. Isto produz uma dureza superficial maior que 1.200HV_{0,3} e profundidade de camada de até 200µm. Os aços inoxidáveis martensíticos são tratados pelo menos 50°C abaixo da temperatura de revenido para prevenir alguma redução na resistência do núcleo. Durezas superficiais maiores que 1.100HV_{0,3} são regularmente obtidas após o tratamento de nitretação por plasma.

A formação de uma camada branca fina de fase γ' -Fe₄N é obtida sobre estes aços, para as condições de tratamento em questão; STAINES & BELL (1979).

A nitretação por plasma nestes aços melhora a resistência ao desgaste erosivo e abrasivo, porém ocorre perda na resistência a corrosão, STAINES (1990).

Aços Nitralloy – Estes aços contêm quantidades controladas de elementos formadores de nitretos, como alumínio, molibdênio e cromo.

Os aços contendo alumínio produzem uma camada nitretada de dureza muito elevada e excelente resistência ao desgaste. No entanto a camada nitretada tem baixa ductibilidade, e este fator deve ser levado em

consideração para a seleção dos aços contendo alumínio. O alumínio é o mais forte formador de nitretos, entre os elementos de liga mencionados, BERMUDEZ et al. (1996b).

O alumínio é adicionado em teores entre 0,95 -1,50%, cromo entre 0,20 e 1,80% , o molibdênio entre 0,25 e 0,45. O níquel, geralmente ausente, é, entretanto, adicionado quando se deseja um núcleo de dureza mais elevada. Sua quantidade variará de 3,25 a 3,95%.

O carbono nesses aços varia entre 0,30 e 0,45%, quantidade suficiente para conferir suporte adequado à camada nitretada que é muito dura.

Estes aços dividem-se em várias classes, MICHAEL & FLOE (1977).:

Nitralloy 135 modificado (M), que é feito especificamente para componentes de aeronaves, é o aço mais amplamente usado para nitretação, e produz as máximas durezas com excelentes propriedades do núcleo.

Nitralloy 135 G, tem menor conteúdo de cromo, molibdênio e carbono; conseqüentemente menores durezas e as propriedades do núcleo são inferiores.

Nitralloy N, é usado onde é requerido excelentes propriedades do núcleo.

A profundidade da camada produzida num dado ciclo de nitretação é 20% a menos que para o *Nitralloy 135 M*.

Durante a nitretação, as propriedades do núcleo são aumentadas pela precipitação de um composto Ni - Al.

Nitralloy EZ, é especificado onde a usinabilidade é de principal importância.

O alto conteúdo de Selênio acrescenta propriedades de fácil usinagem.

Nitralloy Grafitico, é um aço no qual a grafita livre é formada por tempera e revenido em condições adequadas de tratamento. A grafita livre fornece boa usinabilidade e também boa resistência ao desgaste em meios lubrificados.

Aços Maraging – São aços ferramenta para fins especiais que podem ser usados tanto para aplicações de trabalho a quente como a frio. Possuem excelente ductibilidade e podem ser temperados sem risco de fissurações, tornando desta forma os materiais muito atrativos para uso em certas circunstâncias.

Estes aços são usinados após um tratamento de solubilização, o qual os deixa numa condição mole, com durezas de aproximadamente 320HV₁₀. Sua resistência é adquirida pelo envelhecimento, que obtém como resultado uma estrutura martensítica, apesar do carbono muito baixo, com uma matriz constituída de uma solução sólida de níquel no ferro alfa, durante o tratamento de solubilização em temperaturas entre 420°C e 500°C por algumas horas.

Se as peças estão sujeitas a solicitações mecânicas severas, o aço pode ser novamente reforçado por um tratamento de nitretação adicional. Este tratamento de nitretação pode ser levado a cabo ao mesmo tempo como a operação de envelhecimento. A nitretação por plasma é muito apropriada para este tipo de operações combinadas, envelhecimento e nitretação. Os tratamentos destes materiais são realizados em temperaturas abaixo de 500°C que produzem perfis de dureza de até 1.200HV_{0,3}; e camada branca de fase γ' -Fe₄N que aumenta a resistência ao desgaste adesivo, atribuído diretamente ao reduzido coeficiente de fricção deste tipo de camada, STAINES & BELL (1979).

A tabela 4 apresenta a caracterização parcial de alguns destes aços ; dureza superficial, profundidade de camada recomendadas, espessuras de camadas, e tipos de camadas branca obtidos pelo tratamento de nitretação por plasma, VERMA & PODOB (1985). Estas propriedades podem mudar em função da alteração dos parâmetros de tratamento, atendendo as exigências do tipo de aplicação ao qual a peça é submetida.

A figura 29 mostra alguns componentes destes aços, nitretados por plasma; os quais apresentam desempenho superior em máquinas e equipamentos dos diversos setores da indústria.

Figura 29 – Nitretação por plasma em diferentes setores da indústria.

(a) Roscas e cilindros para extrusão E 8550; (b) Matriz para conformação a quente H13; (c) Molde para injeção de plásticos D3; (d) Molde para injeção de plástico P20; (e) Eixos-comandos e Virabrequins 4340.

**TABELA 4 – Aços e ferros fundidos para nitretação por plasma,
VERMA & PODOB (1985).**

Tipo de aço	Dureza do núcleo (HV)	Dureza da Superfície (HV)	Espessura (μm)		Fase Camada branca
			Camada branca	Camada total	
carbono					
1010	180	250 - 400	10 - 15	375 - 750	ϵ
1038	200	250 - 400	10 - 15	375 - 750	ϵ
1060	190	250 - 400	10 - 15	375 - 750	ϵ
baixa liga					
3310	210	500 - 700	7,5 - 10	300 - 375	γ'
4140	300	550 - 650	5,0 - 7,5	375 - 625	γ'
5132	300	500 - 600	5,0 - 7,5	375 - 625	γ'
trab. a quente					
H13	407	900 - 1150	2,5 - 5,0	250 - 375	γ'
H21	450	900 - 1150	5,0 - 7,5	250 - 500	γ'
trab. a frio					
D2	650	950 - 1200	-	125 - 250	-
D3	500	850 - 1100	-	75 - 175	-
rápido					
M2	820	900 - 1200	-	25 - 100	γ'
inóx					
304	180	950 - 1200	-	75 - 125	-
420	290	900 - 1100	-	125 - 250	-
Ferro fundido					
Cinzentos	260	350 - 400	10 - 15	125	ϵ
Nodular	260	400 - 600	10 - 15	125 - 250	ϵ
maraging					
200	600	800 - 900	2,5 - 5,0	125	γ'
300	700	800 - 1000	2,5 - 5,0	125	γ'

IV – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 – CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresenta-se o equipamento experimental de nitretação por plasma, construído no SMM.

Na sequência apresenta-se a metodologia de preparação dos substratos e evacuação do sistema, os parâmetros de nitretação, o procedimento operacional de nitretação nos substratos, e a análise das camadas obtidas.

Os parâmetros de nitretação medidos durante o processo foram: corrente da descarga (I), tensão aplicada (U), temperatura do substrato (T), tempo de nitretação (t), pressão do gás na câmara (P), frequência (Fr) e ciclo de trabalho (CT). A manutenção da descarga luminescente em regime anômala, requer parâmetros de tensão aplicada e pressão do gás adequados.

A pressão do gás utilizada no reator foi de 6 torr e a tensão foi da ordem de 200 a 800v.

IV.2 – EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Na figura 30a, apresenta-se o esquema de montagem do equipamento experimental de nitretação por plasma utilizado.

1 – Ânodo	20 – Medidor de pressão da bomba – P ₁ (Pirani – APG-M/Edwards)
2 – Cátodo	21 – Medidor de temperatura digital (°C) – T ₁
3 – Porta-amostra	22 – Medidor de tensão digital – V _m (volts)
4 – Isolador	23 – Medidor de corrente digital – A (mA)
5 – Termopar Cromel-Alumel	24 – Medidor de frequência digital – F (kHz)
6 – Amostra	25 – Medidor de ciclo de trabalho digital – CT (%)
7 – Janela de quartzo	26 – Válvula diafragma em T da bomba – V ₄ (Speedvalve SP5/Edwards)
8 – Anel de vedação	27 – Válvula de isolamento solenóide – V ₅ (PV10EK/Edwards)
9 – Cilindro de gás (N ₂ – H ₂)	28 – Bomba de vácuo mecânica de palhetas rotativas (E2M8/Edwards)
10 – Cilindro de gás (N ₂)	29 – Exaustão
11 – Manômetro mecânico	30 – Chave de acionamento liga/desl. do pulsado
12 – Válvula de controle de fluxo – V ₁	31 – Chave de acionamento liga/desl. da fonte de potência
13 – Válvula de agulha – V ₂ (LV10K/Edwards)	32 – Chave de acionamento liga/desl. do painel de controle
14 – Válvula de agulha – V ₃ (LV10K/Edwards)	33 – Chave de acionamento liga/desl. da bomba
15 – Entrada de gás	34 – Chave de acionamento liga/desl. da válvula solenóide V ₅ .
16 – Entrada de gás	
17 – Sensor de pressão do gás (EPS10/Edwards)	
18 – Medidor de Pressão Digital da Câmara – P ₂ (EMV251/Edwards)	
19 – Sensor de pressão da bomba (Pirani / APG/Edwards)	

Figura 30a – Esquema de montagem do equipamento de nitretação por plasma utilizado neste trabalho.

Este equipamento consiste de uma câmara de descarga (reator de nitretação), um sistema de vácuo, um cilindro de alimentação de gás com mistura 20% N_2 + 80% H_2 , um sistema de medição de pressão do gás no reator e uma fonte de alimentação elétrica. Estão acoplados no painel de comando, os sensores de pressão, medidores de temperatura, voltagem, corrente, frequência e ciclo de trabalho. A fonte de alimentação elétrica foi projetada com um dispositivo que permite se trabalhar com corrente pulsada ou contínua.

Para uma melhor visualização utiliza-se a figura 30b, a qual mostra o lay-out externo do equipamento experimental de nitretação já integrado ao computador.

A figura 30c apresenta uma foto do equipamento, e complementa a figura 30b. Observa-se que a fonte de tensão, a bomba de vácuo e a câmara, foram acoplados de forma versátil e compacta, facilitando a parte operacional.

No arranjo físico do sistema, observa-se que na parte inferior do painel de controle, situam-se da esquerda para a direita, as válvulas agulha 13 (V_2) e 14 (V_3), a válvula diafragma da bomba 26 (V_4), a chave liga/desl. da bomba (33), chave liga/desl. da válvula solenóide (34), medidores de pressão (20) P_1 e (18) P_2 , temperatura 21 (T_1), frequência 24 (F), ciclo de trabalho 25 (CT), tensão 22 (V_m), e corrente 23 (A).

Na parte superior do lado esquerdo para o direito, tem-se a chave liga/desl. do pulsado (30), chave liga/desl. da fonte de potência (31), chave liga/desl. do painel de controle (32), botão de controle de tensão (b), botão de controle de corrente (c), botão de frequência (d), botão do ciclo de trabalho (e).

- a – Disco de borracha que isola a câmara do rack
- b – Botão de controle da tensão
- c – Botão de controle da corrente
- d – Botão de controle da frequência com potenciômetro
- e – Botão de controle do ciclo de trabalho.

Figura 30b – Esquema da integração do sistema de nitretação por plasma no painel de controle.

Figura 30c – Foto do sistema de nitretação por plasma conectado ao micro, com software para aquisição de dados.

IV.2.1 – Sistema de vácuo

O critério de vácuo envolve dois processos, o primeiro consiste na remoção do gás inicialmente contido no volume da câmara de trabalho, e o segundo uma competição entre a capacidade da bomba e a produção do gás, não inicialmente na fase gasosa, mas retendo as perdas reais ou virtuais, sendo que o resto do gás do volume e das paredes é removido, CARPENTER (1970).

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica rotativa EDWARDS modelo E2MB, de dois estágios, na qual o gás é retido, comprimido e removido da baixa pressão da câmara 3×10^{-2} mbar para a alta pressão na parte lateral da bomba, de onde é expelido diretamente para a atmosfera.

A figura 31 mostra o funcionamento simplificado deste sistema, onde o gás da câmara de trabalho entra na bomba, é retido e comprimido pela rotação do rotor 3 no estator 4. A compressão do gás das interfaces rotor/estator é mantida pelas palhetas 1 e 2 (forçadas para fora pela mola 5 e pela força centrífuga) e pela pequena tolerância entre as duas extremidades do rotor e estator, sendo que a vedação é melhorada pela pequena quantidade de óleo sobre as superfícies do estator e rotor.

O gás retido é conduzido para a compressão na lateral da bomba e expelido, junto com um pouco de óleo, quando excedeu a pressão atmosférica, que é suficiente para levantar a chapeleta da válvula V_6 , CARPENTER (1970).

Figura 31 – Bomba mecânica de palhetas rotativas vedada a óleo.

Reproduzido de (CARPENTER, 1970).

Na figura 30a apresenta-se uma visualização complementar do sistema de vácuo, onde a válvula de isolamento selenóide PV10EK (V₅) acoplada a bomba é responsável pela manutenção constante do vácuo na câmara de nitretação, e é acionada pela chave (34).

Após o acionamento da válvula selenóide (V₅), se faz necessário abrir totalmente a válvula diafragma speedvalve SP5 (V₄), para dar início ao processo de limpeza da câmara, que normalmente varia de 15 minutos a 2 horas, dependendo do estado de limpeza em que a peça de trabalho foi introduzida na câmara.

Nas medidas de pressão de vácuo final, deve-se considerar que o óleo da bomba pode ter uma pressão de vapor maior do que a dos gases permanentes no sistema evacuado. Levando em consideração este fato, selecionou-se os medidores tipo PIRANI que medem a pressão total dos gases permanentes e vapores.

IV.2.2 – Câmara de nitretação por plasma

A representação gráfica da câmara, pode ser vista nas figuras 32a e 32b. A câmara de aço inoxidável é composta por um cilindro vertical com diâmetro interno de 33cm e altura de 32cm e duas flanges com diâmetros de 33cm e espessura de 1,0cm para o fechamento da mesma, resultando num volume de 0,027m³.

Na parte superior e inferior do cilindro são encaixadas as juntas de vedação de “viton” C₁, as quais são submetidas a uma forte compressão provocada pelo peso da flange A, e pelo peso do cilindro C sobre a flange B, e também a um esforço de cisalhamento devido a pressão interna da mistura de gases circulantes. Para que não haja vazamento através das juntas, é necessário que a pressão exercida pelo peso da flange A sobre o cilindro, e o peso do cilindro sobre a flange B seja bem superior a pressão interna da mistura dos gases que estão entrando e saindo da câmara. Na operação de fechamento da câmara com as flanges, também se faz necessário a lubrificação da superfície, das juntas de viton com graxa própria para vácuo, para ajudar no mecanismo de vedação do sistema.

As juntas também são suficientemente deformáveis e elásticas para amoldar as irregularidades das superfícies dos flanges, garantindo a vedação.

O material destas juntas resiste à compressão dos pesos superpostos, à compressão do cisalhamento devido a pressão interna dos gases e às possíveis variações de temperatura.

A janela de quartzo localizada na parte central da câmara facilita a visualização e controle da intensidade do plasma.

Observa-se que a câmara (ânodo) foi aterrada para segurança do operador, e através da flange superior está conectada ao terminal positivo na fonte de potência, e que na flange inferior existem 6 furos B_1 na periferia, que permitem através dos seus respectivos bocais externos B_6 , a conexão de mangueiras de vácuo, alimentação de gases e sensores de pressão. No centro da flange tem-se um furo $B_2 > B_1$, através do qual é feito o rosqueamento da haste B_3 na rosca B_5 , e a luva de isolamento de quartzo, é encaixada na haste, deixando uma pequena tolerância de espaço; da mesma forma o prato de carga B_4 (cátodo), é rosqueado à haste.

Observa-se também que através da haste oca B_3 , introduziu-se um termopar cromel-alumel diretamente em contato com o prato de carga B_4 ; para melhorar a acuracidade dos resultados de medidas de temperatura. A haste em questão, também facilitou a conexão do terminal negativo da fonte de potência ao cátodo.

Segundo CARPENTER (1970), os metais mais apropriados para fabricação de câmaras de vácuo são o bronze, cobre, e aços inoxidáveis austeníticos; porém, os dois primeiros apresentam algumas desvantagens.

Os aços que apresentam melhores propriedades para a construção de câmaras de vácuo soldadas, são os inoxidáveis austeníticos, tal como o aço AISI 304.

- A – Flange Superior.
 B – Flange Inferior.
 B₁ – Furos para bocais externos para conexões.
 B₂ – Furo para fixação da haste.
 B₃ – Haste oca com rosca interna na parte superior e rosca externa na parte inferior.
 B₄ – Prato de carga em aço inox (cátodo) com parafuso soldado, que encaixa na haste B₃.
 B₅ – Porca, onde é rosqueada a haste B₃.
 B₆ – Bocais para conexões.

- B₇ – Luva de isolamento de quartzo, que encaixa na haste B₃.
 C – Cilindro de aço inox que em conjunto com as flanges formam o ânodo.
 C₁ – Juntas de vedação de viton, acopladas nos rebaixos externos.
 C₂ – Suporte de aço inox, da janela de quartzo.
 C₃ – Janela de quartzo.
 D – Termopar cromel-alumel.
 E – Cilindro furado para inserção do termopar.

Figura 32a – Perspectiva da câmara de nitretação por plasma construída no SMM-EESC-USP.

Figura 32b – Câmara de nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico AISI 304. Sistema de parede simples, com aquecimento direto por plasma.

IV.2.3 – Gerador de alta tensão

A alimentação catódica é feita através de uma fonte de potência, que tem acoplado um varivolt eletrônico, ligado à rede elétrica

220V-AC, que controla a tensão que entra no transformador. A tensão máxima de saída do transformador é da ordem de 800v, dc, e tem um sistema de retificação de onda completa.

A fonte de potência foi projetada para atender as necessidades de pesquisa experimental, e tem a opção de fornecer à unidade de nitretação por plasma, tensão de corrente contínua (dc), ou pulsada (pc)/onda quadrada. Com a tensão pulsada, a voltagem não é mais fornecida para o trabalho continuamente, mas em pulsos com ciclos de trabalho (CT) on/off (ligado/desligado) de 30-90%, conforme é apresentado na figura 33.

A nossa condição de funcionamento para o CT, $[CF]_{CT}$ on/off Foi de 75%/25%, respectivamente.

Figura 33 – Ciclo de trabalho para a fonte de potência do plasma pulsado, (HUCHEL & DRESLER, 1994).

As configurações $[T_{dp}]_{on}$ representam aqui o tempo da duração do pulso ligado, e $[T_{dp}]_{off}$ o tempo de duração do pulso desligado.

A fonte de potência com tensão pulsada, trabalha com frequências que variam de 1 a 10 kHz, o que nos permite uma grande flexibilidade para obtenção de características metalúrgicas do substrato, levando em consideração que aumentando ou diminuindo a frequência;

também aumenta-se ou diminui-se os valores do CT e os valores de $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$.

Segundo HUCHEL & DRESSLER (1994), a fonte de potência pulsada resolve os problemas de geração de arco, geralmente associados com peças sem limpeza adequada.

Esta tecnologia, que emprega a duração de pulso rigidamente controlada, permite usar a menor quantidade de potência de plasma para prevenir superaquecimento das seções finas. Peças com diferentes geometrias podem ser tratadas no mesmo ciclo.

Na figura 34, pode-se observar a disposição dos componentes que integram a fonte de potência, a qual tem uma potência máxima de 2 kVA.

Figura 34 – Fonte de potência com dispositivo para seleção de tensão dc ou pulsada, integrada ao sistema de nitretação por plasma.

IV.2.5 – Sistema de alimentação da mistura gasosa e medidas de pressão

O gás de processo é uma mistura de 20% N_2 + 80% H_2 . Adaptou-se estas percentagens na mistura, levando em consideração as recomendações da literatura especializada; que indica que nesta composição, haverá redução ou até eliminação da camada branca, no substrato nitretado.

Na figura 30a, observa-se que conexa ao reservatório da mistura, se encontra uma válvula (V_1) que controla o fluxo do gás para a câmara de nitretação.

A condição de trabalho da mistura foi mantida em 3,52 Kgf/cm² pela válvula em questão, sendo que a entrada do gás na câmara, foi auxiliado pela abertura adequada da válvula agulha LV10K (V_2)/Edwards, que garante a alimentação constante do sistema, e a ionização do gás pela diferença de potencial entre ânodo e cátodo. O ajuste fino na abertura da válvula agulha, em conjunto com o sistema de vácuo, permitiram que a condição de trabalho da mistura dentro da câmara se mantivesse em pressões da ordem de 10^{-2} torr na evacuação da mesma.

Os sensores que controlam a pressão do gás na câmara são dois, como segue:

1º – Sensor de pressão Pirani APG/Edwards, conexo ao bocal B_6 e medidor de pressão Pirani APG-M (P_1)/Edwards, que trabalha em 4×10^{-2} torr como set point.

Atua durante a evacuação primária em conjunto com o medidor de pressão, chave on/off da válvula solenóide PV10EK (V_5)/Edwards, e válvula diafragma speedvalve SP5 (V_4)/Edwards.

2º – Sensor de pressão EPS10/Edwards, conexo a outro bocal B₆, e acoplado a um medidor de pressão digital EM251 (P₂)/Edwards, que trabalha entre 1 e 10 torr. Atua durante o tempo efetivo de nitretação, em conjunto com as válvulas anteriormente descritas.

A pressão do gás que se processa dentro da câmara, foi mantida em 6 torr para todas as corridas de nitretação.

Para DENTON (1988), a pressão controla a espessura da camada luminescente (**glow seam**) que encobre o substrato, e a uniformidade da camada durante a nitretação.

Segundo EDENHOFER (1974a), os dois processos, sputtering e condensação no ciclo de nitretação, dependem do gás de processo, pressão e voltagem.

Ao se aumentar ou diminuir a pressão, também aumenta-se ou reduz-se a probabilidade de colisões dos átomos ejetados, e conseqüentemente haverá maior ou menor caminho médio da trajetória dos mesmos. Disto pode-se concluir que a pressão do gás contribui para o controle da espessura da camada branca.

IV.2.6 – Controle e monitoramento dos parâmetros de processo

A manipulação precisa dos parâmetros de processo que asseguram consistentes resultados metalúrgicos, nos levaram a optar pela integração da unidade experimental de nitretação a um software acoplado a um micro. Este suporte de programação é o componente que, determina o funcionamento do hardware, permite que o computador realize seu trabalho. O sistema é composto por uma placa conversora com 8 canais a/d e 2 canais d/a, e foi desenvolvido pela Indústria de Aparelhos Médicos-Científicos Fac Ltda.

Todos os parâmetros de processo, tais como tensão, corrente, temperatura, pressão, frequência e ciclo de trabalho; que foram inseridos no programa, estão diretamente interligadas durante o tratamento de nitretação.

O único parâmetro que não é controlado via micro, está associado à alimentação da mistura gasosa, e à sua composição (20% N₂ + 80% H₂), já na estequiometria adequada no cilindro.

O acionamento do sistema de controle e monitoramento dos parâmetros anteriormente citados via micro, se dá somente após se atingir as condições de trabalho desejadas, através de operação manual; por exemplo:

$$I = 580\text{mA}$$

$$U = 640\text{v}$$

$$T = 500^{\circ}\text{C}$$

$$P = 6 \text{ torr}$$

$$Fr = 2\text{kHz}$$

$$[CF]_{CT} = 75\% \text{ on} / 25\% \text{ off}$$

A partir destes valores estabilizados, são inseridos no programa, sendo que a pressão na câmara será controlada pela válvula selenóide PV10EK (V₅)/Edwards conexa a bomba de vácuo e a câmara de nitretação.

O acionamento da válvula solenóide é feita via micro, na medida em que o valor "set point" estipulado para a pressão ($P = 6 \text{ torr}$), diminui ou aumenta em torno deste valor.

A manutenção precisa da pressão, faz com que os outros parâmetros de processo se mantenham inalterados.

Caso a pressão na câmara diminua, a temperatura, voltagem, corrente, frequência e ciclo de trabalho aumenta. O adverso acontecerá se a pressão na câmara aumentar.

IV.3 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

O início do processo de nitretação por plasma no tratamento superficial das amostras, requer rigoroso polimento e limpeza das mesmas. Levando em consideração este pré-requisito, resume-se a seqüência de operações, como segue:

- 1 – Colocação das amostras no prato de carga (cátodo).
- 2 – Fechamento da câmara com flange superior.
- 3 – Acionamento da bomba de vácuo, através da válvula solenóide V_5 (posição aberta), e abertura total da válvula diafragma V_4 .
- 4 – Início da evacuação primária, a qual é completada até o vácuo atingir a pressão de 4×10^{-2} torr que é o "set point".
- 5 – Nesta pressão, quebra do vácuo, introduzindo-se a mistura de gases (20% N_2 + 80% H_2) pela abertura da válvula agulha V_2 . O ponteiro do medidor Pirani, começa a se deslocar em sentido horário até estabilizar na pressão de 2×10^{-1} torr. Esta pressão é garantida pela abertura adequada da válvula agulha V_2 .
- 6 – Fechamento da válvula agulha V_2 para que a pressão atinja novamente 4×10^{-2} torr.
- 7 – Repetição das 2 operações anteriores, por 2 ou 3 vezes, o que ajuda no arraste de ar e contaminantes, ainda existentes dentro da câmara.

- 8 – Fechamento da válvula diafragma V_4 , deixando uma pequena abertura para recirculação de gases; e fechamento da válvula agulha V_2 , deixando uma abertura adequada para manter o fluxo de gás que otimizará o processo na câmara.
- 9 – Simultaneamente, acionamento da fonte de potência, manipulando-se lentamente os parâmetros de tensão e corrente, até a obtenção de um plasma pouco intenso, entre 250 e 300v.
- 10 – Tendo-se regulado a pressão do gás entre 0,2 e 3 torr, nesta voltagem, procede-se a limpeza superficial da amostra por bombardeamento iônico (sputtering), na temperatura aproximada de 50°C, e tempo médio de 15 minutos.
- 11 – Aumento gradativo da tensão e corrente ($\pm 20\text{v}/\text{minuto}$), até se atingir por exemplo 500°C. O tempo para obtenção desta temperatura oscilará entre 10 e 20 minutos, e não é computado como tempo de nitretação.
- 12 – Regulagem da pressão da mistura de gases na câmara, por exemplo 6 torr ; através da abertura adequada das válvulas agulha V_2 e diafragma V_4 .
- 13 – Com todos os parâmetros de processo já estabilizados, liga-se o sistema de controle e monitoramento via micro, e segue-se os passos da sub - seção IV.2 .6, e começa-se a contar o tempo de nitretação.

- 14 – Após completar-se o ciclo de nitretação, desliga-se a fonte de potência.
- 15 – Inicia-se o resfriamento das amostras na câmara, que pode ser feito sob vácuo de 4×10^{-2} torr, ou simplesmente sem vácuo. Após 1 hora de resfriamento desliga-se o sistema de vácuo.
- 16 – Abre-se a câmara e se retira as amostras para análise metalográfica, medidas de microdureza, difração de raios-X (DRX), e ensaio de abrasão do tipo pino sobre disco.

IV.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na figura 36 apresenta-se o fluxograma de processo de nitretação por plasma.

Figura 36 – Fluxograma de processo de nitretação por plasma.

IV.4.1 – Seleção do material das amostras a serem nitretadas

Alguns autores (KURNEY et al., 1986; O'BRIEN, 1991) indicam que a seleção dos aços para nitretação depende da presença de elementos que são fortes formadores de nitretos. Os elementos de liga usados na composição destes aços, são o alumínio, cromo, vanádio, molibdênio e tungstênio. Estes elementos combinam com o nitrogênio e formam nitretos, os quais são estáveis nas temperaturas de nitretação.

A adição de molibdênio reduz o risco da fragilidade do revenido nestas temperaturas.

Os principais aços para nitretação são os da classe "Nitalloy", que combinam aproximadamente 1,0% Al com 1,0 a 1,5% de Cr em peso.

Os aços contendo cromo podem aproximar-se aos resultados do Nitalloy, se seu conteúdo de cromo for bastante alto, como o caso específico das classes H11, H12 e H13, que contém 5% Cr.

Outros aços, como os inoxidáveis, médio carbono, baixa liga contendo cromo, e os endurecíveis por precipitação também oferecem excelentes características para nitretação.

Para a realização do nosso estudo, utilizou-se para o tratamento de nitretação um aço da classe Nitalloy DIN 34 CrAlNi 7, e um aço ferramenta para trabalho a quente, similar ao H13, que é o DIN X50 CrVMo 51. Pouco se conhece sobre as propriedades mecânicas e tribológicas obtidas em decorrência da nitretação por plasma do aço Nitalloy em questão. Alguns autores realizaram estudos sobre o comportamento do aço H13 após nitretação por plasma, porém nenhum deles se aprofundou muito em termos comparativos, no que se refere ao tratamento em corrente contínua ou pulsada em diferentes frequências de repetição de pulso. A ausência de estudos específicos sobre a influência das variáveis de processo, nas características da camada nitretada dos respectivos aços, nos induziu a realização do presente trabalho.

As composições químicas nominais são apresentadas nas tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 – Composição química nominal do aço DIN 34 CrAlNi 7.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Al
% peso	0,34	0,30	0,50	1,70	0,20	1,00	-	0,95

Tabela 6 – Composição química nominal do aço DIN X50 CrVMo 51.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Al
% peso	0,51	0,95	0,30	5,00	1,40	-	1,40	-

IV.4.2 – Usinagem e tratamentos térmicos das amostras

As amostras foram obtidas a partir de tarugos de Ø 25,4 mm. O torneamento foi executado, atendendo o padrão adotado nas dimensões de Ø 10 mm x 10 mm de altura. As amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos anteriormente a nitretação, conforme apresentado nas tabelas 7 e 8, para os aços DIN 34 CrAlNi 7 e DIN X50 CrVMo 51, respectivamente.

Tabela 7 – Tratamento térmico do aço DIN 34 CrAlNi 7.

Amostra	Austenitização	Tempo	Têmpera	Revenido		Tempo
NT	910°C	3 h	óleo	1º	500°C	2 h

Tabela 8 – Tratamento térmico do aço DIN X50 CrVMo 51.

Amostra	Austenitização	Tempo	Têmpera	Revenido		Tempo
R2	1050°C	3 h	óleo	1º	540°C	1:30h
				2º	540°C	1:00h
R1	1050°C	3 h	óleo	1º	540°C	1:30h

Esta diferenciação dos tratamentos térmicos foi usada para a verificação da possibilidade da substituição do 2º revenido por um tratamento simultâneo com a nitretação.

IV.4.3 – Medidas de dureza

As propriedades conferidas sobre ambos os aços, como resultado do tratamento térmico, foram testadas e verificadas através do ensaio de dureza Rockwell C (HRc), conforme a norma MB-358 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Foram ensaiadas 5 amostras para cada condição de tratamento térmico de ambos aços, e foram feitas 5 medições por amostra, obtendo desta forma o valor médio da dureza (HRc).

IV.4.4 – Preparação das amostras para nitretação

Após tratamento térmico adequado, as amostras a serem nitretadas passaram por um processo de polimento e limpeza, o que garante melhores resultados na homogeneidade da camada nitretada. O procedimento adotado é descrito a seguir:

- 1A – Embutimento a frio em resina termo-plástica poliéster, conforme figura 37.
- 2A – Nivelamento da superfície da amostra através da lixa de grana 80.

- 3A – Lixamento com refrigeração constante, usando as lixas na seqüência de grana 220, 320, 420 e 600.
- 4A – Polimento inicial em prato rotativo com feltro e óxido de cromo (Cr_2O_3) de $3\mu\text{m}$.
- 5A – Polimento complementar em prato rotativo com feltro e alumina (Al_2O_3) de $0,3\mu\text{m}$.
- 6A – Idem com alumina de $0,05\mu\text{m}$.
- 7A – Remoção de partículas de alumina com algodão úmido.
- 8A – Limpeza com algodão e álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), e secagem com jato de ar quente.
- 9A – Desembutimento e lixamento da face inferior e longitudinal com lixa de grana 150, conforme figura 38.
- 10A – Em seguida procedeu-se à limpeza das três faces com álcool etílico e algodão, e secagem com jato de ar quente.
- 11A – Para complementar o procedimento de limpeza, as amostras foram imersas em éter de petróleo e submetidas a ultrassom durante 10 minutos.
- 12A – Após estes detalhes, as amostras estavam prontas para nitretração, conforme seção IV.3.

Figura 37 – Amostra temperada e revenida, embutida a frio.

Figura 38 – Amostra desembutida com face superior polida, face inferior e longitudinal lixadas.

IV.4.5 – Tratamentos de nitretação por plasma

Os tratamentos de nitretação foram realizados conforme a descrição do processo da seção IV.3.

Utilizou-se tensão dc e pulsada no tratamento das amostras. O objetivo da aplicação da tensão dc ou pulsada, foi um estudo comparativo, visando-se a determinação da melhor condição de tratamento, e consequentemente a obtenção de melhores propriedades da camada nitretada.

Os parâmetros mantidos constantes durante todos os tratamentos foram: a mistura de gases constituída de 20% N_2 - 80% H_2 , a pressão (P) dos gases dentro da câmara que foi de 6 torr, e também a condição de funcionamento $[CF]_{CT}$ no caso do pulsado, usando-se a relação on/off 75%/25%, o que indica que o pulso ficava ligado 75% e desligado 25% do tempo.

Os outros parâmetros de processo como: corrente (I), tensão (U), tempo (t) e temperatura de nitretação (T), e frequência (Fr) no

caso do pulsado, variaram de acordo com as condições de trabalho estipuladas.

Os parâmetros de processo utilizados no tratamento das amostras dos aços, em questão, são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela 9a – Nitretação do aço DIN 34 CrAlNi 7 (NT) temperado e revenido, usando tensão dc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)
NT-1	450	500	500	3	6
NT-2	384	506	500	6	6

Tabela 9b – Nitretação do aço DIN 34 CrAlNi 7 (NT) temperado e revenido, usando tensão pulsada pc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)	[CF] _{CT} %	Fr(kHz)
NT-3	727	641	500	3	6	75	2
NT-4	486	660	500	3	6	75	6
NT-5	483	629	500	3	6	75	10
NT-6	451	623	500	6	6	75	2
NT-7	630	660	500	6	6	75	6
NT-8	483	659	500	6	6	75	10

Tabela 10a – Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e dois revenidos (R2), usando tensão dc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)
R2-1	410	550	500	3	6
R2-2	420	510	500	5	6
R2-3	478	518	540	3	6

Tabela 10b – Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e revenido (R1), usando tensão dc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)
R1-1	410	550	500	3	6
R1-2	420	510	500	5	6
R1-3	478	518	540	3	6

Tabela 11a – Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e dois revenidos (R2), usando tensão pulsada pc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)	[CF] _{CT} %	Fr(kHz)
R2-4	727	641	500	3	6	75	2
R2-5	486	660	500	3	6	75	6
R2-6	483	629	500	3	6	75	10

Tabela 11b – Nitretação do aço DIN X50 CrVMo 51 temperado e revenido (R1), usando tensão pulsada pc.

Amostra	I (mA)	U (v)	T (°C)	t (h)	P (torr)	[CF] _{CT} %	Fr(kHz)
R1-4	727	641	500	3	6	75	2
R1-5	486	660	500	3	6	75	6
R1-6	483	629	500	3	6	75	10

Os dados para cálculo do ciclo de trabalho (CT) envolvendo o tempo de duração do pulso ligado $[T_{dp}]_{on}$ e o tempo de duração do pulso desligado $[T_{dp}]_{off}$ são extraídos das tabelas 9b, 11a e 11b; sendo que a condição de funcionamento do ciclo de trabalho $[CF]_{CT}$ é sempre constante e não depende da Fr. A fórmula para o cálculo do CT, é dada a seguir:

$$Fr = 1/CT$$

(26)

$$\therefore CT = 1/Fr$$

(27);

e a fórmula para o cálculo do $[T_{dp}]_{on}$ é a seguinte:

$$[T_{dp}]_{on} = [CF]_{CT} \times CT \quad (28)$$

O tempo de duração do pulso na condição desligado $[T_{dp}]_{off}$, é uma consequência dos resultados obtidos das fórmulas (27) e (28). A fórmula (29) nos fornece o cálculo deste tempo.

$$[T_{dp}]_{off} = CT - [T_{dp}]_{on} \quad (29)$$

Os cálculos referentes à tabela 9b/DIN 34 CrAlNi 7, envolvendo as fórmulas acima, são apresentados na tabela 12, e damos aqui um exemplo de cálculo válido para todas as amostras:

Amostra NT-3 → Da tabela 9b

$Fr = 2\text{kHz}$

$[CF]_{CT} = 75\%$

Aplicando as fórmulas (27), (28) e (29), encontramos o CT, $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$ como segue:

$$CT = 1/Fr = 1/2\text{kHz} = 1/2000\text{Hz} = 5 \times 10^{-4} \text{ s} = 0,5\text{ms} = 500\mu\text{s}$$

$$[T_{dp}]_{on} = [CF]_{CT} \times CT = 0,75 \times 500\mu\text{s} = 375\mu\text{s}$$

$$[T_{dp}]_{off} = CT - [T_{dp}]_{on}$$

$$[T_{dp}]_{off} = (500 - 375) \mu\text{s} = 125\mu\text{s}.$$

∴ Quando o tempo do CT é de $500\mu\text{s}$, a razão on/off (75%/25%), nos indica que o tempo de duração do pulso na condição ligado $[T_{dp}]_{on}$ é de $375\mu\text{s}$, e que na condição desligado $[T_{dp}]_{off}$ é de $125\mu\text{s}$.

Tabela 12 – Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN 34 CrAlNi 7 (NT) temperado e revenido.

Amostra	CT (μs)	[T_{dp}]_{on} (μs)	[T_{dp}]_{off} (μs)
NT-3	500	375	125
NT-4	167	125	42
NT-5	100	75	25
NT-6	500	375	125
NT-7	167	125	42
NT-8	100	75	25

A representação esquemática correspondente a esta tabela, é apresentada por amostra nas figuras 39 a 44, cujo formato segue a figura 33 da sub - seção IV.2.3. As respectivas tensões são obtidas da tabela 9b.

Figura 39 – Amostra NT-3.

Figura 42 – Amostra NT-6.

Figura 40 – Amostra NT- 4.

Figura 43 – Amostra NT-7.

Figura 41 – Amostra NT-5.

Figura 44 – Amostra NT-8.

Os cálculos referentes as tabelas 11a e 11b / DIN X50 CrVMo 51, envolvendo as fórmulas (27), (28) e (29) são apresentados nas tabelas 13a e 13b.

Tabela 13a – Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN X50 CrVMo 51 (R2) temperado e duplamente revenido.

Amostra	CT (μs)	[T _{dp}] _{on} (μs)	[T _{dp}] _{off} (μs)
R2-4	500	375	125
R2-5	167	125	42
R2-6	100	75	25

Tabela 13b – Tempo de duração do pulso em função da razão on/off do CT e das respectivas frequências / DIN X50 CrVMo 51 (R1) temperado e revenido.

Amostra	CT (μs)	[T _{dp}] _{on} (μs)	[T _{dp}] _{off} (μs)
R1-4	500	375	125
R1-5	167	125	42
R1-6	100	75	25

A representação gráfica correspondente a estas tabelas, é apresentada por amostra nas figuras 45 a 50. As respectivas tensões são obtidas das tabelas 11a e 11b.

Observe-se que as condições de trabalho no que se refere ao pulsado são idênticas, nos diferentes tratamentos térmicos.

Figura 45 – Amostra R2-4.

Figura 48 – Amostra R1-4.

Figura 46 – Amostra R2-5.

Figura 49 – Amostra R1-5.

Figura 47 – Amostra R2-6.

Figura 50 – Amostra R1-6.

IV.5 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS NITRETADAS

As amostras nitretadas por plasma foram caracterizadas usando-se técnicas metalográficas, ensaios de microdureza e difratometria de raios-X (DRX). A resistência ao desgaste das mesmas foi avaliada por meio de ensaios de abrasão do tipo pino sobre disco. O procedimento adotado na realização de cada um destes ensaios, é apresentado a seguir.

IV.5.1 – Análise metalográfica

Na preparação das amostras nitretadas para análise metalográfica, adotou-se o seguinte procedimento:

- 1B – Junção da amostra nitretada (face superior transversal polida) a uma outra sem nitretar, através de um adesivo instantâneo. Observar detalhe superior da figura 51.
- 2B – Embutimento a frio em resina termo-plástica poliéster do par em questão. Usou-se partes de anel de aço ao redor do par, com o objetivo de evitar embaulamentos da camada nitretada, durante a preparação metalográfica. Observar detalhe inferior da figura 51.
- 3B – Após embutimento, procedeu-se a um desbaste superficial longitudinal do par, em lixadeira de grana 80, conforme figura 52.
- 4B – Preparação metalográfica na seqüência dos itens 3A a 8A da sub - seção IV.4.4.
- 5B – Ataque: No caso do DIN X50 CrVMo 51, as amostras foram atacadas com reagente Vilela por 8 segundos. No caso do DIN 34 CrAlNi 7, foram atacadas com Picral 4%, durante 15 segundos.

Através do exame metalográfico relacionamos as propriedades das camadas nitretadas, em função da temperatura e tempo de nitretação.

Foram realizadas medidas de espessura da camada nitretada em todas as amostras. Utilizou-se para a análise microestrutural um microscópio ótico Olympus modelo BX 60M, e as fotomicrografias foram executadas em um microscópio Carl-Zeiss modelo Axiotech.

Figura 51 – Amostra embutida após nitretação.

Figura 52 – Detalhe da amostra após polida e atacada.

IV.5.2 – Ensaios de microdureza

A propriedade mecânica de dureza conferida nas amostras após nitretação, foi verificada através do ensaio de microdureza Vickers (HV), conforme a norma MB-359 da ABNT.

As amostras foram embutidas em baquelite para garantir os melhores resultados durante os ensaios.

Figura 53 – Arranjo físico da disposição das impressões Vickers nas amostras nitretadas.

As impressões da ponteira Vickers foram feitas sobre a superfície e através da seção transversal da amostra, varrendo-se toda a camada nitretada e parte da matriz, traçando-se desta forma o perfil de microdureza da camada nitretada.

A cada nível de distanciamento foram feitas três impressões, tomando-se depois a média dessas medidas.

A figura 53 ilustra a metodologia adotada para todos os ensaios, levando-se em consideração o cuidado de não se fazer uma impressão muito próxima da outra, devido ao efeito do encruamento do material.

IV.5.3 – Difractometria de raios-X (DRX)

As fases presentes nas superfícies nitretadas dos aços, foram analisadas utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku Rotaflex mod. RU 200-B, equipado com goniômetro horizontal, de alto ângulo, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$, e comprimento de onda $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, com 2θ variando de 5° a 120° . Utilizou-se uma varredura contínua, sendo que a velocidade desta varredura foi de $2^\circ/\text{min}$. sobre o topo da amostra, correspondente a superfície nitretada.

A radiação $\text{CuK}\alpha$ tem uma penetração pouco profunda de aproximadamente $4\mu\text{m}$ para nitretos e carbonitretos de ferro (HARUMAN et al., 1992).

As amostras foram analisadas após nitretação, para verificar a fase de nitretos (camada de compostos) existente na superfície.

A identificação destas fases é feita pela comparação do espectro de difração de raios-X da amostra com cartões do JPCDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para nitretos de ferro.

Adotou-se para as respectivas análises, o critério dos melhores e piores resultados em resposta ao desgaste das amostras nitretadas nos respectivos parâmetros de tratamento.

IV.5.4 – Ensaio de desgaste

Os estudos de desgaste abrasivo para avaliação das características dos materiais, foram realizados numa máquina do tipo pino sobre disco rotativo, girando a 55 rpm.

Os ensaios foram executados segundo a norma ASTM (American Society for Testing and Materials) G 99-90. As taxas de desgaste foram avaliadas pelo método gravimétrico interrompido.

As amostras (pinos) de $\varnothing 10$ mm x 10 mm de altura, eram fixadas num suporte com dispositivo de rotação em torno do seu eixo. O suporte estava acoplado a um braço mecânico que lhe permitia avançar radialmente através do disco rotativo ao qual foi fixado um abrasivo que se constituía de uma lixa de carbeto de silício (SiC) de grana 500. Ao conjunto amostra-suporte foi aplicada uma carga de 156g, e pressão de contato de 0,04 MPa.

As amostras eram pesadas antes do ensaio de abrasão e a cada 200 voltas do disco, até um total de 2000 voltas. A pesagem era feita numa balança analítica de marca Metler, com precisão de 0,1 mg. A quantidade de desgaste foi determinada pelo percentual de perda de peso com relação à massa inicial, e os resultados são apresentados na forma de gráficos, onde no eixo das ordenadas constam os valores resultantes da form. (30), isto é:

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (30)$$

onde:

m_i = massa inicial;

m_f = massa a cada 200 voltas.

e no eixo das abcissas o número de rotações.

Para cada ensaio de desgaste, uma nova amostra e novo abrasivo eram usados.

Todos os ensaios de desgaste foram realizados sem lubrificação, e o tempo médio de duração de cada ensaio foi de 50 minutos.

Para cada condição de tratamento foram executados dois ensaios de abrasão, obtendo-se desta forma, o valor médio da taxa de desgaste.

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes aos dois aços usados, são apresentados separadamente para facilitar o entendimento.

V.1 – AÇO DIN X50 CrVMo 51 (H13)

V.1.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A caracterização do material foi realizada por análises química quantitativa e ensaio de dureza Rockwell “C” (HRc).

V.1.1.1 – Análise química

Os resultados das análises químicas obtidas são apresentados na tabela 14.

TABELA 14 – Composição química do aço utilizado.

ELEMENTO	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
% Peso	0,43	1,08	0,34	5,10	1,47	0,97

Os teores de C e V situaram-se abaixo dos valores médios nominais fornecidos pelo fabricante do aço (BOHLER - C = 0,51% e V = 1,4%). A composição geral obtida está próxima a do aço AISI H13, como pode ser verificado na tabela 15 (NORMAS AISI E UNS).

TABELA 15 – Composição química nominal do aço AISI H13.

ELEMENTO	C	Cr	Mn	Mo	Si	V
% em peso	0,32 –0,45	4,75 – 5,5	0,2 –0,5	1,1 – 1,7	0,8 –1,25	0,8 – 1,2

V.1.1.2 – Tratamentos térmicos anteriores à nitretação e durezas decorrentes

Anteriormente à nitretação as amostras foram temperadas em óleo após permanência durante 3 horas na temperatura de 1050°C. Após a têmpera procedeu - se a dois processos de revenido:

R1 - 1º revenido a 540°C durante 1:30 hora.

Ou

R2 - 1º revenido a 540°C durante 1:30 hora.

2º revenido a 540°C durante 1:00 hora.

Tal diferenciação foi utilizada para se determinar a possibilidade de se realizar a nitretação simultaneamente com o 2º revenido. Os resultados dos ensaios da dureza após têmpera e revenido (R1 ou R2) são apresentados nas tabelas 16 e 17.

TABELA 16 – Dureza HRc das amostras temperadas e revenidas (R1).

Medidas Amostras	1	2	3	4	5	$\bar{X}$
1	58	58	57	56	58	57,40
2	57	55	55	56	57	56,00
3	58	57	58	58	56	57,40
4	55	56	55	58	57	56,20
5	57	56	57	57	58	57,00
					$\bar{Y} = 56,80$	

TABELA 17 – Dureza HRc das amostras temperadas e duplamente revenidas (R2).

Medidas Amostras	1	2	3	4	5	$\bar{X}$
1	56	56	57	57	55	56,20
2	57	57	58	57	55	56,80
3	55	57	56	56	56	56,00
4	55	55	58	58	58	56,80
5	57	55	59	59	59	57,80
					$\bar{Y} = 56,72$	

A análise comparativa de ambas condições de tratamento indicam que não houve diferença significativa no resultado de dureza nos respectivos grupos de amostras. Desta forma a dureza situou - se em torno de **57HRc**, o que comprova a efetividade do tratamento térmico.

O material na condição de recebimento do fabricante apresentou uma dureza de **21HRc**.

Os resultados são superiores aos apresentados no “Heat Treater’s Guide” da ASM para o aço AISI H13 (**54HRc**) devido provavelmente ao fato de que o aço em estudo apresenta seu teor de carbono no limite superior da faixa da mesma.

Não houve diferença significativa de dureza no caso dos dois tratamentos. HEBERLING (1992) em seus estudos usando também o aço AISI H13 mostrou o efeito de um, dois e três revenidos e comprovou que o material não perdeu dureza nestes três estágios, o que vem a reforçar o resultado que se encontrou para o aço em estudo.

V.1.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma foi executada em regime de corrente contínua ou pulsada e para a melhor compreensão dos resultados separou - se os resultados conforme o regime de corrente.

V.1.2.1 – Nitretação em corrente contínua e caracterização da camada nitretada

São apresentados na tabela 18, as temperaturas e tempos de tratamento de nitretação das várias amostras.

TABELA 18 – Parâmetros de nitretação das amostras R1 e R2 em dc.

AMOSTRA	T (°C)	t (h)
R1 - 1	540	3
R2 - 1	540	3
R1 - 2	500	5
R2 - 2	500	5
R1 - 3	500	3
R2 - 3	500	3

V.1.2.1.1 – Dureza Vickers (HV)

Visando-se a melhor compreensão dos resultados, analisaremos o comportamento das amostras R1 e R2 conjuntamente, e separando a partir daqui os estudos por parâmetros de tratamento. Os perfis de dureza são apresentados nas tabelas 19a/19b, 20a/20b, 21a/21b e a visualização geral dos três estudos na figura 54.

TABELA 19a – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-1/nit. por 3h a 540°C.

Medidas	f (g)	d1	d2	d = d1+d2 / 2	d² (µm²)	HV = 1,854f / d² (Kgf/mm²)
IC3	100	12,8	13,6	13,2	174,24	1064
MC3	100	13,6	14,0	13,8	190,44	974
FC3	100	15,4	15,4	15,4	237,16	782
NU3	100	16,8	16,8	16,8	282,24	657

Onde:
IC3 = Dureza da camada branca
MC3 = Dureza média da camada de difusão
FC3 = Dureza no fim da camada de difusão
NU3 = Dureza do núcleo ou matriz

TABELA 19b – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-1/nit. por 3h a 540°C.

Medidas	f (g)	d1	d2	d = d1+d2 / 2	d² (µm²)	HV = 1,854f / d² (Kgf/mm²)
IC3	100	13,2	13,4	13,3	176,89	1048
MC3	100	14,0	14,2	14,1	198,81	933
FC3	100	15,4	15,6	15,5	240,25	772
NU3	100	17,6	17,8	17,7	313,29	592

TABELA 20a – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-2/nit. por 5h a 500°C.

Medidas	f (g)	d1	d2	d = d1+d2 / 2	d² (µm²)	HV = 1,854f / d² (Kgf/mm²)
IC5	100	13,2	14,0	13,6	184,96	1002
MC5	100	14,0	15,0	14,5	210,25	882
FC5	100	14,4	15,0	14,7	216,09	858
NU5	100	16,4	17,0	16,7	278,89	665

TABELA 20b – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-2/nit. por 5h a 500°C.

Medidas	f (g)	d ₁	d ₂	d = d ₁ +d ₂ / 2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f / d ² (Kgf/mm ²)
IC5	100	14,4	14,4	14,4	207,36	894
MC5	100	13,6	14,8	14,2	201,64	919
FC5	100	15,2	14,8	15,0	225,00	824
NU5	100	17,4	17,6	17,5	306,25	605

TABELA 21a – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R1-3/nit. por 3h a 500°C.

Medidas	f (g)	d ₁	d ₂	d = d ₁ +d ₂ / 2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f / d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	12,4	12,4	12,4	153,76	1206
MC3	100	13,0	13,0	13,0	169,00	1097
FC3	100	14,2	13,8	14,0	196,00	946
NU3	100	16,2	16,2	16,2	262,44	706

TABELA 21b – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço R2-3/nit. por 3h a 500°C.

Medidas	f (g)	d ₁	d ₂	d = d ₁ +d ₂ / 2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f / d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	13,0	13,2	13,1	171,61	1080
MC3	100	13,8	13,6	13,7	187,69	988
FC3	100	13,8	14,0	13,9	193,91	960
NU3	100	16,4	16,6	16,5	272,25	681

Figura 54 – Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R2 e R1, tratadas em corrente contínua com diferentes tempos e temperaturas, mostrando a efetividade do segundo revenido simultaneamente com a nitretação do grupo de amostras R1.

Nas tabelas 19a a 21b pode-se observar que em todas as condições de tratamento, as amostras R1 com um revenido, apresentaram melhores resultados que as amostras R2 duplamente revenido. Isto quer dizer que as amostras R1 sofreram um outro revenido simultaneamente com a nitretação, superando as propriedades de dureza das amostras R2.

Observou-se também que tanto nas amostras R1 e R2, a camada de difusão foi diminuindo de dureza a medida que as indentações eram feitas em direção ao núcleo.

Nos resultados obtidos nas tabelas 20a/20b e 21a/21b, observou-se que as amostras R1 apresentaram diferenças de dureza razoáveis em relação as amostras R2, e que nos resultados das tabelas 19a/19b praticamente não houve diferença, isto talvez se deve ao aumento da temperatura de tratamento (540°C), que normalmente contribui para queda de dureza das amostras nitretadas.

Desta forma as amostras nitretadas por 3h a 500°C apresentaram picos de dureza de 1206HV para R1-3 e 1080HV para R2-3 na camada branca. As amostras nitretadas por 5h a 500°C apresentaram durezas de 1002HV para R1-2 e 894HV para R2-2.

No tratamento por 3h a 540°C apresentaram durezas de 1064HV para R1-1 e 1048HV para R2-1.

Nesse contexto pode-se observar na figura 54 que o melhor resultado levando em consideração todas as condições de tratamento se deu para o tratamento de 3h a 500°C para as amostras R1-3, e o pior resultado em 5h a 500°C para as amostras R2-2.

V.1.2.1.2 – Metalografia

As amostras foram atacadas com o reagente Vilela que revelou na microestrutura do aço, uma camada branca e uma camada de difusão.

Observou-se que a profundidade de nitretação das amostras R1-1/R2-1 durante 3h a 540°C, é quase igual às obtidas nas amostras R1-3/R2-3 em 3h a 500°C; porém as amostras R1-2/R2-2 tratadas durante 5h a 500°C apresentaram uma maior profundidade de nitretação, talvez devido ao aumento do volume de difusão provocado pelo aumento do tempo de nitretação.

Nesse contexto as amostras R1-1/R2-1, apresentaram a mesma espessura de camada, de aproximadamente 90µm, o que indica que o segundo revenido simultâneo com a nitretação da amostra R1-1 não influenciou o crescimento da camada. O mesmo aconteceu com as amostras R1-3/R2-3, onde a espessura da camada foi de 80µm.

A diferença entre estes dois estudos reside no aumento da temperatura de nitretação para 540°C, o que fez com que as amostras R1-1/R2-1 apresentasse espessura maior.

Diferentemente destes dois estudos, as amostras R1-2/R2-2 nitretadas por 5h a 500°C, apresentaram diferenças mais evidentes na espessura da camada em relação aos outros resultados. A espessura da camada foi de

120µm tanto para R1-2 como para R2-2. Este aumento na espessura da camada se dá em função do aumento de tempo de nitretação.

A visualização da evolução das respectivas camadas são apresentadas nas fotomicrografias das figuras 55 e 56.

Observa-se em ambas fotomicrografias que a microestrutura consiste de, uma camada branca e camada de difusão, sendo que para ambas amostras a camada branca é muito fina. Isto talvez se deve ao efeito dos elementos de liga.

Sabe-se da literatura especializada que os aços que tem maior percentagem de elementos de liga, se caracterizam por apresentar camadas mais finas, e a situação adversa camadas mais densas.

Observa-se nitidamente diferenças na espessura da camada, sendo que na amostra R2-2 se obteve a maior espessura, em função do aumento do volume de difusão.

KARAMIS (1991), obteve resultados similares usando um aço H13.

Os resultados das espessuras de camada branca e de difusão, obtidas neste trabalho são apresentados na tabela 22.

TABELA 22 – Espessuras das camadas brancas e de difusão.

Amostra	T (°C)	t (h)	Camada branca (µm)	Camada difusão (µm)	Camada total (µm)
R1-1	540	3	8,5	81,5	90
R2-1	540	3	8,3	81,5	90
R1-2	500	5	8,5	111,5	120
R2-2	500	5	8,1	111,9	120
R1-3	500	3	4,2	75,8	80
R2-3	500	3	5,5	74,5	80

Figura 55 – Micrografia da amostra R2-2 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 5h. – Aumento: 115X.

Figura 56 – Micrografia da amostra R1-3 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 3h. – Aumento: 115X.

V.1.2.1.3 – Ensaios de desgaste

A determinação da quantidade de desgaste pela perda de massa foi amplamente utilizado para a obtenção destes resultados.

As taxas de desgaste para as amostras R1 e R2 nitretadas em 540°C/3h, 500°C/5h e 500°C/3h são apresentadas na figura 57.

Observa-se que para as 3 condições de tratamento, as amostras R1 apresentaram menores taxas de desgaste em relação a R2. Isto tem uma forte ligação com os valores de dureza obtidos anteriormente, que foram maiores para R1. A dureza da superfície na maior parte das situações é um fator decisivo com respecto a taxa de desgaste, a não ser que ocorra a fragilização desta superfície.

A análise comparativa das diversas condições de tratamentos em relação ao desgaste, mostra que o melhor resultado foi obtido da amostra R1-3 nitretada a 500°C/3h e o pior, o da amostra R2-2 nitretada a 500°C/5h. Estes resultados já eram previsíveis, já que a dureza da amostra R1-3 (1206HV) foi maior que a dureza da amostra R2-2 (894HV), e a espessura da camada branca da amostra R1-3 (4,2µm) é menor que a amostra R2-2 (8,1µm), e provavelmente menos porosa.

KARAMIS (1991), esclarece que as camadas brancas mais espessas incluem alguns poros e são mais frágeis.

Os resultados obtidos na análise de raios-X (figura 65), indicam para a amostra R1-3 dois picos intensos de fase ϵ -Fe_{2,5}N e os outros com menor intensidade na sua grande maioria, correspondentes a mesma fase. Isto indica que o carbono ejetado do material da superfície da amostra, teve a maior influência sobre a formação da camada.

Verificou-se que esta amostra com fase ϵ , apresentou a melhor condição de resistência ao desgaste abrasivo, em relação a amostra R2-2 (DRX figura 66) que apresentou um pico intenso da fase ϵ -Fe_{2,5}N, porém com outras intensidades menores correspondentes a ϵ -Fe₂N, VN, Mo₂N, MoN e ξ -Fe₂N. Provavelmente, a coexistência alternada de estas fases influenciou os

resultados de desgaste em função do aumento de tensões internas na região transicional das fases presentes (fragilidade da camada).

Resultados similares foram obtidos por KARAMIS (1991), onde o aço H13 apresentou mistura de fases ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N e CrN para um tratamento a 550°C durante 4h, onde a camada sofreu lascamento em condições de serviço.

HOFFMANN & MAYR (1992), por sua vez esclarecem que a resistência ao desgaste muda com a distância da superfície.

A resistência ao desgaste é reduzida nas zonas porosas da camada branca por causa da menor resistência a fadiga, reduzida densidade e o efeito de entalhe dos poros. A resistência ao desgaste da camada branca com menos poros é significativamente maior que a camada de difusão.

Figura 57 – Perda de massa em função do número de giros, para as amostras R2 e R1 nitretadas em corrente contínua, com diferentes tempos e temperaturas, onde R1 foi simultaneamente revenida com a nitretação.

V.1.2.2 – Nitretação em corrente pulsada e caracterização da camada nitretada

São apresentados na tabela 23, as temperaturas e tempos de tratamento de nitretação das várias amostras.

TABELA 23 – Parâmetros de nitretação das amostras R1 e R2 em pc.

Amostra	T (°C)	t (h)	Fr (kHz)	CT (μs)	[T _{dp}] _{on} (μs)	[T _{dp}] _{off} (μs)
R1-4	500	3	2	500	375	125
R2-4	500	3	2	500	375	125
R1-5	500	3	6	167	125	42
R2-5	500	3	6	167	125	42
R1-6	500	3	10	100	75	25
R2-6	500	3	10	100	75	25

As amostras foram caracterizadas por ensaios de microdureza, metalografia, ensaios de abrasão, e difração de raios-X (DRX).

V.1.2.2.1 – Dureza Vickers (HV)

Visando-se a praticidade do entendimento dos resultados, se analisaram os comportamentos das amostras em função das condições de tratamentos térmicos antes à nitretação, e variação de repetição de frequência das amostras R1 e R2, como também a avaliação do efeito da mesma frequência para ambas.

As tabelas 24a a 26b mostram os perfis de dureza em função destas variações da repetição de frequências, e a figura 58 apresenta a análise comparativa do estudo em questão.

TABELA 24a – Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-4/nit. por 3h a 500°C em 2kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	12,8	12,6	12,7	161,29	1149
MC3	100	12,6	13,0	12,8	163,84	1132
FC3	100	13,2	13,6	13,4	179,56	1033
NU3	100	16,4	16,4	16,4	268,96	689

TABELA 24b – Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-4/nit. por 3h a 500°C em 2kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	13,2	12,4	12,8	163,84	1132
MC3	100	13,6	13,8	13,7	187,69	988
FC3	100	14,8	15,0	14,9	222,01	835
NU3	100	15,8	16,0	15,9	252,81	733

TABELA 25a – Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-5/nit. por 3h a 500°C em 6kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	12,4	12,0	12,2	148,84	1246
MC3	100	12,6	12,0	12,3	151,29	1225
FC3	100	14,2	13,8	14,0	196,00	946
NU3	100	16,0	16,0	16,0	256,00	724

TABELA 25b – Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-5/nit. por 3h a 500°C em 6kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	12,6	12,8	12,7	161,29	1149
MC3	100	12,8	13,3	13,1	170,30	1089
FC3	100	13,0	14,0	13,5	182,25	1017
NU3	100	16,0	16,4	16,2	262,44	706

TABELA 26a – Microdureza Vickers (HV) da amostra R1-6/nit. por 3h a 500°C em 10kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	11,2	11,8	11,5	132,25	1402
MC3	100	12,8	12,6	12,7	161,29	1149
FC3	100	13,2	13,4	13,3	176,89	1048
NU3	100	16,6	17,0	16,8	282,24	657

TABELA 26b – Microdureza Vickers (HV) da amostra R2-6/nit. por 3h a 500°C em 10kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	12,4	12,2	12,3	151,29	1225
MC3	100	13,6	13,2	13,4	179,56	1033
FC3	100	13,6	13,6	13,6	184,96	1002
NU3	100	15,8	16,4	16,1	259,21	715

Figura 58 – Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R2 e R1, tratadas em corrente pulsada com tempos e temperaturas iguais, variando a repetição da frequência.

Nas tabelas 24a a 26b pode-se confirmar que em todas as condições de tratamento em 3h, as amostras R1 apresentaram melhores resultados que as amostras R2. O duplo revenido das amostras R1 simultâneo a nitretação caracterizou melhor as amostras.

Verificou-se que tanto nas amostras R1 e R2, a camada de difusão foi diminuindo sua dureza em direção ao núcleo; porém esta perda de dureza é menos acentuada que as amostras tratadas em corrente contínua.

Nas tabelas 24a e 24b, constatou-se que a diferença de dureza da camada branca das amostras R1-4 e R2-4 não foi significativa, ao contrário do que aconteceu em corrente contínua. Isto quer dizer que o pulsado retardou o endurecimento por precipitações do revenido simultâneo a nitretação da amostra R1-4, obtendo desta forma valores de dureza quase evidentes com R2-4.

Nesse contexto as amostras nitretadas e 2kHz apresentaram durezas de 1149HV para R1-4 e 1132HV para R2-4, em $CT = 500\mu s$, $[T_{dp}]_{on} = 375\mu s$, e $[T_{dp}]_{off} = 125\mu s$.

Nas tabelas 25a e 25b observa-se que a diferença de dureza da camada branca das amostras R1-5 e R2-5 é mais significativa; porém esta diferença foi mais significativa usando corrente contínua. Neste caso talvez a diminuição do $CT = 167\mu s$, $[T_{dp}]_{on} = 125\mu s$ e $[T_{dp}]_{off} = 42\mu s$ em 6kHz tenha contribuído para que a amostra R1-5 em seu duplo revenido simultâneo a nitretação, tenha tido uma taxa de precipitação mais rápida em função das condições do pulsado. Desta forma a amostra R1-5 e R2-5 apresentavam durezas de 1246HV e 1149HV respectivamente.

Nas tabelas 26a e 26b verificou-se que a diferença de dureza da camada branca das amostras R1-6 e R2-6 foi mais significativa que no caso anterior, e que no caso das amostras usando corrente contínua. Neste contexto já pode-se afirmar que a diminuição do $CT = 100\mu s$, $[T_{dp}]_{on} = 75\mu s$ e $[T_{dp}]_{off} = 25\mu s$ em 10kHz, contribui para que a amostra R1-6 em seu duplo revenido simultâneo a nitretação, tenha sido novamente uma taxa mais rápida de precipitação. Nesse contexto as durezas das camadas brancas foram de 1402HV para R1-6 e 1225HV para R2-6.

Ao fazer uma avaliação das três condições de tratamento em questão, percebe-se que com a diminuição do CT , $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$, a retrodifusão das partículas no plasma aumenta; a trajetória livre média das partículas diminui, e a condensação sobre o substrato é mais rápida e eficaz, oferecendo melhores condições na camada nitretada. Isto quer dizer que aumentando a frequência de repetição do pulso a dureza aumenta; tomando como base o aço em estudo.

A visualização gráfica destes três estudos é apresentada na figura 58; pode-se observar que a melhor condição de tratamento se obteve usando repetição de frequência de 10kHz e o pior usando repetição de frequência de 2kHz.

V.1.2.2.2 – Metalografia

A microestrutura da camada nitretada foi revelada pelo reagente Vilela; sendo que a camada branca não foi visualizada.

Observou-se para todas as condições de tratamento que a espessura da camada total diminuiu a medida que se aumenta a repetição de frequência do pulso, assim como também aumentou a dureza das amostras. Constatou-se também que a espessura total da camada, é maior para as amostras R2 duplamente revenidas antes da nitretação; que as amostras R1 duplamente revenidas simultaneamente com a nitretação. Isto é mostrado na micrografia das figuras 59 e 60.

Desta forma verificou-se que a camada das amostras R1-4 e R2-4 tratadas em 2kHz apresentaram diferenças poucos significativas, 120 μ m para R1-4 e 108 μ m para R2-4, com durezas quase iguais. Isto indica que o segundo revenido simultâneo com a nitretação não foi muito efetivo.

Os resultados obtidos para as amostras R1-5 e R2-5 tratadas em 6kHz, foram significativas tanto em espessura da camada como na dureza. A amostra R1-5 apresentou espessura de camada de 75 μ m e a R2-5, 100 μ m. Isto talvez se deve a que o segundo revenido simultâneo com a nitretação foi efetivo.

Em frequências de 10kHz as espessuras das camadas tanto de R1-6 como de R2-6 diminuíram bastante em relação a condição inicial de tratamento (2kHz); sendo que a espessura de R1-6 (58,3 μ m) é menor que a espessura de R2-6 (75 μ m).

Figura 59 – Micrografia da amostra R2-4 nitretada em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz. – Aumento: 115X.

Figura 60 – Micrografia da amostra R1-6 nitretada em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10kHz. – Aumento: 115X.

V.1.2.2.3 – Ensaios de desgaste

Os resultados dos ensaios de desgaste indicaram que a nitretação por plasma é um tratamento muito efetivo na redução da perda de desgaste abrasivo. Entretanto há uma combinação de propriedades requeridas para otimizar o desgaste. A combinação da dureza superficial e a profundidade da camada são importantes.

O exame da figura 61 nos indica que a melhor condição de desgaste (menor perda de massa) foi apresentada pela amostra R1-6 em 10kHz para 500°C durante 3h, seguido da amostra R1-5 em 6kHz.

A amostra R2-4 em 2kHz para a mesma condição de tratamento, apresentou a maior perda de massa, seguido da amostra R1-4 em 2kHz. Também pode observar-se que para todas as condições de tratamento (2, 6 e 10kHz) as amostras R1 perderam menos massa que as amostras R2, produzindo melhor resistência ao desgaste.

O crescente aumento de dureza em função do aumento da frequência de pulso, não acompanhou necessariamente o aumento de resistência ao desgaste abrasivo, em função da microestrutura das camadas obtidas.

Os resultados obtidos na análise de raios-X (figura 67), indicam para a amostra R1-6 três picos intensos da fase ϵ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$, um pico da fase γ' - Fe_4N , e outros com menor intensidade correspondentes a mesma fase ϵ . Verificou-se que esta amostra apresentou a melhor condição de resistência ao desgaste abrasivo no contexto geral (figura 61).

A amostra R2-4 (DRX figura 68) apresentou um pico intenso da fase ϵ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$, seguido de vários picos da fase γ' - Fe_4N , e outras intensidades menores da mesma fase ϵ .

Provavelmente esta amostra (micrografia da figura 59) por ter uma camada bem mais densa que a amostra R1-6 (micrografia da figura 60), e coexistência alternada das fases ϵ e γ' , pode ter desenvolvido maior microporosidade e maiores tensões internas em função das fases presentes;

consequentemente sujeita a lascamentos, e portanto maiores taxas de desgaste em relação as outras amostras.

Figura 61 – Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em plasma pulsado, em 500°C/3h, com variação da frequência.

V.1.2.3 – Nitretação em corrente contínua versus corrente pulsada

As figuras 62 e 63 apresentam o comportamento geral quanto as propriedades mecânicas das amostras R1 e R2, nitretadas a 500°C durante 3h em corrente contínua e pulsada.

A figura 64 apresenta resultados mais completos, incluindo além destes, as amostras R1 e R2 nitretadas em corrente contínua a 500°C durante 5h e 540°C durante 3h.

Verificou-se na figura 62 que a amostra R1-6 tratada em plasma pulsado com 10kHz, apresentou uma dureza na camada branca (1402HV), significativamente maior que as outras amostras. A amostra R2-3 nitretada em corrente contínua, apresentou o valor de dureza de camada branca (1080HV) mais inferior.

Constatou-se também que as amostras R1 apresentaram melhores resultados que as amostras R2, tanto em corrente contínua quanto em corrente pulsada.

Quanto a taxa de desgaste, foi observado na figura 63 que o melhor desempenho foi obtido com a amostra R1-6, a qual apresentou maior dureza de camada branca na figura 62. Esta camada era constituída da monofase ϵ -Fe_{2,5}N (DRX figura 67), a qual elevou as propriedades de resistência à abrasão.

Em contra partida, a amostra R2-4 (1132HV) nitretada em plasma pulsado com 2kHz, apresentou um resultado bem mais inferior que as outras amostras, quanto ao desgaste abrasivo. Isto pode ter ocorrido, devido a presença predominante da fase ϵ -Fe_{2,5}N, coexistindo alternadamente com as fases γ' - Fe₄N e CrN (DRX figura 68). O aumento das tensões internas no sistema, pode ter provocado fragilização da camada, conseqüente descamação e inferior desempenho quanto ao desgaste.

Os resultados complementares do comportamento geral quanto ao desgaste das amostras R1 e R2, são apresentados na figura 64.

Observa-se no contexto geral, que o melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo, continua sendo o da amostra R1-6 (1402HV), nitretada a 500°C durante 3h e 10kHz; a qual apresentou camada branca monofásica ϵ -Fe_{2,5}N.

A amostra R2-2 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 5h, que apresentou o menor valor de dureza na camada branca (894HV), obteve os resultados mais inferiores em resposta ao desgaste. A distribuição irregular das fases ϵ -Fe_{2,5}N, VN, Mo₂N, MoN e ξ -Fe₂N (DRX figura 66) prejudicou o desempenho quanto à abrasão.

DIN X50 CrVMo 51 - dc/pc

Figura 62 – Perfil de microdureza da camada nitretada das amostras R1 e R2, tratadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3h.

DIN X50 CrVMo 51 - dc/pc

Figura 63 – Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3h.

Figura 64 – Perda de massa em função do número de giros para as amostras R1 e R2, nitretadas em corrente contínua e pulsada em diferentes tempos e temperaturas.

V.1.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As fases presentes na camada nitretada foram encontradas através da difração de raios-X (DRX). Para o melhor entendimento dos resultados os dividiremos em tratamentos em corrente contínua e pulsada, por aço.

V.1.3.1 – AÇO DIN X50 CrVMo 51 (H13)

V.1.3.1.1 – Corrente Contínua

Observou-se nas análises anteriores (figura 57) que os melhores resultados de resistência ao desgaste, para esta condição de tratamento se deram com a amostra R1-3 nitretada a 500°C/3h e que o pior resultado foi o da amostra R2-2 nitretada a 500°C/5h. A resposta deste

comportamento inside em que a amostra R1-3 (figura 56) constituía-se de uma camada branca monofásica de fase ξ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$, a qual tem melhores propriedades de resistência ao desgaste abrasivo. Em contra partida a amostra R2-2 (figura 55) apresentou uma camada branca monofásica constituída de ξ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$; porém coexistindo com outras sub-camadas das fases VN, Mo_2N , MoN e ξ - Fe_2N . Nesta condição a camada deve ter-se fragilizado devido as tensões internas em função das fases presentes.

As figuras 65 e 66 mostram os espectros de raios-X das referentes amostras com as respectivas fases de nitretos.

V.1.3.1.2 – Corrente Pulsada

Verificou-se nas análises anteriores (figura 61) que para esta condição de tratamento os melhores resultados em resposta ao desgaste abrasivo, se deram com as amostras R1-6/10kHz e R1-5/6kHz, nitretadas em 500°C durante 3h. Nestas amostras os resultados de DRX, mostraram que as camadas brancas não reveladas pelo ataque com Vilela, eram constituídas predominantemente da fase ξ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ para R1-6, e fases $\text{Fe } \alpha$, ξ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ para R1-5. Estes resultados comprovam o melhor condicionamento superficial da camada nitretada, já que a fase ξ elevou as propriedades de atrito e resistência ao desgaste abrasivo.

Constatou-se que os piores resultados ocorreram nos ensaios das amostras R2-4/2kHz e R1-4/2kHz para o mesmo tempo e temperatura de tratamento. O comportamento destas amostras em resposta ao desgaste, inside na presença das monofases ξ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ e γ' - Fe_4N coexistindo alternadamente na camada branca das amostras R2-4 e R1-4. Esta condição fragiliza a camada branca, em função da diferença de estruturas das fases presentes, que nesta situação aumentam as tensões internas no sistema. Isto confirma a obtenção dos piores resultados, em função da maior perda de massa das amostras.

No contexto geral da figura 61, a amostra R1-6 com camada branca monofásica ϵ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ e microestrutura da figura 60, confirmou o melhor desempenho quanto ao desgaste. Em contra partida a amostra R2-4 de camadas monofásicas ϵ - $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ e γ' - Fe_4N coexistindo alternadamente (microestrutura da figura 59), confirmou o pior desempenho em relação a taxa de desgaste, em função das fases presentes que aumentaram as tensões internas no sistema.

As figuras 67, 68, 69 e 70 mostram os espectros de raios-X das amostras em questão, com suas respectivas fases de nitretos.

Figura 65 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-3, tratada a 500°C durante 3h, usando corrente contínua.

Figura 66 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R2-2, tratada a 500°C durante 5h, usando corrente contínua.

Figura 67 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-6, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 10kHz.

Figura 68 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R2-4, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 2kHz.

Figura 69 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-4, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 2kHz.

Figura 70 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra R1-5, tratada a 500°C durante 3h com plasma pulsado de 6kHz.

V.2 – AÇO NITRALLOY DIN 34 CrAlNi 7

V.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A caracterização parcial do material foi realizada por análises química quantitativa e ensaio de dureza Rockwell “C” (HRc).

V.2.1.1 – Análises químicas

Os resultados das análises químicas obtidos são apresentados na tabela 27.

TABELA 27 – Composição química do aço NT.

ELEMENTO	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	Al
% peso	0,34	0,36	0,60	0,97	1,72	0,18	0,010	0,95

O teor de Si e Mn situaram-se acima dos valores médios nominais fornecidos pelo fabricante do aço (BOHLER - Si = 0,30% e Mn = 0,50%).

V.2.1.2 – Tratamentos térmicos anteriores à nitretação e durezas decorrentes

Anteriormente à nitretação as amostras foram temperadas em óleo após permanência durante 3 horas na temperatura de 910°C. Após a tempera procedeu - se ao processo de revenido a 500°C durante 2 horas. Os resultados dos ensaios de dureza após tempera e revenido (NT) são apresentados na tabela 28.

TABELA 28 – Dureza HRc das amostras (NT) após temperadas e revenidas.

Medidas Amostra	1	2	3	4	5	$\bar{X}$
1	49	48	49	50	48	48,80
2	50	49	49	48	50	49,20
3	48	50	49	49	49	49,00
4	50	50	49	49	48	49,20
5	49	49	49	50	50	49,40
					$\bar{Y} = 49,12$	

O resultado de dureza situou - se em **49HRc**, o que comprova a efetividade do tratamento térmico, já que o aço na condição de recebimento apresentou dureza de **29HRc**.

V.2.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma foi realizada em regime de corrente contínua ou pulsada, e para o melhor entendimento os resultados foram separados conforme o regime de corrente.

V.2.2.1 – Nitretação em corrente contínua e caracterização da camada nitretada

São apresentados na tabela 29, as temperaturas e tempos de tratamento de nitretação das amostras do aço NT.

TABELA 29 – Parâmetros de nitretação do aço NT em dc.

Amostra	T (°C)	t (h)
NT-1	500	3
NT-2	500	6

As amostras foram caracterizadas por ensaios de microdureza, metalografia, ensaios de abrasão, e difração de raios-X (DRX).

V.2.2.1.1 – Dureza Vickers (HV)

Com o intuito do melhor entendimento dos resultados, são analisados os comportamentos das amostras em função do tempo e temperatura de tratamento. As tabelas 30 e 31 mostram os perfis de dureza em função destes parâmetros, e a figura 46 a visualização comparativa do estudo em questão.

TABELA 30 – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço NT-1 / nit. por 3h a 500°C.

Medidas	f (g)	d ₁ (µm)	d ₂ (µm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (µm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	13,8	14,0	13,9	193,21	960
MC3	100	15,8	16,0	15,9	252,81	733
FC3	100	17,6	17,4	17,5	306,25	605
NU3	100	21,0	21,2	21,1	445,21	416

Onde:

IC3 = Dureza da camada branca

MC3 = Dureza média da camada de difusão

FC3 = Dureza no fim da camada de difusão

NU3 = Dureza do núcleo ou matriz

TABELA 31 – Microdureza Vickers (HV) da amostra do aço NT-2 / nit. por 6h a 500°C.

Medidas	f (g)	d ₁ (µm)	d ₂ (µm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (µm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC6	100	14,0	14,4	14,2	201,64	919
MC6	100	16,4	16,4	16,4	268,96	689
FC6	100	18,0	17,8	17,9	320,41	579
NU6	100	21,0	21,4	21,2	449,44	413

DIN 34 CrAlNi 7 / dc

Figura 71 – Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente contínua com diferentes tempos.

Nos resultados obtidos nas tabelas 30/31 e na figura 71 pode - se observar que as máximas durezas (camada branca) para 3 e 6h a 500°C, são 960HV e 919HV respectivamente.

A amostra nitretada durante 3h apresentou o maior valor de dureza.

Os resultados de dureza para a camada de difusão decrescem em direção ao núcleo.

Verificou - se que a amostra nitretada durante 3h apresentou a maior dureza na camada de difusão.

Observou - se também que a dureza do núcleo do material diminuiu de 498HV para 416HV para a nitretação em 3h, e de 498HV para 413HV na nitretação em 6h. Isto pode ter acontecido devido à continuação do ciclo de revenido simultaneamente à nitretação.

BLAWERT et al. (1998), apresentaram recentemente resultados para o tratamento de nitretação por plasma em 500°C durante 3h, obtendo durezas da ordem de 1000HV.

HUBER - GOMMANN (1991), também estudou o aço em questão, e utilizou nitretação gasosa a 500°C durante 84 horas para a obtenção de resultados similares.

De acordo com O'BRIEN (1991), o perfil de dureza da camada de difusão depende do endurecimento por precipitação, enquanto que a camada branca depende do tipo e espessura da camada de compostos formados na camada de difusão.

KARAMIS (1993), esclarece que as maiores durezas superficiais são obtidas em menores temperaturas de tratamento para o mesmo tempo de duração e que em maiores temperaturas de tratamento são produzidas menores durezas superficiais devido à precipitação de nitretos mais grosseiros dentro da camada.

V.2.2.1.2 – Metalografia

As amostras foram submetidas à preparação metalografica convencional e atacadas com reagente Picral 4% que revelou claramente a camada e também a matriz.

HOFFMANN & MAYR (1992), esclarecem que a taxa de crescimento da camada é controlada pelo volume de difusão em função do tempo e temperatura de nitretação. Portanto a profundidade de nitretação pode ser aumentada pela temperatura ou tempo de processo.

Nos resultados obtidos para o aço Nitralloy, usando temperatura de 500°C e variando - se o tempo de tratamento de 3h para 6h, isto foi confirmado.

Observou - se que a profundidade da camada nitretada para o tratamento de 6h é bem maior que aquela nitretada em 3h. Isto vem a reforçar a teoria do crescimento da camada em função do volume de difusão com o tempo.

Em temperaturas de 500°C durante 3h, a espessura da camada nitretada foi de aproximadamente 140µm e de 210µm para 6h.

A visualização da evolução das respectivas camadas são apresentadas nas fotomicrografias das figuras 72 e 73. Observa-se em ambas fotomicrografias que as amostras apresentam uma camada branca sobre uma densa camada

de precipitados aciculares grosseiros, a qual se constitui na camada de difusão.

BLAWERT et al. (1998), obtiveram resultados similares em termos metalográficos e também fizeram a referente descrição.

Os resultados específicos de espessura das camadas brancas e de difusão obtidas em nosso trabalho, são apresentados na tabela 32.

TABELA 32 – Espessuras das camadas brancas e de difusão.

Amostra	T (°C)	t (h)	Camada branca (μm)	Camada difusão (μm)	Camada total (μm)
NT-1	500	3	12,5	127,5	140
NT-2	500	6	25	185	210

Estes resultados vem a comprovar que tanto a camada branca, quanto a camada de difusão, aumentou sua espessura com o aumento do tempo de processo.

Figura 72 – Micrografia da amostra NT-2 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 6h. – Aumento: 115X.

Figura 73 – Micrografia da amostra NT-1 nitretada em corrente contínua a 500°C durante 3h. – Aumento: 115X.

V.2.2.1.3 – Ensaios de desgaste

O tratamento de nitretação por plasma do aço Nitralloy 34 CrAlNi 7 produziu uma camada de nitretos densa e dura, oferecendo excelente resistência ao desgaste abrasivo e sustentada pela estabilidade de nitrogênio na camada de difusão.

Os resultados dos ensaios de desgaste das amostras nitretadas a 500°C durante 3 e 6h em função da perda de massa com o número de giros, é apresentado na figura 74.

DIN 34 CrAlNi 7 / dc

Figura 74 – Perda de massa em função do número de giros, para as amostras NT-1 e NT-2, nitretadas em corrente contínua a 500°C durante 3 e 6h respectivamente.

Verifica - se que o melhor resultado foi alcançado com o tratamento da amostra NT-2, realizado durante 6h, que obteve espessura da camada branca de 25µm e dureza de 919HV. O tempo de tratamento de 3h da amostra NT-1, que obteve espessura da camada branca de 12,5µm e dureza de 960HV, não foi efetivo na melhora da resistência à abrasão.

Isto comprova que nem sempre a resistência ao desgaste é melhorada pelo aumento da dureza superficial, já que com o tratamento de 6h se obteve menor dureza que em 3h.

A análise de raios-X da amostra NT-2 (figura 82), apresentou um pico muito intenso da fase CrN, e outros de média a menor intensidade, na sua grande maioria da fase ϵ -Fe_{2,5}N. Isto pode ter influenciado o melhor desempenho quanto à abrasão, já que esta camada, apresentou uma distribuição de fases mais regular do que a amostra NT-1 (DRX figura 83), que apresentou um pico muito intenso da mistura de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + CrN), outros de média a menor intensidade na sua maioria da fase ϵ -Fe_{2,5}N, e outros de mistura de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + Mn₄C_{1,06}), (ϵ -Fe_{2,5}N + γ' -Fe₄N). Isto pode ter contribuído para a fragilização da camada, obtendo desempenho inferior quanto ao desgaste abrasivo.

V.2.2.2 – Nitretação em corrente pulsada e caracterização da camada nitretada

São apresentados na tabela 33 as temperaturas, tempos e frequências do tratamento de nitretação das amostras do aço.

TABELA 33 – Parâmetros de nitretação do aço NT em pc.

Amostra	T (°C)	t (h)	Frequência (kHz)	CT (μs)	[T _{dp}] _{on} (μs)	[T _{dp}] _{off} (μs)
NT-3	500	3	2	500	375	125
NT-4	500	3	6	167	125	42
NT-5	500	3	10	100	75	25
NT-6	500	6	2	500	375	125
NT-7	500	6	6	167	125	42
NT-8	500	6	10	100	75	25

V.2.2.2.1 – Dureza Vickers (HV)

Visando-se a melhor compreensão dos resultados, analisaremos o comportamento das amostras em função do tempo, temperatura e frequência de pulso.

As tabelas 34a a 36b mostram os perfis de dureza destes parâmetros, e a figura 75 apresenta uma análise comparativa do estudo em questão.

TABELA 34a – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-3 / nit. por 3h a 500°C em 2kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (µm)	d ₂ (µm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (µm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	13,8	14,0	13,9	193,21	960
MC3	100	14,6	14,9	14,8	217,56	852
FC3	100	15,6	15,4	15,5	240,25	772
NU3	100	21,0	21,6	21,3	453,69	409

TABELA 34b – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-6 / nit. por 6h a 500°C em 2kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (µm)	d ₂ (µm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (µm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC6	100	13,8	14,0	13,9	193,21	960
MC6	100	15,0	14,9	15,0	223,50	830
FC6	100	16,4	16,4	16,4	268,96	689
NU6	100	21,0	21,6	21,3	453,69	409

TABELA 35a – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-4 / nit. por 3h a 500°C em 6kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (µm)	d ₂ (µm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (µm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	13,6	13,6	13,6	184,96	1002
MC3	100	14,2	14,6	14,4	207,36	894
FC3	100	15,4	16,6	16,0	256,00	724
NU3	100	21,0	21,2	21,1	445,21	416

TABELA 35b – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-7 / nit. por 6h a 500°C em 6kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC6	100	14,6	14,2	14,4	207,36	894
MC6	100	14,8	15,2	15,0	225,00	824
FC6	100	17,4	17,6	17,5	306,25	605
NU6	100	21,2	21,0	21,1	445,21	416

TABELA 36a – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-5 / nit. por 3h a 500°C em 10kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC3	100	11,8	12,0	11,9	141,61	1309
MC3	100	14,0	14,2	14,1	198,81	933
FC3	100	16,8	16,8	16,8	282,24	657
NU3	100	19,8	20,0	19,9	396,01	468

TABELA 36b – Microdureza Vickers (HV) da amostra NT-8 / nit. por 6h a 500°C em 10kHz.

Medidas	f (g)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	d = d ₁ +d ₂ /2	d ² (μm ²)	HV = 1,854f/d ² (Kgf/mm ²)
IC6	100	14,8	14,4	14,6	213,16	870
MC6	100	15,2	15,0	15,1	228,01	813
FC6	100	16,4	16,8	16,6	275,56	673
NU6	100	19,8	20,0	19,9	396,01	468

DIN 34 CrAlNi 7 / pc

Figura 75 – Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente pulsada com diferentes tempos e frequências.

Nas tabelas 34a e 34b, verificou-se que não houve diferença de dureza da camada branca (960HV) entre as amostras NT-3 e NT-6, tratadas a 500°C e 2kHz, durante 3 e 6h respectivamente. Isto também aconteceu no tratamento em dc. Portanto o tratamento em corrente pulsada nesta frequência, não foi efetivo; talvez porque 2kHz está mais próximo a corrente contínua.

Nas tabelas 35a a 36b, constatou-se que em todas as condições de tratamento, as amostras NT tratadas em 3h, apresentaram melhores resultados que as amostras tratadas em 6h. O menor tempo de nitretação caracterizou melhor as amostras. Nesse contexto as amostras nitretadas em 6kHz (tab. 35a e 35b) apresentam durezas de 1002HV para NT-4/3h e 894HV para NT-7/6h, em $CT = 167\mu s$, $[T_{dp}]_{on} = 125\mu s$ e $[T_{dp}]_{off} = 42\mu s$. A diferença de dureza da camada branca nos respectivos tratamentos para esta frequência, foi pouco significativa; inclusive com relação as amostras tratadas em dc.

Nas tabelas 36a e 36b, observa-se que a diferença de dureza da camada branca das amostras NT-5 e NT-8 é bastante significativa; inclusive com

relação as amostras em dc. Desta forma, as amostras nitretadas em 10kHz apresentaram durezas de 1309HV para NT-5/3h e 870HV para NT-8/6h, em $CT = 100\mu s$, $[T_{dp}]_{on} = 75\mu s$ e $[T_{dp}]_{off} = 25\mu s$. Portanto, o tratamento em corrente pulsada nesta frequência foi o mais efetivo, levando em consideração a amostra NT-5/3h que obteve o maior valor de dureza da camada branca. Em contra partida a amostra NT-8/6h obteve o menor valor de dureza na referida camada; inclusive menor que aqueles obtidos em dc.

Ao fazer uma avaliação das três condições de tratamento em questão, percebe-se que nos tratamentos em 3h, aumentando a frequência de repetição do pulso a dureza da camada aumentou. Ao contrário do que aconteceu nos tratamentos em 6h, onde aumentando a frequência, a dureza da camada diminuiu.

Portanto, as condições de tratamento em 3h onde o CT , $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$, diminuíram em função do aumento da frequência de repetição do pulso, apresentaram a melhor condição de dureza da camada branca.

A figura 75 ilustra o comportamento das diferentes amostras dos três estudos em questão.

V.2.2.2.2 – Metalografia

A microestrutura do aço utilizado (NT) foi revelada pelo reagente Picral 4%, e consiste de uma camada de difusão, com ou sem camada branca.

Observou-se que a profundidade de nitretação das amostras tratadas em 3h, é menor que aquelas tratadas em 6h, nas mesmas condições de processo: 2, 6 e 10kHz a 500°C. Isto comprova que o crescimento da camada nitretada, é provocado pelo aumento do volume de difusão, em função do tempo de nitretação.

Os resultados das espessuras das camadas brancas e de difusão obtidas das amostras do aço NT, são apresentados na tabela 37.

TABELA 37 – Espessuras das camadas brancas e de difusão.

Amostra	T (°C)	t (h)	Fr (kHz)	Camada branca (μm)	Camada difusão (μm)	Camada total (μm)
NT-3	500	3	2	-	108	108
NT-4	500	3	6	16,6	91,4	108
NT-5	500	3	10	20,8	119,2	140
NT-6	500	6	2	20	180	200
NT-7	500	6	6	28	172	200
NT-8	500	6	10	40	160	200

Verificou-se que para as amostras tratadas em 2kHz, a espessura da camada total é de 108 μm para NT-3/3h e 200 μm para NT-6/6h. A camada branca não foi revelada em NT-3, e em NT-6 a espessura é de aproximadamente 20 μm .

As amostras tratadas em 6kHz, apresentaram espessuras de camada total de 108 μm para NT-4/3h e 200 μm para NT-7/6h, sendo que estes resultados são similares aos obtidos em 2kHz. A espessura da camada branca foi de 16,6 μm para NT-4 e 28 μm para NT-7.

As amostras tratadas em 10kHz , apresentaram espessuras de camada total de 140 μm para NT-5/3h e 200 μm para NT-8/6h. A espessura da camada branca foi de 20,8 μm para NT-5 e 40 μm para NT-8.

A análise comparativa por freqüência de trabalho, indica que a espessura da camada branca era maior para as amostras tratadas em 6h; o que significa que esta camada também cresce com o aumento do tempo de nitretação.

Nos resultados obtidos em 3h para 2, 6 e 10kHz, verificou-se o crescimento da camada branca, a medida que se aumentava a freqüência de repetição de pulso. Nesse contexto, em 2kHz esta camada é aparentemente suprimida; em 6kHz apresentou espessura de 16,6 μm , e em 10kHz espessura de 20,8 μm .

O aspecto microestrutural das camadas nitretadas destas amostras é apresentado na figura 76.

Este comportamento também foi observado nos resultados obtidos em 6h para 2, 6 e 10kHz.

Portanto, os resultados obtidos tanto em 3h como em 6h, indicam que a espessura da camada branca aumenta, a medida que se aumenta a taxa de bombardeamento iônico; ou seja aumentando-se a frequência de pulso, diminui-se os valores de CT, $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$. Quanto menores forem estes valores, maiores são as taxas de bombardeamento iônico. Isto pode ser observado nitidamente na figura 76.

ALVES (1995), obteve resultados similares em termos do crescimento da camada, em função do aumento da taxa de bombardeamento iônico em liga Fe-Cr.

(a) $CT = 500\mu s$, $[T_{db}]_{on} = 375\mu s$, $[T_{db}]_{off} = 125\mu s$

(b) $CT = 167\mu s$, $[T_{db}]_{on} = 125\mu s$, $[T_{db}]_{off} = 42\mu s$

(c) $CT = 100\mu s$, $[T_{db}]_{on} = 75\mu s$, $[T_{db}]_{off} = 25\mu s$

Figura 76 – Micrografia das amostras NT nitretadas em corrente pulsada a 500°C durante 3h. (a) NT-3/2kHz. (b) NT-4/6kHz. (c) NT-5/10kHz. – Aumento: 115X.

V.2.2.2.3 – Ensaio de desgaste

Os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo obtidos neste trabalho, indicam que a nitretação por plasma é um tratamento muito efetivo para redução da taxa de desgaste sobre condições de escorregamento a seco.

A microestrutura e a espessura da camada branca, são os fatores mais importantes na taxa de desgaste sobre as condições dos ensaios realizados no aço NT. Enquanto em outros aços, o aumento de dureza da camada branca fornece menores taxas de desgaste, resultados análogos foram obtidos para o aço em estudo; os quais apresentaram menores valores de dureza nesta camada, e melhor resposta ao desgaste abrasivo. A figura 77 mostra a perda de massa das amostras NT, nitretadas a 500°C durante 3 e 6h em 2, 6 e 10kHz.

Nesse contexto, pode-se fazer a seguinte análise para as amostras NT tratadas em 3h: O desgaste da amostra NT-3/2kHz (960HV) é menor que o da amostra NT-4/6kHz (1002HV/16,6µm), que é menor que NT-5/10kHz (1309HV/20,8µm). Observe-se que o aumento da frequência aumentou a dureza e espessura da camada branca. A figura 76 mostra a evolução desta camada.

Em contra partida as amostras NT tratadas em 6h mostraram o comportamento análogo: O desgaste da amostra NT-8/10kHz (870HV/40µm) é menor que o da amostra NT-7/6kHz (894HV/28µm) que é menor que NT-6/10kHz (960HV/20µm). Observe-se que o aumento da frequência diminuiu a dureza da camada branca e aumentou sua espessura.

No contexto geral, verificou-se que a amostra NT-8 tratada em 6h/10kHz apresentou o melhor resultado (menor perda de massa), apesar de ter produzido a camada mais densa (40µm) e menos dura (870HV). A amostra NT-3 tratada em 3h/2kHz, cuja camada branca não foi revelada, apresentou melhor condição na taxa de desgaste após NT-8; porém muito distante do desempenho obtido pela amostra NT-8.

Constatou-se que as amostras NT-6/2kHz (960HV/20 μ m) e NT-5/10kHz (1309HV/20,8 μ m), tratadas durante 6 e 3h respectivamente, apresentaram os piores resultados em relação ao desgaste; apesar de terem produzido camadas brancas mais finas e mais duras.

Nos resultados obtidos na análise de raios-X (figura 80) da amostra NT-8, verifica-se que os picos mais intensos e outros menores pertencem a fase ϵ -Fe_{2,5}N, apenas um pico pertence a fase γ' -Fe₄N; significando que mais de 95% da camada branca é composta do nitreto ϵ , o qual tem baixo coeficiente de atrito e maior resistência ao desgaste abrasivo. Constatou-se que esta amostra apresentou a melhor resposta ao desgaste, em função da maior percentagem da fase presente.

A amostra NT-6 (DRX figura 81) apresentou dois picos intensos das fases (ϵ -Fe_{2,5}N + MnC_{1,06}), dois picos da fase γ' -Fe₄N e outros de menor intensidade de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + MnH_{0,85}), (ϵ -Fe_{2,5}N + Al₁₉₆O₂₈₈N₄), MnH_{0,85}. Verificou-se que esta amostra apresentou o pior desempenho em relação a taxa de desgaste, provavelmente em função da distribuição irregular da mistura da fase ϵ com carbetos, hidretos e oxinitretos. Isto deve ter fragilizado a camada branca, e conseqüentemente, maiores perdas de massa ocorreram, em função de possíveis lascamentos.

DIN 34 CrAlNi 7 / pc

Figura 77 – Perda de massa em função do número de giros para as amostras NT, nitretadas em plasma pulsado, em 500°C durante 3 e 6h com variação da frequência.

V.2.2.3 – Nitretação em corrente contínua versus corrente pulsada

Os resultados apresentados nas figuras 78 e 79 indicam o comportamento geral das amostras NT, em relação as propriedades mecânicas de dureza e desgaste, em função da nitretação em corrente contínua e corrente pulsada.

Observe-se na figura 78 que a amostra NT-5, tratada a 500°C durante 3h e 10kHz, apresentou uma dureza na camada branca (1309HV), muito superior em relação as outras amostras. Em contra partida a amostra NT-8, tratada a 500°C durante 6h e 10kHz, apresentou o menor valor de dureza (870HV) na camada branca.

Verificou-se também que tanto em corrente contínua quanto na corrente pulsada, o tratamento de nitretação em 3h foi mais efetivo que o de 6h, apresentando maiores valores de dureza.

Quanto ao desgaste abrasivo, pode-se observar na figura 79, que os melhores resultados foram obtidos com as amostras NT-8 nitretadas em plasma pulsado com 10kHz, e NT-2 nitretadas em corrente contínua; ambas a 500°C durante 6h. Embora estas amostras tenham apresentado menores valores de dureza e maiores espessuras na camada branca (NT-8/ 870HV/ 40 μ m e NT-2/ 919HV/ 25 μ m), o desempenho quanto à abrasão foi bem superior em relação as outras amostras. Uma explicação plausível para este comportamento, reside nas fases presentes na camada branca; sendo que a amostra NT-8 era constituída da monofase ϵ -Fe_{2,5}N (DRX figura 80) e NT-2 (DRX figura 82) da monofase CrN, coexistindo com outras sub-camadas de predominância ϵ -Fe_{2,5}N. A homogeneidade das respectivas fases na camada, permitiu superior desempenho em relação a taxa de desgaste.

A amostra NT-6 tratada a 500°C durante 6h e 2kHz, apresentou a condição mais desfavorável em resposta ao desgaste, já que a camada branca era constituída de uma mistura de fases ϵ -Fe_{2,5}N com carbetos, oxinitretos e hidretos (DRX figura 81). A distribuição irregular das fases fragilizou a camada branca e prejudicou o desempenho quanto à abrasão.

No contexto geral, apenas a amostra NT-8 tratada em plasma pulsado com 10kHz, apresentou vantagem em comparação com as amostras nitretadas em corrente contínua.

DIN 34 CrAlNi 7 - dc/pc

Figura 78 – Perfil de microdureza da camada nitretada do aço NT, tratado em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3 e 6h.

DIN 34 CrAlNi 7 - dc/pc

Figura 79 – Perda de massa em função do número de giros para as amostras NT, nitretadas em corrente contínua e pulsada a 500°C durante 3 e 6h.

V.2.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Através da difração de raios-X (DRX) foram encontradas as fases presentes na camada nitretada. Visando o melhor entendimento dos resultados, foram divididos em tratamentos em corrente contínua e pulsada, por aço.

V.2.3.1 – AÇO NITRALLOY DIN 34 CrAlNi 7

V.2.3.1.1 – Corrente Contínua

A análise de raios-X das amostras NT-1 e NT-2, nitretadas a 500°C durante 3 e 6h respectivamente (figuras 73 e 72), mostrou a predominante presença das fases CrN e ϵ -Fe_{2,5}N; as vezes misturadas com outras fases conforme o DRX das figuras 82 e 83.

Examinando a figura 82, verifica-se um pico muito intenso da fase CrN, outros picos de média a menor intensidade, na sua grande maioria de fase ϵ -Fe_{2,5}N, e um ou outro das fases γ' -Fe₄N, ξ -Fe₂N. Isto sugere a existência de uma camada branca monofásica de CrN, coexistindo com outras sub-camadas, constituídas das fases anteriormente descritas. Uma explicação plausível para o aparecimento desta fase de precipitados de CrN, inside em que durante a nitretação, a amostra continuou seu revenido, permitindo que os carbeto de cromo se transformassem em CrN. Esta condição melhorou o desempenho da amostra NT-2, em relação a taxa de desgaste (figura 74), devido a que esta fase apresenta alta dureza, alta estabilidade térmica e alta resistência à abrasão.

Em contra partida, constatou-se através do DRX da figura 83, a presença de um pico muito intenso da mistura de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + CrN), outros picos de menor intensidade da fase ϵ -Fe_{2,5}N, e um ou outro da mistura das fases (ϵ -Fe_{2,5}N + Mn₄C_{1,06}), (ϵ -Fe_{2,5}N + γ' -Fe₄N). Estes resultados confirmam o inferior desempenho da amostra NT-1, em resposta ao desgaste abrasivo

(figura 74); já que a mistura de fases fragilizou a camada branca, provocando possíveis microfissuras e lascamentos, contribuindo pra maior perda de massa.

V.2.3.1.2 – Corrente Pulsada

Comprovou-se através da análise de difração de raios-X, que as amostras NT-8 e NT-6 nitretadas a 500°C durante 6h em 10 e 2kHz respectivamente, eram constituídas predominantemente da fase ϵ -Fe_{2,5}N, as vezes misturadas com outras fases, conforme o DRX das figura 80 e 81. Verificou-se claramente na figura 80, a presença acentuada da monofase ϵ -Fe_{2,5}N nos picos intensos, médios e menores. Esta condição é favorável no desempenho que a camada branca apresenta em resposta ao desgaste abrasivo, já que este nitreto ϵ , tem elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e é passível de oxidação. Este resultado constata o superior desempenho da amostra NT-8, nos ensaios de desgaste apresentados na figura 77.

Resultados análogos foram obtidos na análise do DRX da figura 81, onde observou-se um pico muito intenso da mistura de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + Mn₄C_{1,06}), outros picos de média intensidade deste composto bifásico e das fases γ' -Fe₄N, Mn₄C_{1,06}; e outros de menor intensidade da mistura de fases (ϵ -Fe_{2,5}N + Al₁₉₆O₂₈₈N₄), (ϵ -Fe_{2,5}N + MnH_{0,85}). Esta condição não é favorável em termos de propriedades mecânicas, já que as camadas brancas contem uma mistura heterogênea da fase ϵ -Fe_{2,5}N coexistindo com carbeto, oxinitretos e hidretos; onde existe alta concentração de tensões internas inerentes, na região transicional entre as diferentes estruturas do reticulado, as quais provocam microtrincas, descamação e conseqüentemente maior perda de massa. Esta situação prejudicou o desempenho em relação ao desgaste da amostra NT-6, a qual apresentou na figura 77, o resultado mais inferior no contexto geral dos respectivos ensaios.

Figura 80 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-8, tratada a 500°C durante 6h com plasma pulsado de 10kHz.

Figura 81 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-6, tratada a 500°C durante 6h com plasma pulsado de 2kHz.

Figura 82 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-2, tratada a 500°C durante 6h, usando corrente contínua.

Figura 83 – Difratoograma de raios-X da camada nitretada da amostra NT-1, tratada a 500°C durante 3h, usando corrente contínua.

VI – CONCLUSÕES

Referentes ao equipamento de nitretação por plasma, pode-se concluir:

- O equipamento garantiu resultados reprodutíveis em todos os estágios do processo, permitindo um excelente desempenho durante a nitretação das amostras.

Referentes ao aço X50 CrVMo 51, pode-se concluir:

- As amostras do aço utilizado não apresentaram diferenças de dureza, na condição de 1 revenido (R1) e duplo revenido (R2), antes da nitretação.
- Na nitretação em dc ou pc para as 6 condições de tratamento; constatou-se o revenimento simultâneo à nitretação das amostras R1, as quais apresentaram picos de durezas superiores as amostras R2.
- Nas 3 condições de tratamento usando fonte dc para a nitretação, o pico máximo de dureza da camada branca e a menor espessura, é atingida pela amostra R1-3, em 500°C durante 3h, o que comprova que com menores tempos de nitretação se obtém camadas mais finas e mais duras. Ao igual pode-se afirmar que tanto o crescimento da camada branca, como de difusão, é governado pelo processo difusivo.

- Aumentando-se o tempo de nitretação em fonte dc, a amostra R2-2 tratada a 500°C durante 5h, produziu os resultados mais inferiores de dureza, e aumentou a espessura da camada branca e camada total.
- Com o aumento da temperatura na nitretação dc, as amostras R1-1 e R2-1 tratadas em 540°C durante 3h, não apresentaram diferenças de dureza significativa entre elas; porém houve queda de dureza da camada branca, menos acentuada que a amostra R2-2(500°C/5h); também houve crescimento da camada branca em relação a amostra R1-3(500°C/3h). Isto comprova que o processo de difusão é mais efetivo aumentando o tempo de nitretação.
- Os ensaios de desgaste abrasivo das amostras nitretadas em dc, para as três condições de tratamento, mostraram que as amostras R1 produziram os melhores resultados de resistência ao desgaste, em relação as amostras R2. Isto se deve a que as amostras R1 apresentaram maiores picos de dureza; e conseqüentemente menor perda massa.
- A amostra R1-3 nitretada em 500°C durante 3h, usando fonte dc, produziu os melhores resultados em relação ao desgaste abrasivo realizado para as três condições de tratamento; e a amostra R2-2 tratada em 500°C durante 5h apresentou os resultados mais inferiores. Isto se deve a que a camada branca da amostra R1-3 é constituída predominantemente do nitreto ϵ que é mais resistente ao desgaste, que a camada branca ϵ que coexiste alternadamente com as fases: MoN , Mo_2N , VN , $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ apresentada pela amostra R2-2, que provavelmente se fragilizou devido ao crescimento das tensões internas do sistema.
- A nitretação em plasma pulsado dc melhorou significativamente a dureza tanto das amostras R1 como R2; na frequência de repetição de pulso de

10kHz ($CT = 100\mu s$; $[T_{dp}]_{on} = 75\mu s$; $[T_{dp}]_{off} = 25\mu s$), na mesma condição de tratamento das amostras R1/R2 (500°C-3h), em plasma usando fonte dc ($CT=0\mu s$).

- Com o aumento da frequência de repetição de pulso (2, 6 e 10kHz) e consequente diminuição do CT, $[T_{dp}]_{on}$ e $[T_{dp}]_{off}$, a dureza da camada branca das amostras R1/R2 aumentou significativamente, e a espessura da camada total diminuiu.
- As amostras R1 produziram os melhores resultados de desgaste abrasivo; em relação as amostras R2; sendo que ambas foram nitretadas em plasma pulsado dc. Os maiores picos de dureza da camada branca das amostras R1, foi um fator importante na perda de massa.
- A amostra R1-6 nitretada em 500°C durante 3h e 10kHz, apresentou os melhores resultados em resposta ao desgaste abrasivo no contexto geral das amostras nitretadas em plasma pulsado; e a amostra R2-4 na mesma condição de tratamento, porém com 2kHz, apresentou os resultados mais inferiores. Isto se deve a que a camada branca da amostra R1-6 é constituída em quase 100% do nitreto ϵ que é muito duro, tem baixo coeficiente de atrito e melhor resistência ao desgaste abrasivo. Ao contrário a amostra R2-4 produziu os piores resultados, talvez porque a camada branca monofásica ϵ coexiste com outras sub-camadas de fase γ' e CrN, o qual pode ter contribuído para a fragilização da mesma, em função do aumento das tensões internas na região transicional das fases.

Referentes ao aço DIN 34 CrAlNi 7, pode-se concluir:

- Durezas menores de camada branca apresentaram melhor resposta ao desgaste, tanto em corrente contínua como em pulsada, em função da microestrutura existente.
- O tempo de tratamento de 6h produziu os melhores resultados em resposta ao desgaste, tanto em dc como em pc.
- O comportamento quanto ao desgaste melhorou com o aumento da frequência de pulso, nas amostras nitretadas em 6h.
- As amostras nitretadas em 3h, melhoraram o comportamento quanto ao desgaste, a medida que se diminuiu a frequência de pulso.
- Apenas a amostra NT-8 nitretada em plasma pulsado com 10kHz , apresentou vantagem em comparação com as amostras nitretadas em corrente contínua, na resistência à abrasão das amostras testadas.

Referentes ao aço DIN X50 CrVMo 51 versus Nitralloy DIN 34 CrAlNi 7.

- A nitretação por plasma em corrente contínua e pulsada, conferiu melhores propriedades mecânicas e tribológicas ao aço DIN X50 CrVMo 51, quando comparado com as propriedades obtidas decorrentes do tratamento do aço Nitralloy em questão.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realização de nitretação em plasma pulsado dc, usando baixas frequências de repetição de pulso menores que 1kHz , para verificação do comportamento das espécies ativas na taxa de sputtering sob o substrato catódico.
2. Nitretação em dois estágios, mantendo o mesmo tempo para cada estágio (3h), mesma pressão (6 torr), e variação da temperatura (500°C + 550°C); visando o aumento da espessura da camada branca, e verificação do efeito dos elementos de liga na precipitação de nitretos na mesma.
3. Avaliar o efeito da taxa de resfriamento sob a camada nitretada.
4. Exame da topografia da camada nitretada, após ensaio de desgaste abrasivo; através da análise de MEV, e identificação dos mecanismos de desgaste.
5. Fazer análise de raios-X (DRX) usando difratômetro com radiação CrK α , visando o estudo da espessura total da camada branca, sabendo-se que esta radiação tem uma penetração de $\sim 14\mu\text{m}$ para camadas de carbonitretos de ferro.
6. Verificação da influencia da temperatura, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C, em função da mudança do potencial de nitretação, mistura de 80%N₂ +20%H₂ , mantendo tempo de 3h , pressão de 6 torr e mudar a frequência de pulso.

7. No caso do DIN X50 CrVMo 51 (H13), manter frequência de 10kHz , 500°C, e variar pressão de 2, 4, e 8 torr , para verificar o efeito da mesma sobre as propriedades da camada nitretada.
8. Verificar o efeito do triplo revenido sob as propriedades mecânicas e tribológicas da camada nitretada do aço DIN X50 CrVMo 51 (H13), mantendo temperatura de 500°C, pressão de 6 torr, e variar a frequência de 500Hz, 2kHz, 6kHz e 10kHz.
9. No caso do DIN 34 CrAlNi 7, realizar nitretação mantendo tempo de 3h, pressão de 6 torr, e variar temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C; como também frequências de pulso em cada temperatura; para verificação do efeito do aumento da temperatura e frequências de pulso sob as propriedades da camada nitretada.
10. Manter os parâmetros de nitretação dos aços DIN X50 CrVMo 51 e DIN 34 CrAlNi 7, e mudar o potencial de nitretação, invertendo a mistura gasosa para 80%N₂ + 20%H₂, e avaliar a evolução da camada nitretada.

VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, N.A. (1987). **Ion plating technology – developments and application**. New York, John Wiley. 171p.
- ALVES, J.C. (1995). **Nitretação em plasma pulsado: Equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas**. São Carlos, 176p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, SP.
- ALVES, J.C. & RODRIGUES, J.A. (1991). Nitretação de aços assistida por plasma - variabilidade de uso para as indústrias nacionais. **Metalurgia - ABM**, v. 47, nº 398, p. 354-355.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1990). ASTM G99-90 – Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-On-Disk Apparatus. In: **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia. p.387-391.
- BELL, A.T. (1979). Fundamentals of plasma chemistry. **J. Vac. Sci. Technol.**, 16(2), mar./apr., p. 418-419.
- BELL, A. T.; BLOYCE, A.; LANAGAN, J. (1988). Surface engineering of light metals. **Heat Treatment and Surface Engineering**, New Technology and Practical Applications-Conference proceeding of 6th International Congress on HEAT TREATMENT OF MATERIALS 28-30 september, ASM International, 1988, p. 1-7.
- BERMÚDEZ, C.N.E; CASTELETTI, L.C.; ALVES, J.C. (1996). Nitretação e revenimento simultâneos de aço para trabalho a quente. **Anais do 51º congresso anual da ABM**, Porto Alegre, RS, 05/08/96 à 09/08/96, p. 213-225.
- BERMÚDEZ, C.N.E.; CASTELETTI, L.C.; ALVES, J.C. (1996). Desempenho a abrasão de um aço "Nitr alloy" nitretado ionicamente. **Anais do 12º CBECIMAT**, Águas de Lindoia, SP, 8/12/96 à 11/12/96, p. 554-557.
- BITTENCOURT, J.A. (1986). **Fundamentals of plasma physics**. 1.ed. Oxford - New York - Sydney - Frankfurt; Pergamon press. Cap.1: General properties of plasmas. p. 1-27.

- BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L.; HUNCHEL, U.; STRÄMKE, S.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T.; TENDYS, J. (1998). Surface treatment of nitriding steel 34 CrAlNi 7: a comparison between pulsed plasma nitriding and plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.98, p. 1181-1186.
- BOLEY, F.I. (1964). **Plasmas laboratory and cosmic**. Princeton, N. J., Van Nostrand Company, Inc. Cap.3: Plasmas of laboratory. p. 61-74.
- BOYER, H.E. (1987). **Case hardening of steel**. Ohio, ASM International. Cap.3: Other gaseous case-hardening methods, Cap. 6: Heat treatment considerations.
- CARPENTER, L.G. (1970). **Vacuum Technology-An Introduction**. London, William Clowes and Sons, Limited. Cap. 3: Vacuum Pumps; Cap.5: Materials and the design of apparatus.
- CHAPMAN, B. (1980). **Glow discharge process – sputtering and plasma etching**. New York, John Wiley & Sons. Cap. 2: Gas phase collision process; Cap. 4: DC glow discharge; Cap. 6: Sputtering.
- COBINE, J.D. (1941; 1958). **Gaseous Conductors - Theory and engineering Applications**. New York, Dover Publications, Inc. Cap. 8: Glow Discharges.
- COLLIGNON, P. (1986). Advances in equipment for plasma nitriding and carburizing. In: GUPTON, P.S., ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, p. 115-118.
- CREAL, R. (1983). Microprocessor-based control + ion nitriding = high quality. **Heat treating**, november 26-28, p. 429-431.
- CRUMMENAUER, J. (1995). Introduction to plasma heat treatment. Eltropuls Plasma Heat Treatment. Germany, **ELTRO GmbH**. p. 23-29.
- DENTON, R.O.(1988). Wear enhancement of large automotive stamping dies by ion nitriding. In: **INTERNATIONAL ON HEAT TREATMENTS OF MATERIALS**, 6th, chicago, 28-30 sept., 1988. **Proceedings**. Metals Park, ASM International, p. 361-368.
- DENTON, R.S. (1990). Ion nitriding vs. chrome plating for automotive fender dies. **Heat treating**, august, v.22, n°8, p.20-23.

- DRESSLER, S. (1990). Plasma parameter control for industrial situations: the role of hot wall plasma nitriding furnaces. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING**, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceeding Materials Park, ASM International**, 1989, p.183-193.
- EDENHOFER, B. (1974a). Physical and metallurgical aspects of ionitriding. **Heat treatment of metals**. Part. 1, v.1, p.23-28.
- EDENHOFER, B. (1974b). Physical and metallurgical aspects of ionitriding. **Heat treatment of metals**. Part. 2, v.2, p.59-67.
- EDENHOFER, B. (1976). Production ionitriding. **Metal Progress**, mar., v.109, n°3, p.38-42.
- ENGEL, VON A. (1965). **Ionized gases**. 2 ed. Oxford at the Clarendon press. 316p.
- FAUCHAIS, P.; BOULOS, M.; PFENDER, E. (1987). **Plasma Technology in metallurgical processing**. PA, U.S.A, Iron and Steel Society of AIME, Inc. Cap. 3: Physical and thermodynamic properties of thermal plasmas.
- FRANK-KAMENETSKII, D. A. (1972). **Plasma o quarto estado da matéria**. New York , Plenum press.
- FRANKLIN, R. N. (1976). **Plasma phenomena in gas discharges**. Oxford, Clarendon press. Cap. 2: The positive column. p. 20-37.
- GREENE, J.M. (1994). Introduction to glow discharge plasma processes. **Metal Heat Treating**, july/august., v.1, n°4, p. 23-24.
- GRÜN, R. (1990). Industrial advances for plasma nitriding. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING**, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceeding Material Park, ASM International**, 1989, p. 1157-1163.
- GRÜN, R. & GÜNTHER, H.J. (1991). Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, v.A140, p. 435-441.
- HARUMAN, E.; BELL, T.; SUN, Y. (1992). Compound layer characteristics resulting from plasma nitrocarburizing in atmospheres containing carbon dioxide gas additions. **Surface Engineering**, v.8, n°4, p. 275-282.
- HEBERLING, J. M. (1992). Tool steel tutorial. **Heat Treating**, august, p. 22-32.

- HIRSH, MERIE N. & OSKAN, H. J. (1978). **Gaseous electronics**. New York, Academic press Inc. v.I, Cap. 2: Glow discharges at dc and low frequencies; Cap. 4: Electric arcs and Arc gas heaters.
- HOFFMANN, F. T. & MAYR, P. (1992). Nitriding and Nitrocarburizing. **ASM HANDBOOK**, Friction, Lubrification, and Wear Technology. ASM International, v.18, p. 878-883.
- HOLMAN, J. P. (1986). **Heat Transfer**. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc.
- HOMBECK, F. & BELL, T. (1991). The environmentally harmless plasma thermochemical processes. **Surface Engineering**, v.7, n°1, p. 45-51.
- HUBER-GOMMANN, U.(1991). Gas nitriding: influencing workpiece characteristics. **Heat Treating**, may., p. 24-28.
- HUCHEL, U. & DRESSLER, S. (1994). Pulsed plasma nitriding for the automotive industry production experience; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAT TREATING: EQUIPMENT AND PROCESSES, Schaumburg, Illinois, 1994. **Anais. proceeding Materials Park**, ASM International, 1994, p. 145 - 154.
- HULETT, D. M. & TAYLOR, M. A. (1985). Ion nitriding and Ion Implantation: A comparison. **Metal Progress**, august, v.128, n°3, p. 18-21.
- HUME ROTHERY, W. (1966). **The strutures of alloys of iron**. Oxford, Pergamon press. Cap.VI: Instertitial elements and the Boron, p. 88-108.
- JACK, K. H. (1948). Binary and ternary interstitial alloys I. – the Fe-N system: the structures of Fe₄N and Fe₂N. **Proceedings of Royal Society A**, v.195, p.35-40.
- JACK, K. H. (1952). The iron - nitrogen system: The crystal strutures of ϵ - phase iron nitrides. **Acta Cryst.**, v.5, p. 404 - 411.
- JACK, K. H. (1973). Nitriding. **Heat Treatment**, The Metal Society. Proceedings of Conference, London, 12-13 december 1973, p. 39-50.
- JINDAL, P.C. (1978). Ion nitriding of steels. **J . Vac. Sci. Technol.**, v.15, n°2, p. 313-317.
- JONES, C.K.; MARTIN, S.W.; STURGES, D.J. and HUDIS, M. (1973). Ion nitriding. **Heat treatment**, p.71-77. Apresentado ao The Metals Society Proceedings Conference, London, december, 1973.
- JUZA, R. (1966). **Nitrides of metals of the first transition series**. Advances in Inorganic Chemistry, v.9, p.81-131, H.J. Emeléus.

- KARAMIS, M.B. (1991). An investigation of the properties and wear behaviour of plasma-nitrided hot-working steel (H13). **Wear**, v.150, p. 331-342.
- KARAMIS, M.B. (1992). Some effects of the plasma nitriding process on layer properties. **Thin Solid Films**, v.217, p. 38-47.
- KARAMIS, M.B. (1993). Experimental study of the abrasive wear behaviour of plasma gearing steel. **Wear**, v.161, p.199-206.
- KOVACS, W.L. (1990a). Conventional SCR fired plasma power supplies vs. Pulsed high frequency power supplies; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceedings Materials Park, ASM International**, 1989. p. 211-218.
- KOVACS, W.L. (1990b). Commercial and economic trends in ion nitriding/carburizing; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceeding Materials Park, ASM International**, 1989, p. 5-17.
- KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. (1986). Nitriding of steels - an overview. In: GUPTON, P.S., ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, p. 127-133.
- LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. (1993). Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing. **Surface Engineering**, v.9, n°1, p. 69-76.
- LEYLAND, A.; FANCEY, K. S.; KWON, S. C.; PARK, M. J. & MATTHEWS, A. (1988). **Proceedings 1st Int. Conf. on plasma surface Engineering**, Garmisch-Partenkirchen. p. 269. (In German).
- LISTER, GG. (1994). **Plasma modelling for surface processing**. Great Britain, Pergamon Press Inc., v.45, p. 525-534.
- MICHAEL, B.B. & FLOE, C.F. (1977). Case hardening of steel by nitriding. In: AMERICAM SOCIETY FOR METALS, comp. **Source Book on Nitriding**, Metals Park , Ohio. p. 125-143.
- MICHEL, H.; CZERWIEC, T.; GANTOIS, M.; ABLITZER, D.; RICARD, A. (1995). Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. **Surface and Coating**, v.72, p. 103-111.
- MICROSOFT (R) ENCARTA (R) ENCYCLOPEDIA. **CD-ROM**. (1996). Plasma (Physics). U.S.-CANADA, Microsoft Corporation, Funk & Wagnalls Corporation.

- NAGAKURA, S. (1968). Electronic structure of iron nitrides studied by electron diffraction. I. γ' - Fe₄N. **J. Phys. Society of Japan**, v.25, nº2, august., p. 489 - 498.
- NASSER, E. (1971). **Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics**. New York-London-Sydney-Toronto, John Wiley & Sons, Inc. 456p.
- NELLAND PENNINGTON, J. (1994). Plasma nitriding of extrusion dies: Higher performance/lower costs. **Modern Metals**, sept., p. 34 H, J, L, M.
- O'BRIEN, J.M. (1991). Plasma (ion) nitriding. **Metals Handbook ASM**. v.4, p. 420-424.
- PALACIOS, M.; SALAS, O.; MUÑOS, M.; OSEGUERA, J.; SCHABES RETCHKIMAN, P. (1995). Nitride nanophases in a plasma-assisted surface modified steel. **Surface and Coatings Technology**, nº 76-77, p. 377-381.
- PETITJEAN, L.; RICARD, A. (1984). Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.17, p. 919-929.
- PFENDER, E.; BOULOS, M.; FAUCHAIS, P. (1987). **Plasma technology in metallurgical processing**. PA, U.S.A; Iron and Steel Society of AIME, Inc. Cap. 4: Methods and principles of plasma generation.
- PINEDO, C.E.; VATAVUK, J.; HUCHEL, U.; CRUMMENAUER, J. (1996). Aplicação do processo de nitretação por plasma em aços ferramentas. Porto Alegre, RS. **Anais do 51º congresso anual da ABM**, Porto Alegre, RS, 05/08/96 à 09/08/96, p. 347-363.
- PYE, D. (1994). Ion nitriding of holes and cavities using a combination of variable pressure control and power pulsation techniques; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAT TREATING: EQUIPMENT AND PROCESSES, Schaumburg, Illinois, 1994. **Anais. proceeding Materials Park, ASM International**, 1994, p. 353 - 359.
- RAGHAVAN, V. (1987). **Phase diagrams of ternary iron alloys**, Part 1: The Fe-N (iron - nitrogen) system; p. 143 - 144. Delhi, Indian Institute of Technology and ASM International.
- REMBGES, W.; LÜHR, J. (1990). Plasma (ion) nitriding and plasma (ion) nitrocarburizing Units, Applications and Experiences. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceedings Materials Park, ASM International**, 1989. p. 147-156.

- REMBGES, W. & OPPEL, W. (1993). Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry. **Surface and Coatings Technology**, v.59, p. 129-134.
- REMBGES, W. (1993). Putting plasma nitriding/plasma nitrocarburizing into production. **Heat Treating**, august, p. 20-26.
- RICARD, A. (1989). Discharges in N_2 flowing gas for steel surface nitriding. **Revue Phys. Appl.**, v.24, p. 251-256.
- RUSET, C. (1990). Energy efficiency of plasma thermochemical processing. **Heat Treatment of Metals**, v.2, p. 51-53.
- RUSET, C. (1991). The influence of pressure on temperature uniformity on the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v.3, p.81-84.
- RUSET, C. (1994). Shield method for temperature uniformity in plasma nitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.4, p. 90-92.
- RUSNÁČK, K. & VICEK. (1993). Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N_2 - H_2 abnormal glow discharge for steel surface nitriding. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.26, p. 585-589.
- SANTOS, C.A. (1989). **Nitretação lônica**. Natal, Cooperativa Cultura/UFRN, 1989; 92p.
- SPALVINS, T. (1990).Advances and directions of ion nitriding/carburizing; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. **Anais. Proceeding Materials Park, ASM International**, 1989, p. 1-4.
- STAINES, A. M. & BELL, T. (1979). Plasma nitriding of high alloy steels. **Heat Treatment - Methods and media**. The Institute of Metallurgical Technicians – number IMT/2, Conference papers, july, 1207-79-MT, p. 58-68.
- STAINES,A.M.(1990).Trends in plasma-assisted surface engineering processes. **Heat Treatment of Metals**, v.4, p. 85-92.
- STRÄMKE, S. & DRESSLER, S. (1995). Nitretação por plasma pulsado um tratamento de superfície sem poluição. In: **Seminário Internacional de engenharia de superfície**. Mogi das Cruzes, SP. Anais. Universidade de Mogi das Cruzes, 1995, p. 42-50.
- STUART, R. V. (1983). **Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering**. New York, Academic press Inc. Cap. 4: Sputtering, p. 91-104.

SUN, Y. & BELL, T. (1997a). A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. **Materials Science and Engineering**, v.A224, p. 33-47.

SUN, Y. & BELL, T. (1997b). Computer prediction of threshold nitriding potencial curves. **Heat Treatment of Metals**, v.2, p. 43-49.

VERMA, R. & PODOB, M. (1985). Plasma nitriding: state of the art. **Industrial heating**. sept., p. 14-17.

ZLATANOVIC, M. & TOMCIK, B. (1984). Plasma nitriding in a low power discharge, London, **Heat Treatment**, The Institute of Metals. p. 34.1-34.7.